



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica & Escola de Química  
Programa de Engenharia Ambiental

Marllon da Silva Nogueira

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA  
POLIMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR BIOTRATADO COM VISTAS  
AO REÚSO

RIO DE JANEIRO

2016



UFRJ

Marllon da Silva Nogueira

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA  
POLIMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR BIOTRATADO COM VISTAS  
AO REÚSO

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca, D Sc  
Magali Christe Cammarota, D Sc

Rio de Janeiro - RJ  
Setembro de 2016

**SIBI**



UFRJ

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA  
POLIMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR BIOTRATADO COM  
VISTAS AO REÚSO

Marllon da Silva Nogueira

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Magali Christe Cammarota, D.Sc.

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

---

Presidente, Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc., DPI/EQ/UFRJ

---

Magali Christe Cammarota, D.Sc., DEB/EQ/UFRJ

---

Prof. Carla Reis de Araujo, D.Sc., DPO/EQ/UFRJ

---

Prof. Marcelo Mendes Viana, D.Sc., DPI/EQ/UFRJ

---

Prof. Cristina Aparecida Gomes Nassar, D.Sc., IB/UFRJ

Rio de Janeiro

2016

À minha avó *Iraci in memoriam*, à minha esposa Mariana  
e à minha mãe Angela, que sempre torceram  
pelo meu sucesso.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela orientação divina e por ter permitido este momento na minha vida.

À minha esposa e minha mãe por me apoiarem mesmo diante de toda ausência.

Às minhas orientadoras Magali Christe Cammarota e Fabiana Valéria da Fonseca por todo apoio ao meu trabalho e por sempre me darem forças para continuar, vocês foram imprescindíveis para minha motivação.

Agradeço ao Labtare e ao Laboratório de Tecnologia Ambiental, extensivo aos amigos que me acompanharam e me ajudaram muito no desenvolvimento dos testes de laboratório de Processos Oxidativos Avançados e *E. coli*, em destaque os amigos Leandro, Leonardo, Adriana, Érica, Verônica, Vinicius e Luana.

Agradeço aos meus companheiros de turma que me deram muito apoio e ajudaram muito no meu aprendizado, em destaque o amigo Rodrigo e as amigas Cristiane, Bruna, Paula, Paola e Bianca.

À minha amiga Larissa que me ajudou durante a pesquisa e estruturação do meu trabalho.

À minha companheira de trabalho Deolinda que me apoiou para conseguir os recursos necessários para a pesquisa.

Aos meus chefes Marco Antonio Marinho e William Cruz por terem concedido a disponibilidade necessária para que eu pudesse realizar o curso.

À Secretaria de Saúde e ao Hospital Estadual Alberto Torres por terem me fornecido o efluente hospitalar necessário para a pesquisa.

Muito obrigado a todos vocês que de certa forma me ajudaram a conquistar este título.

## RESUMO

NOGUEIRA, Marllon da Silva. **Avaliação de processos oxidativos avançados para polimento de efluente hospitalar biotratado com vistas ao reúso**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A necessidade reúso de efluentes vem crescendo consideravelmente em consequência de diversos fatores como a escassez de água e o aumento do custo de aquisição da mesma. Uma proposta de reutilização do efluente gerado por hospitais é o uso em torres de resfriamento, como água de Make-up. Assim, este trabalho teve como objetivo a avaliação da aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA) - Fenton, Foto-Fenton e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  - no polimento de efluente hospitalar biotratado, a avaliação da possibilidade de reúso após o POA em torres de resfriamento e o estudo da capacidade de remoção de *Escherichia coli* do efluente. Diferentes condições do processo Fenton e Foto-Fenton foram avaliadas ( $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2] = 1:3, 1:5$  e  $1:10$ ), sendo os melhores resultados obtidos no processo Foto-Fenton com  $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2]$  igual a 1:3 ou 1:5, obtendo-se remoções de 76, 74 e 61% para DQO,  $\text{Abs}_{254}$  e COT, respectivamente. Ademais, amostras do efluente após os sistemas Fenton ( $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2] = 1:10$ ), Foto-Fenton ( $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2] = 1:10$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  apresentaram ausência de bactérias *Escherichia coli*. Tais resultados indicam que este processo pode ser combinado ao biológico existente para obtenção de um efluente de melhor qualidade.

Palavras-Chave: Efluente Hospitalar, Reúso, Torres de Resfriamento, Fenton e Foto-Fenton.

## ABSTRACT

NOGUEIRA, Marllon da Silva. **Avaliação de processos oxidativos avançados para polimento de efluente hospitalar biotratado com vistas ao reúso**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

The motivation of an application of wastewater reuse has increased considerably as a result of several factors such as water scarcity and the cost augment of it. A reuse proposal for effluent generated by hospitals is an employment in cooling towers as make-up water. So, this work aimed to evaluate the application of Advanced Oxidation Process (AOP) - Fenton, Photo-Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV - in biotreated hospital effluent polishing, evaluate the possibility of reuse after POA in cooling towers and studying the ability of removing *Escherichia coli* from effluent. Different conditions of Fenton and Photo-Fenton process were evaluated ([Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1:3, 1:5 and 1:10), and the best results were obtained in the Photo-Fenton process with [Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1:3 or 1:5, reaching 76, 74 and 61% for COD, TOC and Abs<sub>254</sub> removal, respectively. Furthermore, effluent samples after Fenton ([Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1:10), Photo-Fenton ([Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1:10) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV systems showed no bacteria *Escherichia coli*. These results indicated that this process can be combined to the existing biological treatment in order to obtain a better quality effluent.

Keywords: Hospital Effluent, Reuse, Cooling Towers, Fenton and Photo-Fenton.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
1.1	INTRODUÇÃO .....	13
1.2	OBJETIVOS .....	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1	CARACTERÍSTICAS E LEGISLAÇÃO DE EFLUENTES HOSPITALARES .....	16
<b>2.1.1</b>	<b>Geração e características.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Legislação .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Reúso em Torres de Resfriamento .....</b>	<b>23</b>
2.2	PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES HOSPITALARES.....	23
<b>2.2.1</b>	<b>Tratamento preliminar.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Tratamento primário.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Tratamento secundário .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Tratamento terciário (desinfecção por cloração).....</b>	<b>28</b>
2.3	TECNOLOGIAS AVANÇADAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES HOSPITALARES.....	29
<b>2.3.1</b>	<b>Processo de Separação por Membranas .....</b>	<b>29</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Adsorção em Carvão Ativado .....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Processos Oxidativos Avançados .....</b>	<b>32</b>
2.4	SELEÇÃO DE TRABALHOS PARA TRATAMENTO DE EH .....	42
2.5	ESTUDO DE CASO: ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR DO HOSPITAL ALBERTO TORRES .....	50
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1	COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE HOSPITALAR BIOTRATADO	55
<b>3.1.1</b>	<b>Parâmetros físico-químicos .....</b>	<b>56</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Testes de <i>E. coli</i> .....</b>	<b>56</b>

3.2	ESTUDO PRELIMINAR DA POSSIBILIDADE DE REUSO DO EH BIOTRATADO EM TORRES DE RESFRIAMENTO .....	57
3.3	TRATAMENTOS TERCÍARIOS .....	58
3.3.1	Oxidação por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	59
3.3.2	Fenton .....	59
3.3.3	Foto-Fenton .....	61
3.3.4	Estudos cinéticos .....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
4.1	COMPARAÇÃO DAS VAZÕES DO EFUENTE GERADO E DA ÁGUA PARA TORRE DE RESFRIAMENTO .....	62
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO EH BIOTRATADO .....	63
4.3	AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DOS POA .....	64
4.4	EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO .....	70
4.5	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO VISANDO REÚSO .....	71
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	74
6	REFERÊNCIAS .....	75

## TABELAS

Tabela 1. Compostos presentes em EH e suas características (adaptado de KUMMERER, AL-AHMAD e MERSCH-SUNDERMANN, 2000; PRADO, 2007) .....	18
Tabela 2. Principais parâmetros de composição de EH produzidos em diversos países (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015).....	20
Tabela 3. Comparação do Potencial de Oxidação ( $E^0$ ) de diversos agentes oxidantes (METCALF e EDDY, 2003).....	32
Tabela 4. Breve descrição dos POA mais empregados na literatura (KOMMINENI et al., 2000; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015).....	35
Tabela 5. Trabalhos disponíveis na literatura que abordam o tratamento de efluentes hospitalares .....	43
Tabela 6. Parâmetros físico-químicos do efluente na entrada e na saída da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres.....	54
Tabela 7. Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados para caracterização do efluente e análise dos processos empregados.....	56
Tabela 8. Relação $Fe^{2+} : H_2O_2$ , bem como de concentração de $Fe^{2+}$ , $H_2O_2$ e $FeSO_4.7H_2O$ em cada ensaio.....	60
Tabela 9. Resultados obtidos a partir do balanço de massa das vazões da água de evaporação (E), água de arraste (R), água da purga da torre (R) e água da alimentação da torre, bem como a vazão média de efluente gerado na ETEH.....	62
Tabela 10. Caracterização físico-química (DQO, CT, COT, CI e $Abs_{254}$ ) do EH biotratado ..	63
Tabela 11. Concentração de $Fe^{2+}$ , Ferro Total, alcalinidade e condutividade e E. coli no efluente antes e após os processos de tratamento avançado selecionados .....	72

## FIGURAS

Figura 1. Fluxograma das etapas de tratamento convencionais para EH. ....	24
Figura 2. Principais características das técnicas de separação por membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz. ....	29
Figura 3. Eficiência de remoção de alguns fármacos pelo emprego de CAP (8, 20, 23, 43, 150 e 450 mg/L) e CAG .....	31
Figura 4. Diagrama de blocos do processo de tratamento empregado pela ETEH do Hospital Alberto Torres .....	50
Figura 5. Fotografia adquirida por satélite, da região que compreende o Hospital Estadual Alberto Torres (amarelo), a ETEH (vermelho) e o corpo receptor do efluente (situado na área verde que representa a mata ciliar do rio) tratado pela ETEH.....	51
Figura 6. Fotografia da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres .....	51
Figura 7. Fotografia de uma das quatro caixas de gradeamento da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres .....	52
Figura 8. Fotografia da região onde está localizado, subsolo, o UASB da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres.....	52
Figura 9. Fotografia do Biodrum da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres .....	53
Figura 10. Sistema de ar condicionado do Hospital Estadual Alberto Torres.....	54
Figura 11. Reator experimental utilizados nas reações com radiação UV .....	58
Figura 12. Montagem Experimental do Processo Fenton (SILVA et al., 2006) .....	60
Figura 13. DQO do efluente biotratado e após os POA (1 h de reação) Fenton 1:3, Fenton 1:5, Fenton 1:10, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/UV, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], Foto-Fenton 1:3, Foto-Fenton 1:5, Foto-Fenton 1:10 .....	64
Figura 14. Abs <sub>254</sub> do efluente biotratado e após os POA (1 h de reação) Fenton 1:3, Fenton 1:5, Fenton 1:10, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/UV, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], Foto-Fenton 1:3, Foto-Fenton 1:5, Foto-Fenton 1:10 .....	66
Figura 15. COT, CI e CT no efluente biotratado e após os POA (1 h de reação) UV, Fenton 1:3, Fenton 1:5, Fenton 1:10, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/UV, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], Foto-Fenton 1:5, Foto-Fenton 1:10.....	67
Figura 16. DQO e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual a partir da variação do pH (4; 7,6 e 9) em 1h de exposição à luz UV. ....	69
Figura 17. DQO e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual após o processo de UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH igual a 7,6 e 1 hora de exposição à luz UV.....	70

Figura 18. Decaimento da DQO com efluentes submetidos a diferentes tratamentos: Fenton 1:5, Fenton 1:10, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/UV, Foto-Fenton 1:10.....	71
Figura 19. Fotografia do teste indicador de presença ou ausência de Coliformes Totais (A) e <i>E. coli</i> (B) da amostra de EH biotratado.....	73
Figura 20. Fotografia do teste indicador de presença ou ausência de <i>E. coli</i> das amostras de Fenton (A) e Foto-Fenton (B), ambos [Fe <sup>2+</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1:10.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>(•OH)</b>	Radical Hidroxila
<b>ANVISA</b>	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
<b>CA</b>	Carvão Ativado
<b>CAG</b>	Carvão Ativado Granular
<b>CAGG</b>	Central de Água Gelada
<b>CAP</b>	Carvão Ativado em Pó
<b>CI</b>	Carbono Inorgânico
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total
<b>CT</b>	Carbono Total
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>EAS</b>	Estabelecimentos Assistenciais de Saúde
<b>EH</b>	Efluente Hospitalar
<b>ETEH</b>	Estação de Tratamento de Efluente Hospitalar
<b>H2O2</b>	Peróxido de Hidrogênio
<b>HEAT</b>	Hospital Estadual Alberto Torres
<b>LA</b>	Lodos Ativados
<b>MBAS</b>	Substancias Ativas ao Azul de Metileno
<b>MBBR</b>	Reatores Biológicos (Moving Bed Biological Reactor)
<b>MBR</b>	Bioreatores com Membranas ( Membrane Bio Reactor)
<b>MF</b>	Membrana de Microfiltração
<b>MMA</b>	Ministério do Meio Ambiente
<b>NF</b>	Membrabna de Nanofiltração
<b>O&amp;G</b>	Óleos e Graxas
<b>OI</b>	Osmose Inversa
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>POA</b>	Processo Oxidativo Avançado
<b>PSM</b>	Processo de Separação por Membranas
<b>RDC</b>	Resolução de Diretoria Colegiada
<b>RNFT</b>	Resíduos Sólidos Não Filtráveis Totais

<b>SS</b>	Sólidos Sedimentáveis
<b>SST</b>	Sólidos Suspensos Totais
<b>SSV</b>	Sólidos Suspensos Voláteis
<b>UASB</b>	Reator Anaeróbico com Fluxo Ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
<b>UF</b>	Membrana de Ultrafiltração
<b>UV</b>	Ultravioleta

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 INTRODUÇÃO

A crescente urbanização, o aumento do rigor de legislações ambientais e a intensificação da gestão de saúde pública, juntamente à dificuldade de abastecimento de água potável nos grandes centros urbanos estão forçando grandes e pequenas empresas a administrarem melhor os efluentes gerados por suas atividades com a prática do reúso (USEPA, 2012). Deve-se destacar, também, que o reúso de efluentes no processo não é conduzido somente pelas questões listadas anteriormente, mas também há objetivos específicos como a diminuição de gastos, principalmente pela aquisição de matéria-prima, no caso, a água.

Um caso específico de possibilidade de reúso são os efluentes gerados por hospitais em sistemas de refrigeração de ar. A água de make-up, como é chamada a água de alimentação destas torres, é utilizada para compensar a perda do que foi evaporado (MANCUSO e MANFREDINI, 2001).

Contudo, devido as suas características, o reúso de efluentes hospitalares deve ser visto com atenção, pois estes geralmente requerem um tratamento avançado após o convencional. No caso de reaproveitamento do efluente como águas para *make-up* de torres de resfriamento, alguns cuidados específicos devem ser respeitados para se evitar danos ao sistema, causados por incrustações, corrosão e desenvolvimento microbiológico (MANCUSO e MANFREDINI, 2007).

Os efluentes hospitalares são caracterizados por apresentarem sólidos suspensos, matéria orgânica biodegradável, nutrientes, compostos orgânicos refratários, poluentes prioritários, metais pesados, compostos inorgânicos dissolvidos, microrganismos patogênicos, hormônios, antibióticos e desinfetantes. Também podem ser encontrados metais pesados que não são facilmente degradados e são altamente tóxicos em alguns estados oxidativos. Dentre as bactérias, a mais comum em efluentes hospitalares é a *Escherichia coli* (*E. coli*, enteropatogênica) (PRADO et al., 2007).

Assim, para o reúso de efluentes hospitalares em torres de resfriamento é necessário a aplicação de tratamento avançado para remoção de poluentes não degradados pelo processo biológico convencional. Dentre as tecnologias avançadas destacam-se os Processos

Oxidativos Avançados (POA), que visam à geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), espécie altamente reativa, capaz de degradar as mais complexas moléculas orgânicas.

As reações de Fenton, Foto-Fenton e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  são destacadas por alguns autores como potenciais POA a serem empregados no tratamento de efluentes hospitalares como pré ou pós-tratamento ao sistema secundário (KAJITVICHYANUKUL e SUNTRONVIPART, 2006; BERTO, 2006; BERTO et al., 2009; KÖHLER et al., 2012).

Berto et al. (2009) e Diniz (2015) concluíram que a empregabilidade do processo Fenton em efluentes hospitalares é bastante viável, pois apresentou remoções de 100% para os coliformes totais, bem como a ausência da toxicidade após o tratamento, respectivamente.

Kajitvichyanukul e Suntronvipart (2006) destacaram a possibilidade do aumento da biodegradabilidade pelo emprego de Foto-Fenton em efluente hospitalar bruto. Diniz (2015) comparou os dois processos, Fenton e Foto-Fenton, para tratamento de EH. Os melhores resultados de remoção de compostos orgânicos foram obtidos com o emprego do Foto-Fenton, porém este apresentou toxicidade.

Köhler et al. (2012) analisaram o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em efluente hospitalar biotratado. Os autores reportaram remoções de até 94% dos fármacos estudados e reforçaram, também, que a aplicação de lâmpadas de média pressão, são mais atrativas economicamente, pois os custos de manutenção e investimentos foram menores.

A reação de Fenton é regida pela produção de radicais ( $\cdot\text{OH}$ ) através da reação de  $\text{Fe}^{+2}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , oxidando o  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ . Neste caso, o ferro atua como catalisador da reação, necessitando de pouco emprego de energia, mas com a necessidade de manutenção do pH igual a 2,5.

A combinação do processo de Fenton com o emprego de radiação UV é chamada de Foto-Fenton, promovendo  $\cdot\text{OH}$  extras pela fotorredução do  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ . É uma reação mais rápida que a de Fenton, com menor necessidade de adição de ferro e menor geração de lodo. Contudo, o ajuste do pH para a faixa ácida ( $< 3,5$ ) também deve ser mantida, para não favorecer a precipitação do ferro (KOMMINENI et al., 2000; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015).

Outro POA de destaque, o  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , atua como um processo desinfetante de efluentes. Contudo dos três processos destacados, é sensível a um maior número de interferentes (turbidez e orgânicos de elevada massa molar) (KOMMINENI et al., 2000; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015).

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi a avaliação da eficiência do POA no polimento de efluente hospitalar biotratado, visando ao reúso deste efluente em torres de refrigeração de ar. Para tal, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Reduzir a concentração de matéria orgânica solúvel de efluente hospitalar biotratado;
- Avaliar a possibilidade de reúso do efluente tratado como água de *make-up* da torre de resfriamento do Sistema de Ar Condicionado Central tipo Chiller do hospital gerador do efluente, e
- Promover a desinfecção, pela análise da presença de *E. coli*, do efluente proveniente do tratamento secundário de uma Estação de Tratamento de Efluentes Hospitalares (ETEH).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARACTERÍSTICAS E LEGISLAÇÃO DE EFLUENTES HOSPITALARES

#### 2.1.1 Geração e características

Os Efluentes Hospitalares (EH) são definidos como sendo qualquer água que tenha sido afetada em sua qualidade durante a provisão de serviços hospitalares (CHARTIER et al., 2013). De acordo com Carraro et al. (2016), a produção do EH final ocorre a partir de diversas atividades dentro do complexo de saúde, podendo ser citadas atividades médicas (operações, emergência e primeiros socorros, laboratórios, diagnósticos, radiologia, etc.) e não médicas (banheiros, cozinhas, lavanderias, etc.). Nesse sentido, a composição do EH final vai depender da contribuição dos seguintes setores (CHARTIER et al., 2013):

- Áreas médicas: urina dos pacientes, que pode conter elevadas quantidades de antibióticos, citotoxinas e contrastes de raio-X;
- Cozinhas: resíduos de alimentos processados e elevadas concentrações de desinfetantes e detergentes;
- Lavanderias: apresentam temperatura mais elevada, pH alcalino, elevadas taxas de fosfatos e detergentes;
- Centro de tratamento intensivo (CTI): elevadas concentrações de desinfetantes (glutaraldeídos), detergentes e fármacos. Fluidos corporais e líquidos de contêineres de sucção;
- Laboratórios: compostos químicos halogenados, solventes orgânicos, corantes, formaldeídos e xilenos. Contribuem, também, pela presença de sangue nos EH;
- Radiologia: liberação de contrastes de raio-X;
- Hemodiálise: elevadas concentrações de desinfetantes para limpeza dos filtros;
- Departamentos dentários: presença de mercúrio; e
- Departamento de produtos estéreis: maior consumidor de desinfetantes, elevadas temperaturas.

Os efluentes específicos contêm componentes como desinfetantes, detergentes, fezes contagiosas de pacientes, líquidos biológicos, drogas, materiais radioativos e diferentes compostos químicos (ácidos, alcalinos, solventes, benzeno, hidrocarbonetos, corantes, etc.), o que os caracterizam como potenciais carreadores de substâncias perigosas, com atividade genotóxica e citotóxica (CARRARO et al., 2016).

Os EH também podem apresentar Sólidos Suspensos Totais (SST), matéria orgânica biodegradável, nutrientes, compostos orgânicos refratários, poluentes prioritários, metais pesados, compostos inorgânicos dissolvidos, microrganismos patogênicos, hormônios e antibióticos, conforme exposto na Tabela 1 (KUMMERER, AL-AHMAD e MERSCH-SUNDERMANN, 2000; PRADO, 2007).

**Tabela 1. Compostos presentes em EH e suas características (adaptado de KUMMERER, AL-AHMAD e MERSCH-SUNDERMANN, 2000; PRADO, 2007)**

<b>Compostos</b>	<b>Efeitos no Meio Ambiente</b>
Sólidos em Suspensão	Formação de bancos de lodos e condições anaeróbias nos leitos de mananciais de água.
Matéria orgânica biodegradável (proteínas, carboidratos e lipídeos)	Sua estabilização consome o oxigênio dissolvido na água, podendo levar o manancial a atingir condições sépticas.
Nutrientes	Descargas de nitrogênio e fósforo em ambientes aquáticos favorecem o crescimento acelerado de algas e cianobactérias (eutrofização).
Compostos orgânicos refratários (fenóis e surfactantes)	Compostos que resistem aos métodos convencionais de tratamento de esgotos, apresentam efeito tóxico e acumulam no ambiente.
Poluentes prioritários	Compostos orgânicos e inorgânicos de toxicidade aguda, suspeitos ou comprovadamente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos.
Compostos clorados, contraste de raios-x contendo iodeto orgânico	Contribuem para absorvância de compostos orgânicos halogenados, que frequentemente são recalcitrantes e se difundem no meio aquático e/ou entram na cadeia alimentar.
Metais pesados	Mercúrio presente em desinfetantes (ingredientes ativos, ex: Mercurochrom®, Nitromersol), agentes citostáticos contendo platina ou meios de contraste de ressonância magnética contendo gadolínio: não são facilmente degradados e são altamente tóxicos em alguns estados oxidativos.
Compostos inorgânicos dissolvidos	O uso da água nas cidades aumenta o conteúdo de sais que se encontram originalmente dissolvidos na fonte.
Microrganismos patogênicos	Transmissores de doenças infecciosas: bactérias, helmintos, protozoários e vírus.
Hormônios	Desreguladores endócrinos.
Antibióticos e desinfetantes	Medicamentos utilizados para combater bactérias excretadas por pacientes ou expurgadas. Possuem toxicidade bacteriana e potencial para desenvolvimento de organismos resistentes.

Alguns grupos de bactérias presentes nos EH são: *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* enteropatogênica, *Salmonella spp*, *Shigella spp.*, *Vibrio cholerae*, *Yersinia spp.*, *Pseudomonas aeruginosa* e a *Klebsiella pneumoniae* (PRADO, 2007). Entre os helmintos estão: *Ascaris lumbricoides*, *Hymenolepis nana*, *Necator americanos*, *Strongyloides stercoralis*, *Taenia saginata*, *Taenia sollium*, *Trichuris trichiura* (PRADO, 2007). No grupo dos protozoários encontram-se: *Balantidium coli*, *Entamoeba histolytica*, *Cryptosporidium*, *Giardia intestinalis* (PRADO, 2007). Em relação aos patogênicos virais podem ser citados: *Rotavírus Humano*, *Adenovírus humanos*, *Norovírus*, *Astrovírus humanos*, *Parvovírus humanos*, *Coronavírus humanos*, *Torovírus humanos*, *Vírus da hepatite A*, *Vírus da hepatite E*, *Poliovírus*, *Coxsackievírus*, *Echovírus* (PRADO, 2007).

As características dos EH podem variar conforme o tamanho do hospital, a quantidade de leitos hospitalares, o número de pacientes e não-pacientes, o número e tipo de enfermarias e serviços prestados, o país em que o hospital está localizado e a sazonalidade (CARRARO et al., 2016). Nesse sentido, são citadas elevadas variações nos níveis dos parâmetros físico-químicos dos EH gerados em diferentes hospitais e países, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2. Principais parâmetros de composição de EH produzidos em diversos países (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015)**

<b>Parâmetro</b>	<b>Concentrações</b>
Condutividade, $\mu\text{S/cm}$	300 – 1.000
<b>pH</b>	6 – 9
Potencial redox, Mv	850 – 950
Óleos e Graxas, mg/L	50 – 210
Cloretos, mg/L	80 – 400
Nitrogênio total, mg N/L	60 – 98
$\text{NH}_4^+$ , mg $\text{NH}_4^+$ /L	10 – 68
Nitrito, mg $\text{NO}_2^-$ /L	0,1 – 0,58
Nitrato, mg $\text{NO}_3^-$ /L	1 – 2
Fosfato, mg P- $\text{PO}_4$ /L	6 – 19
SST, mg/L	120 – 400
DQO total, mg/L	1.350 – 2.480
DQO solúvel, mg/L	380 – 700
COT, mg/L	31 – 180
DBO <sub>5</sub> /DQO, (índice de biodegradabilidade)	0,3 – 0,4
Microrganismos, NMP/100mL	
<i>E. coli</i>	$10^3 - 10^6$
Enterococci	$10^3 - 10^6$
Coliformes fecais	$10^3 - 10^4$
Coliformes totais	$10^5 - 10^7$

Sólidos Suspensos Totais (SST); Demanda Química de Oxigênio (DQO); Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO); Carbono Orgânico Total (COT)

Dentre os parâmetros disponíveis na Tabela 2, pode-se destacar a elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO), que impacta diretamente no índice de biodegradabilidade (DBO<sub>5</sub>/DQO), caracterizando os EH como recalcitrantes em sua maioria. Pode-se considerar, também, a elevada concentração de *E. coli*, coliformes fecais e totais, que segundo Carraro et al. (2016), apresentam concentrações menores que o esgoto sanitário ( $10^4 - 10^{12}$  NMP/100mL) devido a diluição dessa corrente no EH final.

### 2.1.2 Legislação

Recentemente os EH têm sido objeto de estudo em diversos países. Isso se deve principalmente a fatores, outrora irrelevantes, mas que passaram a ser considerados como potenciais riscos à saúde de humanos e animais, assim como ao ambiente. Nesse sentido, podem ser destacados: a busca pelo aprofundamento no conhecimento das características físico-químicas dos efluentes hospitalares, que mudam conforme o avanço na produção de novos medicamentos; o risco de liberação de microrganismos patogênicos para ambientes que não os hospitalares; o crescimento de bactérias resistentes a antibióticos; a grande diferença nas características entre efluentes hospitalares e urbanos, aumentando a dificuldade de se atingir elevados padrões de tratabilidade dos sistemas já empregados nas ETE, dentre outros. (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015).

Apesar do elevado número de publicações científicas na literatura internacional, legislações específicas a respeito dos parâmetros de lançamento EH ainda são precárias em muitos países. Segundo Carraro et al. (2016), há somente um guia sobre disposição e parâmetros de lançamento de EH, o qual foi publicado pela Organização Mundial da Saúde (OMS – “World Health Organization, WHO). Neste documento, são descritos métodos de tratamento e disposição para este efluente (CHARTIER et al., 2013).

Até recentemente não havia, no Brasil, uma preocupação efetiva com relação ao gerenciamento e descarte adequado dos resíduos gerados pelos estabelecimentos de assistência à saúde, bem como para as águas residuárias provenientes destes locais. Com o aumento da carga poluidora nos corpos hídricos e devido às condições bastante favoráveis no país à propagação de doenças veiculadas pela água, cada vez mais vem sendo dada ênfase para a necessidade do controle ambiental nestes locais. Pesquisas estão sendo direcionadas para a avaliação das características destes efluentes e dos impactos reais que o descarte inadequado, ou o não tratamento dos mesmos, poderiam gerar no ecossistema aquático (PRADO, 2007).

A fim de normatizar o descarte de efluentes provenientes dos serviços de saúde, o Ministério do Meio Ambiente (MMA), através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), publicou o seguinte texto: “Os efluentes líquidos provenientes dos estabelecimentos prestadores de serviços de saúde, para serem lançados na rede pública de esgoto ou em corpo receptor, devem atender às diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento competentes” (CONAMA, 2005).

Concomitantemente, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) elaborou uma resolução que **descreve** os seguintes itens (ANVISA, 2004):

- “Resíduos no estado líquido podem ser lançados na rede coletora de esgoto ou em corpo receptor, desde que atendam as diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento competentes.”;
- “Os resíduos líquidos provenientes de esgotos e de águas servidas de estabelecimento de saúde devem ser tratados antes do lançamento no corpo receptor e na rede coletora de esgoto, sempre que não houver sistema de tratamento de esgoto coletivo atendendo a área onde está localizado o serviço, conforme definido na RDC ANVISA n.º. 50/2002”.

Já a RDC ANVISA n.º. 50/2002 (ANVISA, 2002) direciona o modelo que deve ser respeitado para elaboração de projeto e execução de um Estabelecimento Assistencial de Saúde (EAS) e especifica que “caso a região onde o EAS estiver localizado tenha rede pública de coleta e tratamento de esgoto, todo esgoto resultante pode ser lançado na rede sem qualquer tratamento” e “não havendo rede de coleta e tratamento, todo esgoto terá que receber tratamento antes de ser lançado em rios e lagos (se for o caso)”.

Da mesma maneira, a Lei Ordinária 2.661 de 27 de Dezembro de 1996 do Estado do Rio de Janeiro, estipula um artigo (Art. 8º) bem parecido ao disposto acima: “Os efluentes de hospitais, laboratórios, clínicas e estabelecimentos similares, em áreas que não disponham de sistema público de tratamento, deverão receber tratamento especial na origem, que impossibilite a contaminação dos corpos receptores por organismos patogênicos”.

A Resolução 430 do CONAMA (CONAMA, 2011) estabelece as condições e os padrões de lançamento dos efluentes de qualquer fonte poluidora no corpo hídrico receptor. Os efluentes oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às exigências estabelecidas na Seção III dessa Resolução, desde que atendidas as normas sanitárias específicas vigentes, podendo: ser lançados em rede coletora de esgotos sanitários conectada a estação de tratamento, atendendo às normas e diretrizes da operadora do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitários; e lançados diretamente após tratamento especial.

Em relação a toxicidade, a Resolução 357 do CONAMA estabelece no artigo 18 os cuidados para que haja efeitos tóxicos aos organismos aquáticos: o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

### 2.1.3 Reúso em Torres de Resfriamento

Com o aumento da consciência ambiental em todo o mundo, um dos fatores mais preocupantes é o consumo de água. Tendo em vista que os aquíferos, mananciais e águas subterrâneas apresentam vazões reduzidas devido ao aquecimento global e à contaminação, devem-se aplicar algumas medidas para que o desperdício seja diminuído e a água seja reaproveitada com maior eficiência, elaborando assim um modelo de reúso, conforme a necessidade e a demanda de energia gerada no Hospital.

Pode-se citar como exemplo os sistemas de refrigeração de ar que geralmente são utilizados em hospitais, principalmente nos de grande porte (MANCUSO e MANFREDINI, 2001). A água de make-up, como é chamada a água de alimentação destas torres, é utilizada para compensar a perda do que foi evaporado (MANCUSO e MANFREDINI, 2001). Essa compensação precisa ser feita com água de elevado nível de qualidade, para evitar alterações no equilíbrio obtido no sistema, bem como incrustações e corrosão (MANCUSO e MANFREDINI, 2001).

De acordo com Rubio-Castro et al. (2013) o uso da água como meio de transferência de calor para operações de refrigeração é normalmente praticada com recuperação aberta de sistemas refrigerados, justamente pelo fato da escassez de água e os problemas ambientais relacionados a ela.

## 2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES HOSPITALARES

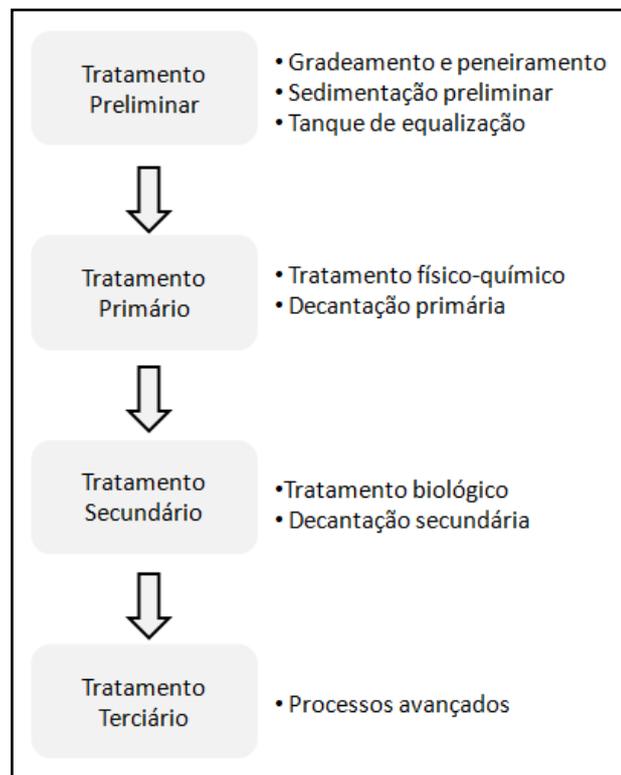
O tratamento dos EH vem se consolidando ao longo dos últimos anos conforme o aumento do rigor das legislações. Contudo, ainda pode-se destacar quatro cenários, bastante comuns em diversos países, a respeito do destino dos EH (PAUWELS e VERSTRAETE, 2006; VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015; CHONOVA et al., 2016):

- (1) Descarte direto no ambiente, gerando alto impacto nos corpos receptores;
- (2) Tratamento na ETE, com o despejo direto na linha de coleta de esgotos (pode dificultar o processo de biodegradação na ETE pela diluição da corrente);
- (3) Tratamento em Estação de Tratamento de Efluente Hospitalar (ETEH), implantada no próprio complexo hospitalar; e

- (4) Tratamento conjugado em ETEH, com o objetivo de diminuir a recalcitrância inerente deste tipo de efluente, e posterior envio para ETE municipal.

Independentemente da presença ou não de um sistema de tratamento voltado somente para o EH, os processos empregados normalmente contam com três etapas distintas (Figura 1): Pré-tratamento, tratamento primário e secundário. Além dessas, as novas ETE ou ETEH possuem tratamento terciário (Figura 1), que tem como objetivo principal a produção de efluentes voltados ao reúso (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015).

Figura 1. **Etapas** de tratamento convencionais para EH.



Fonte: elaboração própria

Nos próximos subitens serão comentadas as etapas de tratamento convencionais, ficando os tratamentos terciários, considerados como avançados, para o próximo item.

### 2.2.1 Tratamento preliminar

O tratamento preliminar consiste no pré-tratamento dos efluentes, que objetiva a remoção de sólidos grosseiros e areia pela aplicação de gradeamento, peneiramento e desarenador, com posterior mistura em tanque de equalização (VON SPERLING, 2007). Nessa etapa é realizada a mistura completa de todas as correntes de despejo do complexo hospitalar, desde o esgoto sanitário produzido por paciente e não-pacientes a despejos altamente perigosos.

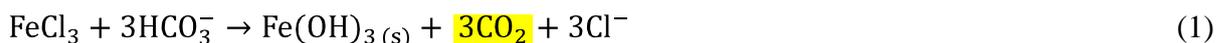
O tanque de equalização é usado para evitar problemas de operação como variações na vazão do afluente, para adequar o afluente aos processos *downstream* e para reduzir o tamanho e custo dos processos de tratamento (METCALF e EDDY, 2003). Ademais, serve também para o resfriamento do efluente gerado pelo hospital, na melhora da eficiência do sistema biológico (pois minimiza choques de carga, assim como permite a diluição de substâncias diversas e a estabilização do pH) e evita gastos desnecessários com químicos nos tratamentos primários (METCALF e EDDY, 2003). Como desvantagens do tanque de equalização tem-se: necessidade de grandes espaços, geração de odores e aumento do custo de operação e implantação (METCALF e EDDY, 2003).

O tanque de equalização pode estar em contato direto com o efluente proveniente da caixa de areia, ou pode ser empregado um tanque de redução de vazão. Este último ajuda na prevenção de choques de carga e, principalmente, na redução da vazão (METCALF e EDDY, 2003).

### 2.2.2 Tratamento primário

Após o tanque de equalização, o efluente é conduzido para o tratamento primário a fim de se promover a remoção de material particulado e colóides (VON SPERLING, 2007), bem como a diminuição da recalcitrância apresentada pelos EH. Nesta etapa é, então, empregado processo físico-químico, tendo a coagulação/floculação e/ou flotação como processos convencionais e bastante utilizados nas ETE e ETEH.

Grande parte dos trabalhos que empregam o sistema de coagulação/floculação, o fazem com a adição de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), que atua de acordo com as Reações 1 e 2 para ambientes alcalino e ácido, respectivamente (GAUTAM, KUMAR e SABUMON, 2007):



De acordo com Suarez, Lema e Omil (2009), o emprego de coagulação/floculação promove a remoção da DQO e SST de até 72 e 84%, respectivamente, em EH com injeção de 50 mg/L de  $\text{FeCl}_3$ . Assim, os autores afirmam a empregabilidade desse tipo de tratamento primário, considerando a remoção de DQO eficiente para a diminuição da recalcitrância do efluente e posterior emprego do tratamento biológico. Contudo, o mesmo não pode ser realizado para o tratamento com flotação com ar dissolvido de 5 a 6 bar, ficando a remoção de DQO abaixo de 50%.

Zotesso et al. (2015) avaliaram a aplicação da coagulação/floculação para tratamento do efluente gerado pelo setor de lavanderia do Hospital Universitário Regional de Maringá, Brasil. Os autores reportaram remoções satisfatórias de cor e turbidez (dentro dos parâmetros estipulados pelo “Guia de Conservação e Reúso da Água em Edificações”) para adição de 100 mg/L de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em pH 9 e tempos de 3 e 5 minutos para as etapas de agitação rápida e lenta, respectivamente. Entretanto, atingiram remoções de somente 28% de DQO, apresentando valor maior que o recomendado (100 mg/L) para reúso interno.

Gautam, Kumar e Sabumon (2007) estudaram o tratamento de EH localizado em Vellore, Índia, por coagulação/floculação. Aplicando 200 mg/L de  $\text{FeCl}_3$ , os autores atingiram remoções de até 73% da DQO, porém afirmam a necessidade de tratamento de desinfecção com o objetivo de enquadrar o efluente aos parâmetros pré-estabelecidos.

Alguns pesquisadores empregam tratamentos avançados como tratamento primário, a fim de aumentar a biodegradabilidade e diminuir componentes tóxicos para a melhoria da eficiência do tratamento secundário. Assim, podem ser citados os Processos Oxidativos Avançados (POA), como  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton e Foto-Fenton, bem como a Ozonização (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015). Esses processos serão detalhados no item de tecnologias avançadas.

### 2.2.3 Tratamento secundário

Os tratamentos secundários, ou biológicos, têm como objetivo principal a degradação de compostos orgânicos pela ação de consórcios microbianos, podendo ser divididos basicamente em processos aeróbios e anaeróbios (VON SPERLING, 2007).

Nesse sentido, há diversos estudos sobre a eficiência de tais processos para o tratamento de EH. De acordo com Verlicchi, Aukidy e Zambello (2015), a maioria das pesquisas realizadas emprega o sistema de Biorreator com Membranas (MBR). Contudo, outros sistemas também são avaliados, como Lodos Ativados (LA), Biorreator de Leito Móvel, biofiltros anaeróbios, biorreator anaeróbio/anóxico com leito fixo (MBBR), adição de suportes para crescimento de biofilme (MBBR), bioreator com fungos, etc.

Maletz et al. (2013) avaliaram o emprego de sistema MBR para remoção de fármacos e de efeitos a eles atrelados (como atividade estrogênica), presentes em EH na Alemanha. Os autores afirmam a elevada capacidade do MBR de remover micropoluentes e efeitos de atividade estrogênica (> 92%).

Mousaab et al. (2015) analisaram a remoção de diversos fármacos, bem como a de DQO, SST, SSV e nitrogênio total em EH, gerado na França, por MBBR sem e com adição de suporte para crescimento de biofilme. Os resultados mostraram-se um pouco mais favoráveis com a adição de suportes no biorreator para os parâmetros físico-químicos e remoções bem maiores para os fármacos. Os autores atribuem tal resultado ao aumento da concentração de biomassa, do tempo de residência do lodo, e à sorção dos poluentes ao consórcio microbiano.

Prado et al. (2011) avaliaram a presença de diversos vírus após o tratamento de EH em duas ETEH distintas, onde na primeira era aplicado sistema de reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) seguido de filtro anaeróbio; e na segunda era empregado o processo de Lodos Ativados seguido de cloração. A partir dos resultados, os autores afirmam que nenhum dos dois processos empregados pelas ETEH tem capacidade de remover os tipos de vírus estudados, identificando, portanto, esse tipo de efluente como o principal meio de contaminação e distribuição de vírus para o ambiente.

Chonova et al. (2016) compararam a eficiência do sistema de Lodos Ativados, em uma ETE convencional, no tratamento de esgotos sanitários e de EH em correntes diferentes. O sistema de tratamento para EH removeu de forma eficiente os antibióticos e analgésicos.

Contudo, foi menos efetivo na remoção de fosfatos, nitrito e nitrato. Devido à presença de componentes tóxicos, a diversidade microbiana foi menor no teste com EH.

A partir dos trabalhos referenciados anteriormente percebe-se que os processos biológicos de Lodos Ativados convencional e MBR, podem adequar eficientemente os EH aos padrões físico-químicos de lançamento. Contudo, quando se avalia a presença de vírus, fármacos e efeitos a eles atrelados, os tratamentos secundários não fornecem efluentes adequados ao reuso, sendo, portanto, necessário a aplicação de tratamentos terciários.

#### **2.2.4 Tratamento terciário (desinfecção por cloração)**

A cloração ainda é a principal metodologia de desinfecção de países menos desenvolvidos e tem como objetivo a eliminação de microrganismos patogênicos, que não foram eliminados nos tratamentos primário e secundário (JORDÃO e PESSOA, 1995). O cloro, ou agente desinfetante, age diretamente nas enzimas produzidas pelos organismos, eliminando possíveis reações químicas necessárias à sobrevivência dos mesmos (JORDÃO e PESSOA, 1995). Alguns objetivos da desinfecção são: controle de odor; extermínio ou controle de organismos patogênicos; complemento auxiliar e corretivo nos processos de filtração biológica e lodos ativados; e como elemento auxiliar na disposição de lodo (JORDÃO e PESSOA, 1995).

Gautam, Kumar e Sabumon (2007) avaliaram o efeito da cloração após o tratamento primário de coagulação/floculação de EH. Com a aplicação de 20 mg/L de hipoclorito de cálcio e tempo de contato de 30 minutos conseguiram diminuir a DQO para concentração de 16 mg/L e remover 98,5% de bactérias.

Prado et al. (2011) acompanharam a remoção de diversos vírus em uma ETEH, localizada no Brasil, que empregava a cloração como sistema terciário para desinfecção. Os autores afirmam que a cloração não é efetiva para a remoção desses patogênicos, podendo ser atribuída à resistência desenvolvida por mutação e à presença de matéria orgânica nos efluentes, facilitando a agregação dos vírus e aumentando a resistência ao ataque de oxidantes. Corroborando, Jordão e Pessoa (1995) descreveram que os efeitos da cloração estão sujeitos à presença de matéria orgânica no efluente, podendo levar à formação de compostos organoclorados e trihalometanos, bem como eventuais efeitos carcinogênicos.

Nesse sentido, pode-se afirmar que a cloração não pode ser considerada como a melhor metodologia a ser empregada em efluentes que contenham certa quantidade de matéria

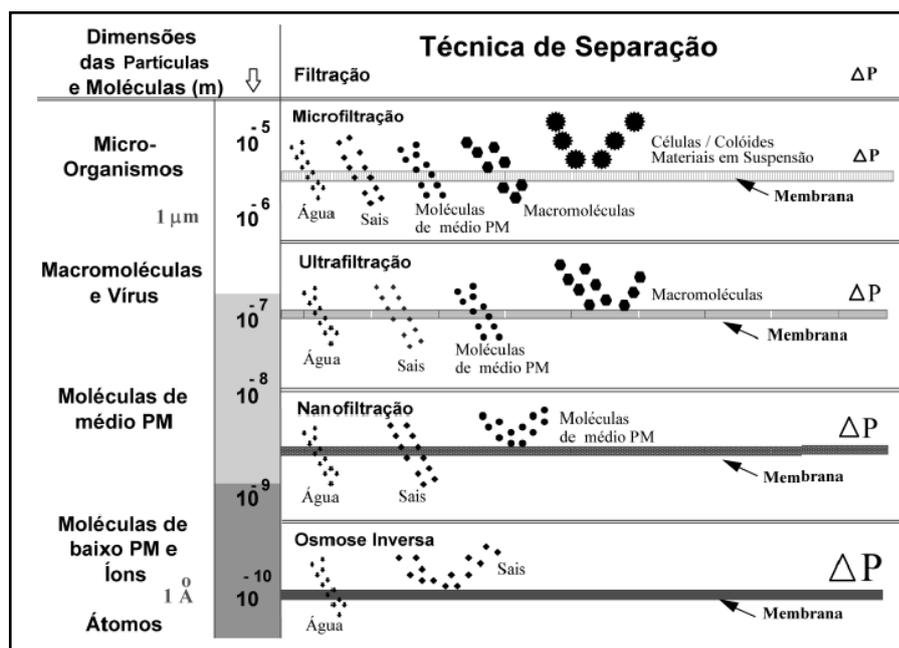
orgânica e organismos patogênicos, como é o caso dos EH após tratamento secundário. Além disso, considerando o reúso em torres de resfriamento, deve-se considerar o elevado potencial de corrosão do cloro. Assim, para um eventual reúso de EH, é necessário o emprego de tratamentos terciários mais eficientes que a desinfecção por cloração como, por exemplo, os tratamentos avançados que serão apresentados no item seguinte.

## 2.3 TECNOLOGIAS AVANÇADAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES HOSPITALARES

### 2.3.1 Processo de Separação por Membranas

Os Processos de Separação por Membranas (PSM), mais precisamente a Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI), são considerados como tratamentos potenciais para o polimento (após o tratamento secundário) dos EH (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015). Isso ocorre pela capacidade desses tipos de membranas de reter solutos de baixa massa molar, conforme exemplificado na Figura 2.

**Figura 2. Principais características das técnicas de separação por membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz.**



Fonte: Harbert, Borges e Nobrega (2003)

Para diversas aplicações de reúso de efluentes, somente o emprego de filtração por areia e membranas de microfiltração e ultrafiltração, que removam material particulado e bactérias pode ser suficiente. Porém, para outros tipos de reúso, que necessitam da ausência de materiais orgânicos dissolvidos, como é o caso dos EH, deve-se empregar membranas de NF e OI (METCALF e EDDY, 2007).

A NF e a OI possuem o mesmo conceito de separação (força motriz regida pelo gradiente de pressão, que precisa superar a pressão osmótica da alimentação) e se baseiam na rejeição salina, bem como no fluxo de operação (HARBERT, BORGES e NOBREGA, 2003). Como diferenças entre os dois tipos de membranas podem ser citadas: a eficiência de rejeição de sais monovalentes (98 % para a OI e 50-90 % para NF); e o fluxo (maior para NF), que está ligado diretamente à porosidade da membrana (METCALF e EDDY, 2007).

Apesar das membranas de NF e OI reterem partículas de 10 a 1 Å (HARBERT, BORGES e NOBREGA, 2003), resíduos de fármacos na ordem de µg/L e ng/L são encontrados no permeado desses processos (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015). De forma a confirmar, Rodriguez-Mozaz et al. (2015) reportaram a presença de 20,1 e 7,6 ng/L de ibuprofeno e diclofenaco, respectivamente, no permeado de planta-piloto de OI destinada ao tratamento terciário de efluente de ETE.

Assim, o emprego de processos de separação por membranas de NF e OI podem não ser os processos mais adequados para o tratamento de EH, que contêm elevada concentração de fármacos e hormônios.

### **2.3.2 Adsorção em Carvão Ativado**

O Carvão Ativado (CA) é formado de material orgânico (madeira, amêndoa, coco, noz-moscada, etc.) pode ser produzido em sistema de pirólise, seguido de ativação por exposição a gases oxidantes, como vapor e CO<sub>2</sub>, em elevadas temperaturas (METCALF e EDDY, 2003). Esse processo resulta em estruturas porosas com elevada área superficial, cuja eficiência de remoção irá depender de diversos fenômenos, dentre eles a adsorção (física ou química) nos sítios ativos do carvão e a transferência de massa, por difusão, na superfície interna e externa (METCALF e EDDY, 2003).

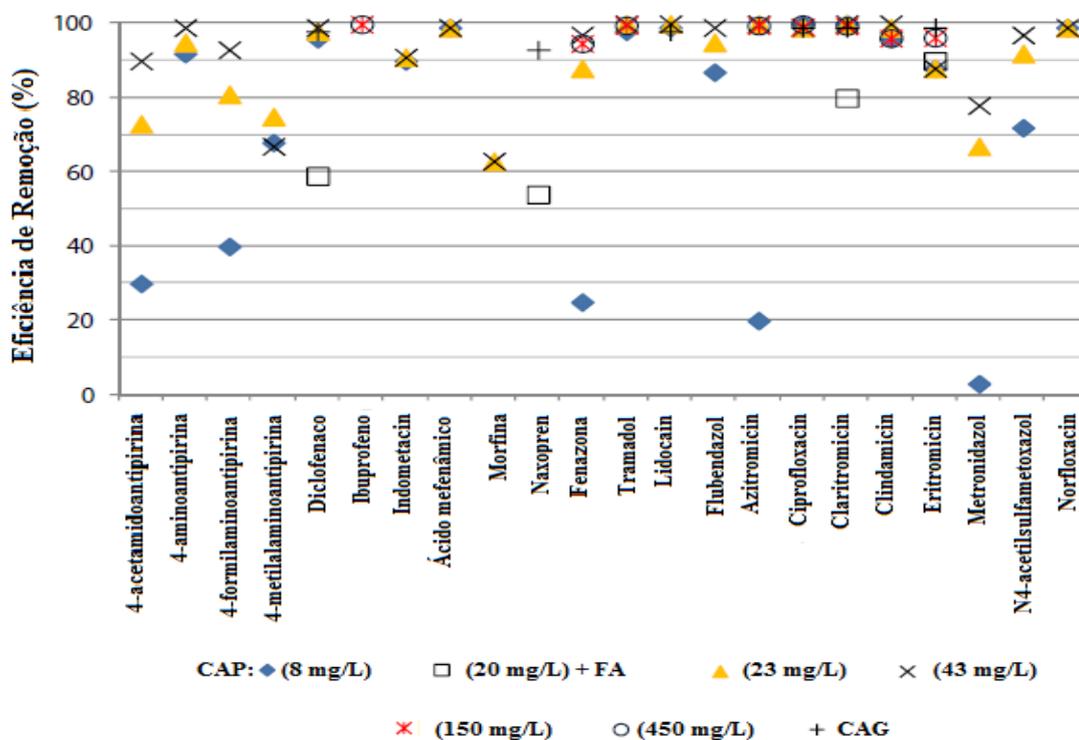
Os CA são normalmente empregados para adequação de efluentes ao reúso por apresentarem elevadas remoções de compostos orgânicos refratários e inorgânicos residuais,

como nitrogênio, sulfetos e metais pesados, bem como compostos que conferem sabor e odor (METCALF e EDDY, 2003).

De acordo com Verlicchi, Auidy e Zambello (2015), a utilização de Carvão Ativado em Pó (CAP) e Granular (CAG) para tratamento de EH ocorre, em grande parte das publicações, após sistema de tratamento biológico do tipo MBR. Contudo o número de trabalhos publicados a respeito do tema é muito restrito. Por esse motivo, no presente trabalho de dissertação será apresentado (Capítulo 2.4 – Seleção de Trabalhos para Tratamento de EH) somente uma pesquisa que empregou um sistema de adsorção em CA em batelada para tratamento de efluente de lavanderia hospitalar. Neste caso específico os autores obtiveram baixa remoção de DQO para os três tipos de carvões testados e atribuíram tal resultado ao tipo de efluente e à baixa porosidade dos carvões.

Apesar do exposto acima, a aplicação de CAP ou CAG pode atingir valores de 0 a 100% de remoção de diversos fármacos, como demonstrado na Figura 3 (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015).

Figura 3. Eficiência de remoção de alguns fármacos pelo emprego de CAP (8, 20, 23, 43, 150 e 450 mg/L) e CAG



Fonte: Adaptado de Verlicchi, Aukidy e Zambello (2015)

### 2.3.3 Processos Oxidativos Avançados

A oxidação é definida como sendo a transferência de um ou mais elétrons a partir de um doador de elétrons (agente redutor) para um receptor (agente oxidante), o qual possui elevada eletronegatividade. Essa transferência de elétrons resulta em uma transformação química de ambos os agentes e, em alguns casos, há a formação de radicais que possuem um número ímpar de elétrons na camada de valência. Os radicais formados caracterizam-se por serem altamente instáveis e, conseqüentemente, bastante reativos pela presença de elétrons desemparelhados (KOMMINENI et al., 2000).

A utilização de oxidantes para tratamento de efluentes está relacionada diretamente à habilidade daqueles de iniciarem reações químicas, que são dependentes do potencial de oxidação ( $E^0$ ) de cada espécie (KOMMINENI et al., 2000). Certos oxidantes, como, por exemplo, o flúor, que apresenta  $E^0$  mais elevado dentre todas as espécies (Tabela 3), pode não ser a melhor escolha de tratamento, pois apresenta toxicidade (formação de halogênios) em concentrações elevadas (HUANG, DONG e TANG, 1993). Assim, destaca-se o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) com o segundo maior  $E^0$  (Tabela 3).

**Tabela 3. Comparação do Potencial de Oxidação ( $E^0$ ) de diversos agentes oxidantes (METCALF e EDDY, 2003).**

Agente Oxidante	$E^0$ (V)	$E^0$ relativo ao cloro
Flúor	3,06	2,25
Radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80	2,05
Oxigênio atômico	2,42	1,78
Ozônio	2,08	1,52
Peróxido de hidrogênio	1,78	1,30
Hipoclorito	1,49	1,10
Cloro	1,36	1,00
Dióxido de cloro	1,27	0,93
Oxigênio (molecular)	1,23	0,90

Potencial de Oxidação ( $E^0$ )

Sendo assim, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos pela geração de radicais  $\cdot\text{OH}$ , tidos como oxidantes fortes, para a destruição, de forma não-seletiva, de compostos orgânicos que não conseguem ser oxidados pelos tratamentos oxidativos convencionais (METCALF e EDDY, 2003; VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015).

A grande vantagem de alguns POA é a não formação de corrente secundária com maiores concentrações de contaminantes, eliminando a necessidade de disposição final de rejeitos (METCALF e EDDY, 2003). Porém, há relatos de possíveis produtos de degradação mais ativos que os compostos originais e a formação de lodo no processo Fenton, os quais devem ser levados em consideração na escolha do processo a ser empregado, bem como a relação custo/benefício (VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015).

Os POA são empregados, principalmente, para oxidação de compostos orgânicos complexos normalmente tidos como recalcitrantes e que não foram degradados pelo tratamento biológico prévio, encontrados em diversos tipos de efluentes, (METCALF e EDDY, 2003). Assim, a oxidação de compostos orgânicos específicos pode ocorrer da seguinte forma (METCALF e EDDY, 2003):

- Degradação inicial: a estrutura inicial do composto é modificada;
- Reações em cadeia: sequência de reações diminuindo a complexidade do composto; e
- Mineralização: conversão do carbono orgânico a inorgânico na forma de  $\text{CO}_2$ .

Dependendo da estrutura da substância orgânica, o  $\cdot\text{OH}$  pode atuar de diferentes formas (NOGUEIRA et al., 2007): abstração do átomo de hidrogênio, que ocorre geralmente em hidrocarbonetos alifáticos (Reações 3 e 4); adição eletrofílica em substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos (Reações 5 e 6); e transferência eletrônica (Reação 7).





A combinação de diversos oxidantes para a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  é descrita no Quadro 1. De acordo com Huang, Dong e Tang (1993) os POAs podem ser classificados como heterogêneos ou homogêneos e com ou sem emprego de radiação UV (Quadro 1). Contudo, os processos mais empregados atualmente estão descritos no Quadro 1, assim como suas vantagens e desvantagens.

**Quadro 1. Lista de sistemas típicos de POA (HUANG, DONG e TANG, 1993).**

Sistemas	
Homogêneo	Heterogêneo
$\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Feixe de elétrons US $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ US/US $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3/\text{OH}^-$ Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^+$ )	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Eletro-Fenton

Ultrasom (US)

Os principais métodos de Processos Oxidativos Avançados empregados na literatura estão presentes na Tabela 4.

**Tabela 4. Breve descrição dos POA mais empregados na literatura (KOMMINENI et al., 2000; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015)**

<b>Processo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Maior número de radicais gerados por lâmpadas de UV de média pressão.	Desinfetantes; Sem tratamento de gases ou disposição de rejeitos.	Turbidez pode interferir na penetração de luz UV; menor eficiência de geração de ·OH; interferentes podem absorver a luz UV.
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Formação de ·OH pela combinação de O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	Tratamento de águas; suplementar à desinfecção; mais efetivo que o O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sozinhos.	Necessidade de destruição de O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para evitar crescimento de microrganismos linha de distribuição.
O <sub>3</sub> /UV	·OH são formados quando aplicada luz UV de baixa pressão a águas contendo O <sub>3</sub> . Reações radicalares, fotólise direta ou oxidação por O <sub>3</sub> de maneira seletiva.	Suplementar à desinfecção; mais efetivo que o O <sub>3</sub> e o UV sozinhos; mais eficiente na geração de ·OH comparado ao UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	Elevado custo; turbidez pode interferir na penetração de luz UV; transferência de massa limitada pela difusão do O <sub>3</sub> ; necessidade de destruidor de O <sub>3</sub> ; interferentes podem absorver luz UV; contaminação de mercúrio por lâmpadas de UV.
TiO <sub>2</sub> /UV	Elétrons da banda de valência são excitados formando vacâncias que reagem com a água para produzir radicais. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aparece como intermediário das reações.	Pode ser conduzido em diversos comprimentos de onda (diversos tipos de lâmpadas); não há necessidade de tratamento de gases.	Pré-tratamento para retirar materiais incrustantes; necessidade de separação; recuperação e reinjeção constante do catalisador; pode requerer dispersão de O <sub>2</sub> para agitação; dependente do pH com constante monitoramento.

Continuação Tabela 4

Processo	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Fenton	Produção de radicais quando $\text{Fe}^{+2}$ reage com $\text{H}_2\text{O}_2$ e passa a $\text{Fe}^{+3}$ . Ferro atua como catalisador da reação.	Pouca energia empregada; sem necessidade de sistema destruidor de gases.	Extração do ferro; manutenção do pH abaixo de 4 necessitando de maiores custos com soluções mantenedoras de pH.
Foto-Fenton	Combinação do processo Fenton com radiação UV que promove $\cdot\text{OH}$ extras pela fotoredução do $\text{Fe}^{+3}$ em $\text{Fe}^{2+}$ .	Reação mais rápida que o Fenton; menos ferro; menor geração de lodo; ação desinfetante.	Extração do ferro; controle constante do pH abaixo de 4.

A aplicação de POA para tratamento de EH pode ocorrer em duas etapas distintas, como (KAJITVICHYANUKUL e SUNTRONVIPART, 2006; DOORSLAER et al., 2015; VERLICCHI, AUKIDY e ZAMBELLO, 2015):

- Pré-tratamento para o sistema biológico: utilizado para aumentar a biodegradabilidade do efluente, diminuir a toxicidade aos microrganismos e aumentar a eficiência do tratamento secundário, e
- Tratamento terciário: voltado para reúso e/ou desinfecção, como forma de polimento do efluente obtido com o tratamento biológico.

A seguir serão discutidos, mais detalhadamente, os processos que foram empregados para a condução deste trabalho de dissertação.

#### 2.3.3.1 Processo Fenton

O Processo Fenton foi conduzido pela primeira vez, por H.J.H Fenton, em 1894 e baseava-se na reação de sulfato ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para degradação de ácido tartárico (FENTON, 1894). Com o passar dos anos, o emprego desse processo passou a ser objeto de estudo, principalmente para remoção de compostos orgânicos complexos de difícil

degradação, presentes em águas e efluentes (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Como exemplo da efetividade do processo Fenton na remoção de orgânicos complexos, Araujo (2008) atingiu remoções de até 99% de corante vermelho Drimaren X-6BN, com aplicação de 25 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , 500 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 3,5. Contudo, o autor destacou como a principal desvantagem do processo a elevada geração de lodo. Araujo (2008) observou, também, a necessidade da previsão da dosagem ótima de  $\text{Fe}^{2+}$ , assim como da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional, pois com a aplicação de elevadas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  a eficiência foi reduzida em até 3%.

A reação de Fenton é considerada uma reação catalítica que fornece radicais  $\cdot\text{OH}$  dentre diversos outros oxidantes (POURAN, AZIZ e DAUD, 2015). A formação de  $\cdot\text{OH}$  pode ser representada conforme a Reação 8, na qual há a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em espécies radicalares e iônicas (POURAN, AZIZ e DAUD, 2015; BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008).



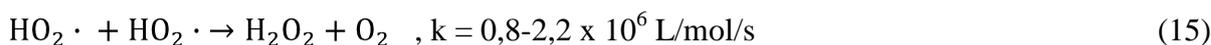
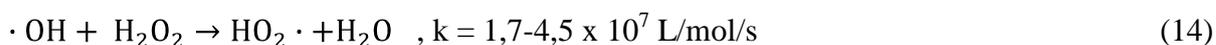
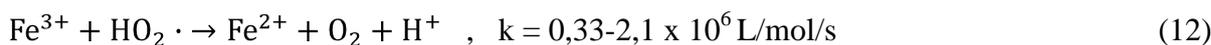
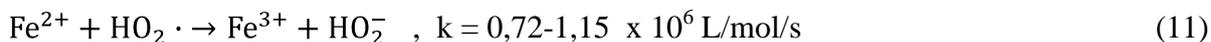
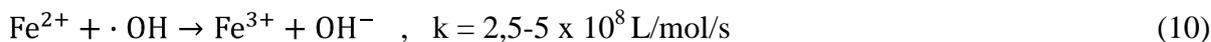
Entretanto, a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso pode reduzir o  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (Reação 9), principalmente quando se emprega a pH básico, no qual ocorre o deslocamento da reação para a esquerda, no sentido de formação de peróxido (Reação 10) (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015).

A Reação 9 é definida como reação de tipo-Fenton, que pode ser iniciada pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , ou por metais de baixo estado de oxidação, como  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  (POURAN, AZIZ e DAUD, 2015). A principal característica dessa reação é a sua velocidade, por ser mais lenta que a de Fenton ( $9,1 \times 10^{-7}$  e 40-80 L/mol/s, respectivamente), bem como a formação de radicais hidroperoxil ( $\text{HO}_2\cdot$ ) que possuem  $E^0$  menor que os radicais  $\cdot\text{OH}$  (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



Outras reações que também podem ocorrer no processo Fenton e que, conseqüentemente, diminuem sua eficiência pelo não favorecimento da produção de  $\cdot\text{OH}$ , podem ser destacadas: oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  pela ação dos radicais  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{HO}_2\cdot$  (Reações 10 e 11), redução de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{HO}_2\cdot$  (Reação 12) e reações radicalares (Reações 13 a 16) formando

$\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  ou outros radicais menos reativos que o  $\cdot\text{OH}$  (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008).



A partir das reações fornecidas, pode-se prever a necessidade de controle constante do pH e da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo Fenton, bem como a concentração de soluções de ferro, com o objetivo de favorecimento da ocorrência da Reação 8 em detrimento da Reação 9 e a formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ .

O pH deve ser mantido em torno de 3, pois o meio de reação alcalino favorece a presença de íons  $\text{OH}^-$  que irão se ligar ao ferro livre ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e formar precipitados de hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), diminuindo assim a formação de  $\cdot\text{OH}$ . Além disso, como representado na Reação 17, elevados valores de pH e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorecem a auto-decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015; BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008).



Porém, pH abaixo de 3 pode favorecer o surgimento de complexos de ferro  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  e estabilização do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em íons oxônios,  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ , pelo excesso de  $\text{H}^+$ , diminuindo a formação de  $\cdot\text{OH}$  (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

De acordo com Babuponnusami e Muthukumar (2014), a principal desvantagem do processo Fenton é a geração de lodo, pela precipitação de hidróxidos de ferro, que fornecem custos adicionais ao sistema de tratamento.

O emprego do processo Fenton para tratamento de EH ainda é bastante restrito, sendo encontrados somente dois trabalhos sobre o assunto. Berto et al. (2009) concluíram que a empregabilidade do processo Fenton como desinfetante e/ou pré-tratamento para o processo biológico é bastante viável, pois apresentou remoções de 100% para os coliformes totais e termotolerantes, bem como o aumento da biodegradabilidade do efluente. Diniz (2015) verificou que o efluente tratado não apresentou toxicidade ao mesmo tempo em que eram obtidas remoções de 84,7% de DQO e 55,5% de COT.

### 2.3.3.2 Foto-Fenton

O processo Foto-Fenton é considerado como um aprimoramento do Fenton pelo emprego de radiação UV, gerando radicais  $\cdot\text{OH}$  extras, como apresentado nas Reações 18 e 19, baseadas na redução do  $\text{Fe}^{3+}$  e na fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente (POURAN, AZIZ e DAUD, 2015). Como consequência, a taxa de oxidação proporcionada pelo Foto-Fenton é maior quando comparada ao Fenton (POURAN, AZIZ e DAUD, 2015).



Considerando que a taxa de oxidação é maior para o processo Foto-Fenton, a concentração de ferro será menor, o que reflete diretamente na quantidade de lodo gerado (POURAN, AZIZ e DAUD, 2015). Assim, como vantagens deste processo pode-se destacar uma maior taxa de mineralização, maior eficiência de degradação e menor geração de lodo químico (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015). A grande desvantagem é a possibilidade de haver aumento do custo operacional devido ao consumo energético da lâmpada de UV (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; POURAN, AZIZ e DAUD, 2015).

Da mesma forma que ocorre com o processo Fenton, o Foto-Fenton apresenta o pH 3 como melhor condição de reação devido ao favorecimento da formação de complexos de ferro

( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ), que são mais solúveis e foto-ativos, e à conversão de carbonatos e bicarbonatos (sequestradores de radicais) em ácido carbônico, que possui menor atividade com radicais (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Além do pH, outros parâmetros operacionais também podem ser destacados, como: as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ferro que, em excesso, podem favorecer reações paralelas (Reações 13 a 15); e a presença de íons cloro,  $\text{Cl}^-$ , que podem formar espécies radicalares ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ) reativas com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A aplicação de Foto-Fenton para tratamento de EH passa a ser um pouco mais frequente na literatura, podendo ser destacadas três pesquisas. Frank (2008) avaliou o tratamento de EH, após a passagem por filtros anaeróbios, por Foto-Fenton, obtendo remoções maiores (65% de DQO) quando comparadas aos resultados fornecidos pelo sistema de Fotocatálise Heterogênea (44% de DQO).

Kajitvichyanukul e Suntronvipart (2006) estudaram o processo Foto-Fenton como pré-tratamento do EH para o sistema secundário e concluíram que a melhor condição (DQO: $\text{H}_2\text{O}_2$ :Fe(II) de 1:4:0,1) possibilitou o aumento da biodegradabilidade em 70%.

Diniz (2015) comparou os dois processos, Fenton e Foto-Fenton, para tratamento de EH. Os melhores resultados de remoção de DQO e COT foram obtidos com o emprego do Foto-Fenton, porém o efluente final deste processo, apresentou toxicidade, enquanto as amostras obtidas após o Fenton não apresentaram toxicidade.

Apesar das elevadas remoções apresentadas pelos diversos autores destacados nos processos de Fenton e Foto-fenton, há uma recomendação geral referente à necessidade de ajuste das variáveis a fim de se obter as melhores remoções possíveis. Nesse sentido, Pouran, Aziz e Daud (2015) destacam os estudos realizados a partir de planejamentos experimentais, que possibilitam a escolha das melhores condições de operação.

### 2.3.3.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV

O  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por ser considerado um oxidante forte (Tabela 3), consegue se decompor em espécies radicalares, quando em solução, ou pode reagir diretamente com compostos orgânicos presentes nos efluentes, oxidando-os (BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008). Entretanto, o emprego de radiação UV possibilita a fotólise direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  fornecendo dois radicais  $\cdot\text{OH}$  (Reação 19).

Da mesma forma que no processo Fenton, também ocorrem outras reações (chamadas de reações de propagação) no  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , como já mostradas anteriormente nas Reações 13 a 15 e as presentes nas Reações 20 a 22 (BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008).



As principais variáveis a serem controladas neste sistema são (BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008):

- Tipo de lâmpada: definirá a dose de UV empregada e a quantidade necessária de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- Concentração  $\text{H}_2\text{O}_2$ : em baixas concentrações pode não degradar os contaminantes, em elevadas, porém, podem diminuir a eficiência pois pode capturar radicais  $\cdot\text{OH}$  (Reação 14);
- pH: quando básico, favorece a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  (Reação 22);
- Material em suspensão: dificulta a penetração de luz UV diminuindo a eficiência do processo, e
- Presença de carbonatos e bicarbonatos: atuam como sequestradores de  $\cdot\text{OH}$ .

A grande vantagem do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  está na não formação de rejeitos, diferentemente do processo Fenton e Foto-Fenton, sendo considerado, portanto, um processo limpo (METCALF e EDDY, 2003).

O emprego de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , assim como o Fenton e Foto-Fenton, é bastante restrito quando se avalia EH. Neste trabalho de dissertação só foi possível o acesso a, somente, uma pesquisa que abordava o assunto. Köhler et al. (2012) analisaram a empregabilidade de lâmpada de UV de média pressão e baixa pressão e diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a um efluente proveniente de tratamento secundário do tipo MBR. Os melhores resultados foram obtidos com lâmpadas de baixa pressão e inserção de 1,11 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atingindo remoções de até 94% dos fármacos estudados. Contudo, o cenário destacado pelos autores como o mais

atrativo economicamente foi com a aplicação de lâmpadas de média pressão, pois os custos de manutenção e investimentos foram menores.

A partir do trabalho comentado acima, pode-se concluir que o sistema  $H_2O_2/UV$  é eficiente como processo de polimento de EH proveniente de MBR. É importante destacar que a presença de SST é mínima após o reator de MBR, o que viabiliza o emprego de lâmpadas de UV.

#### 2.4 SELEÇÃO DE TRABALHOS PARA TRATAMENTO DE EH

A Tabela 5 apresenta 20 trabalhos selecionados na literatura que empregam, avaliam e estudam processos físico-químicos, biológicos e avançados para tratamento de EH. Todos os processos físico-químicos relacionados avaliam EH bruto, somente Zotesso et al. (2015) trata efluente específico de lavanderia hospitalar.

Os três trabalhos que empregam processos biológicos, o fazem com diferentes sistemas: aeróbio (LA e MBR) e anaeróbio (UASB e filtros anaeróbios). É importante citar que Verlicchi, Aulidy e Zambello (2015) afirmaram que a maioria dos estudos presentes na literatura, para tratamento de EH, tem como assunto principal a investigação da capacidade dos MBR como etapa da ETEH.

Os tratamentos avançados são a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, para tratamento de EH. Entretanto, como podem ser empregados de diversas formas (PSM, CA, POA), se forem avaliados cada processo, o número de trabalhos passa a ser reduzido. Pode-se destacar, porém, a frequência da utilização de Ozônio como precursor de  $\cdot OH$  nos POA.

Tabela 5. Trabalhos disponíveis na literatura que abordam o tratamento de efluentes hospitalares

Processos	País	Afluente / Escala	Principais resultados e comentários	Referência
<i>Físico-químicos</i>				
Coagulação / floculação	Espanha	Hospitalar bruto / Planta-piloto	Os tratamentos empregados removeram eficientemente os SST (92%), PCP (> 90%) e DQO (72%).	(1)
Flotação			Não foi eficiente na remoção de DQO (< 50%) e fármacos hidrofóbicos (30-60%).	
Coagulação / floculação	Brasil	Efluente de lavanderia / Bancada	Remoções satisfatórias de cor e turbidez. Entretanto, a remoção de DQO foi de 28%, apresentando valor maior que o recomendado (100 mg/L) para reúso interno.	(2)
Coagulação / floculação/ Desinfecção	Índia	Hospitalar e esgoto sanitário / Bancada	O tratamento primário apresentou remoção de 73% de DQO, contudo a concentração foi maior que o limite prescrito de 250 mg/L. Com a desinfecção obteve-se redução da DQO, SST e SDT para 16, 12 e 56 mg/L, respectivamente, sendo uma boa opção para tratamento deste tipo de efluente	(3)

Tabela 5 (continuação)

<b>Processos</b>	<b>País</b>	<b>Afluente / Escala</b>	<b>Principais resultados e comentários</b>	<b>Referência</b>
Coagulação-oxidação com ferrato de potássio ( $K_2Fe^{IV}O_4$ )	Brasil	Hospitalar Bruto / Bancada	Através de planejamento experimental os autores atingiram 17,5% de remoção de DQO em meio ácido (pH = 2,8) e 100 mg/L de Fe(IV). Contudo a melhor remoção de Abs <sub>254</sub> foi em pH = 4 e 150 mg/L de Fe (IV). A remoção de bloqueadores solares foi maior que 90%.	(4)
<b><i>Biológicos</i></b>				
MBR e MBR com adição de suporte	França	Hospitalar bruto / ETEH	O sistema de com suporte apresentou pequena melhora na eficiência do MBR para remoção de DQO, SST, SSV, NT e fármacos, devido ao aumento da biomassa, do tempo de retenção de sólidos e da capacidade de sorção dos poluentes.	(5)
Filtração / LA / anóxico / anaeróbio / decantador	França	Hospitalar bruto e urbano / ETEH	O sistema de tratamento para EH removeu de forma eficiente os antibióticos e analgésicos. Contudo, foi menos eficiente na remoção de fosfatos, nitrito e nitrato. O EH apresentou pequena diversidade no teste de desenvolvimento da biomassa, devido a componentes tóxicos. Sugestão: diminuir a vazão do afluente e mistura de efluentes (hospitalar e urbano).	(6)

Tabela 5 (continuação)

<b>Processos</b>	<b>País</b>	<b>Afluente / Escala</b>	<b>Principais resultados e comentários</b>	<b>Referência</b>
Reator UASB / Filtro anaeróbio e LA / cloração	Brasil	Hospitalar bruto / ETEH	Os dois sistemas de tratamento empregados para diferentes efluentes hospitalares não se mostraram eficientes na remoção de vírus gastrointestinais e da Hepatite A. Porém, removeram substancialmente DBO (85,7-90%), DQO (75,3-81,9%) e amônia (74,3-84,3%).	(7)
<b><i>Tratamentos Avançados</i></b>				
Fotocatálise heterogênea (TiO <sub>2</sub> )	Bélgica	Hospitalar bruto e filtrado / Planta-piloto	A aplicação da filtração no EH não apresentou diferenças significativas em relação ao efluente bruto no tratamento com a Fotocatálise para remoção de moxifloxacin.	(8)
Fotocatálise Heterogênea	Brasil	Hospitalar após filtro anaeróbio / Bancada	Remoção de 36 e 44% de DQO em fotorreator de discos rotativos e Dewar, respectivamente. Remoção de toxicidade aguda (bioindicador <i>Artemia salina</i> ) de 46%. Degradação de 100% de amoxicilina em 30 minutos de reação.	(9)
Foto-Fenton			Remoção de 65% de DQO, 44% de toxicidade aguda (bioindicador <i>Artemia salina</i> ) e 85% de amoxicilina em 60 minutos de reação.	

Tabela 5 (continuação)

<b>Processos</b>	<b>País</b>	<b>Afluente / Escala</b>	<b>Principais resultados e comentários</b>	<b>Referência</b>
Foto-Fenton	Tailândia	Hospitalar bruto / Bancada	A melhor condição do processo (DQO:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :Fe(II) de 1:4:0,1) permitiu a remoção de DQO, DBO e TOC igual a 77, 61 e 52%, o que promoveu o aumento da biodegradabilidade de 0,30 para 0,52. O sistema se mostrou eficiente como pré-tratamento de EH.	(10)
Foto-Fenton	Brasil	Hospitalar bruto / Bancada	A aplicação de luz UV (6W – 254nm) durante 2 horas, assim como 1000 e 500 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> , respectivamente, permitiu a remoção de 90,7% de DQO e 77,9% de COT. Contudo, o efluente final apresentou toxicidade, atribuída à formação de subprodutos de degradação mais tóxicos que os compostos iniciais.	(11)
Fenton	Brasil	Hospitalar bruto / Bancada	A remoção de DQO e COT foi de 84,7 e 55,5%, respectivamente, com 1000 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 500 mg/L de Fe <sup>2+</sup> . Não foi detectada toxicidade.	(11)
Fenton	Brasil	Hospitalar após LA <sup>(a)</sup> / Bancada	Com 30 minutos de reação obteve-se 42,5% de remoção de DQO, seguida de 50,8 e 91% em 60 e 120 minutos, respectivamente. Para a DBO <sub>5</sub> , os autores obtiveram 50,7, 62,0 e 90,6% para reações de 30, 60 e 120 minutos, respectivamente. A remoção de coliformes totais e termotolerantes foi de 100%.	(12)

Tabela 5 (continuação)

<b>Processos</b>	<b>País</b>	<b>Afluente / Escala</b>	<b>Principais resultados e comentários</b>	<b>Referência</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Luxemburgo	Hospitalar após MBR / Planta-piloto	O emprego de lâmpada de UV de baixa e média pressão removeu em média 65 e 86%, respectivamente, de todos os fármacos estudados, sendo a primeira a mais interessante pelo menor consumo de energia. A inserção de 1,11 g/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proporcionou as melhores remoções dos fármacos (> 94%), com menor consumo de energia (2 kWh/m <sup>3</sup> ).	(13)
O <sub>3</sub> /UV e O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Turquia	Hospitalar bruto / Bancada	Remoção de 46% de DQO com emprego de O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Da mesma maneira, a diminuição da Abs <sub>254</sub> em 60% foi suficiente com o sistema O <sub>3</sub> /UV.	(14)
O <sub>3</sub> e O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Espanha	Hospitalar bruto / Bancada	O emprego de Ozônio como pré-tratamento é técnica e economicamente viável para a remoção de compostos perigosos (97% de eficiência para todas as condições testadas de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 43,9 g/m <sup>3</sup> de O <sub>3</sub> ) e outros orgânicos dissolvidos (> 97%).	(15)
O <sub>3</sub> e Ozonização catalítica (Fe <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub> )	Brasil	Hospitalar após filtração anaeróbia / Bancada	Ambos os sistemas mostraram-se apropriados para a remoção de bloqueadores solares em 120 minutos de reação (354 – 388,3 mg O <sub>2</sub> /L). Contudo, não foram capazes de atingir mineralização completa dos contaminantes. A remoção de DQO e Abs <sub>254</sub> foi de 30,6 e 63,4% com O <sub>3</sub> e de 49,1 e 77,9% com Fe <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub> .	(16)

Tabela 5 (continuação)

<b>Processos</b>	<b>País</b>	<b>Afluente / Escala</b>	<b>Principais resultados e comentários</b>	<b>Referência</b>
O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	Suíça	Hospitalar após MBR / Batelada	Dois terços de todos os micropoluentes avaliados foram removidos de forma eficaz (>80%) com emprego de 0,5 gO <sub>3</sub> /gCOD. A aplicação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aumentou a eficiência da ozonização em 8% somente para pH = 7, enquanto para pH = 8 foi menor, indicando o excesso de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	(17)
O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	Dinamarca	Hospitalar após BRLM / Bancada	Para a remoção de 90% dos fármacos estudados, foram necessários de 0,5 a 4,7 mg O <sub>3</sub> /mg COD. A adição de 0,1 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> permitiu o aumento na taxa de degradação de certos recalcitrantes.	(18)
MBR / Ozonização	Alemanha	Hospitalar bruto / ETEH	O emprego de MBR no tratamento do EH promoveu elevada redução da estrogenicidade, assim como de alguns estrogênios. Entretanto, a aplicação de O <sub>3</sub> no efluente do MBR, aumentou a contribuição de subprodutos nos ensaios biológicos.	(19)
Carvão Ativado	Brasil	Efluente de lavanderia / Bancada	Apresentou baixa eficiência de remoção de DQO (33,8 – 41,4%) para os três tipos de carvões testados. Os autores atribuem os resultados ao tipo de efluente e à baixa porosidade dos carvões empregados.	(2)

Tabela 5 (continuação)

<b>Processos</b>	<b>País</b>	<b>Afluente / Escala</b>	<b>Principais resultados e comentários</b>	<b>Referência</b>
UF/OI	Espanha	Hospitalar (radioativo) / Planta-piloto	O pré-tratamento com membranas de UF promoveu remoção de atividade radiológica de até 53,9%. A aplicação de OI no permeado da UF permitiu a remoção de até 97,9% da atividade radiológica.	(20)

Estação de Tratamento de Efluentes Hospitalares (ETEh); Biorreator de Membranas (MBR); Biorreator com leito móvel (MBBR); Produtos de Cuidado Pessoal (PCP); Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo = UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*); Ultrafiltração (UF); Osmose Inversa (OI); Carbono Orgânico Dissolvido (COD); Efluente Hospitalar (EH); Lodos Ativados (LA)

<sup>(a)</sup> (BERTO, 2006)

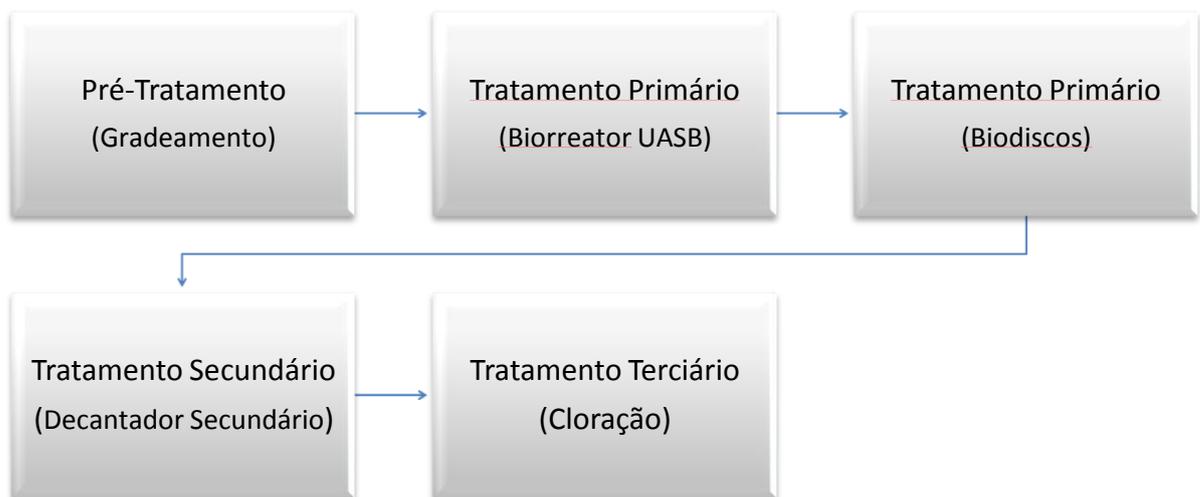
(1) Suarez, Lema e Omil (2009); (2) Zotesso et al. (2015); (3) Gautam, Kumar e Sabumon (2007); (4) Wilde et al. (2013); (5) Mousaab et al. (2015); (6) Chonova et al. (2016); (7) Prado et al. (2011); (8) Doorslaer et al. (2015); (9) Frank (2008); (10) Kajitvichyanukul e Suntronvipart (2006); (11) Diniz (2015) (12) Berto et al. (2009); (13) Köhler et al. (2012); (14) Arslan, Veli e Bingöl (2014); (15) Ferre-Aracil et al. (2016); (16) Wilde, Montipó e Martins (2014); (17) Lee et al. (2014); (18) Hansen et al. (2016); (19) Maletz et al. (2013); (20) Sancho, Arnal e García-Fayos (2013)

## 2.5 ESTUDO DE CASO: ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR DO HOSPITAL ALBERTO TORRES

O efluente avaliado neste trabalho de dissertação foi proveniente do Hospital Estadual Alberto Torres, localizado em São Gonçalo, Rio de Janeiro, Brasil, e foi cedido pela Secretaria de Estado de Saúde do Estado do Rio de Janeiro (SES). O hospital gera, em média, 4,49 L/s de efluente, que é tratado por uma ETEH composta de: pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário.

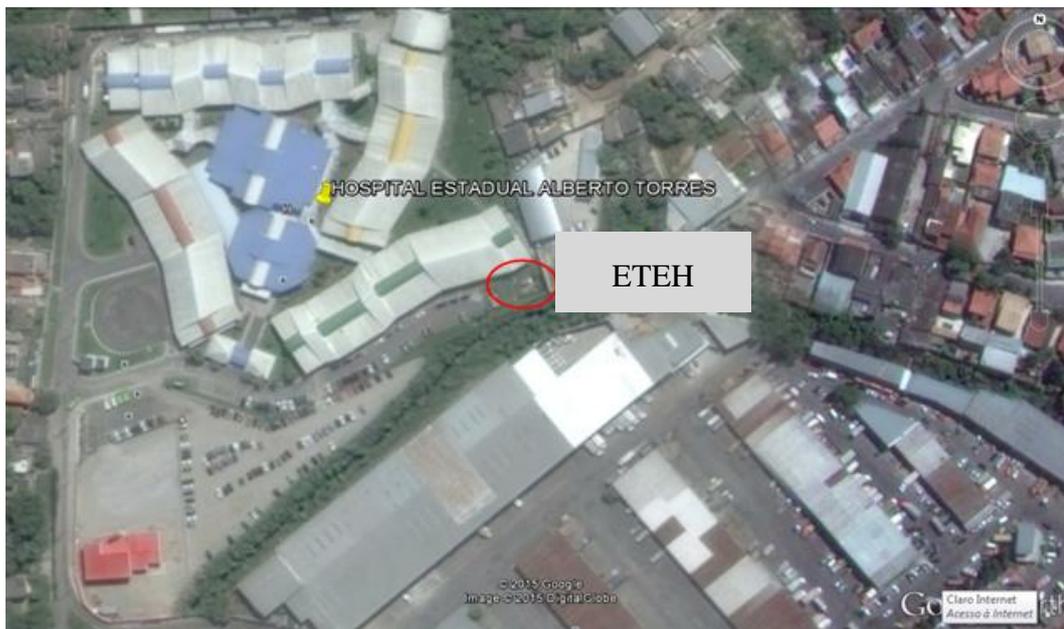
O diagrama de blocos dos processos empregados na ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres e a localização do mesmo, estão disponíveis nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Uma descrição das unidades que compõem o sistema de tratamento será apresentada a seguir.

**Figura 4. Diagrama de blocos do processo de tratamento empregado pela ETEH do Hospital Alberto Torres**



Após o tratamento, o EH passa por uma caixa coletora e em seguida é conduzido ao corpo receptor, marginal ao hospital, que deságua no Rio Alcântara, conforme a Figura 5.

**Figura 5. Fotografia adquirida por satélite, da região que compreende o Hospital Estadual Alberto Torres (amarelo), a ETEH (vermelho) e o corpo receptor do efluente (situado na área verde que representa a mata ciliar do rio) tratado pela ETEH.**



A fotografia de toda ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres pode ser visualizada na Figura 6.

**Figura 6. Fotografia da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres**



O pré-tratamento é realizado com a aplicação de quatro caixas de gradeamento, com redução de malha em cada estágio (Figura 7). A passagem do efluente por um reator UASB pode ser classificada como tratamento primário avançado (Figura 8). É importante destacar que o emprego de sistema anaeróbio visa à redução da carga orgânica, presente no efluente bruto gerado no hospital, para posterior aplicação em sistema aeróbio.

**Figura 7. Fotografia de uma das quatro caixas de gradeamento da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres**



**Figura 8. Fotografia da região onde está localizado, subsolo, o UASB da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres**



Para o tratamento secundário foi implantado na ETEH dois tanques aerados compostos por um sistema de discos roletes, tipo Biodrum, onde os microrganismos se alimentam de matéria orgânica (Figura 9). A separação do lodo biológico é concluída pela presença de decantador secundário.

**Figura 9. Fotografia do Biodrum da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres**



O tratamento terciário é realizado pela inserção de cloro para desinfecção do efluente gerado no sistema biológico. Esse processo ocorre em um tanque com quatro chicanas.

A caracterização do efluente bruto e do tratado (após a desinfecção) foi fornecida pela empresa de manutenção da estação (Tabela 6).

**Tabela 6. Parâmetros físico-químicos do efluente na entrada e na saída da ETEH do Hospital Estadual Alberto Torres**

<b>Parâmetros</b>	<b>Entrada</b>	<b>Saída</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>DZ 215 (INEA)</b>
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	210	10	95	> 85(%)
MBAS (mg/L)	-	1,0	-	—
RNFT (mg/L)	110	18	84	< 40(mg/L)
O&G (mg/L)	-	4,0	-	< 20(mg/L)
SS (mL/L)	0,3	0,1	67	< 1(mg/L)
pH	7,6	7,4	-	5 a 9
Cloreto (mg/L)	-	195	-	—

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO); Demanda Química de Oxigênio (DQO); Substâncias Ativas ao Azul de Metileno (MBAS); Resíduos Sólidos Não Filtráveis Totais (RNFT); Óleos e Graxas (O&G); Sólidos Sedimentáveis (SS).

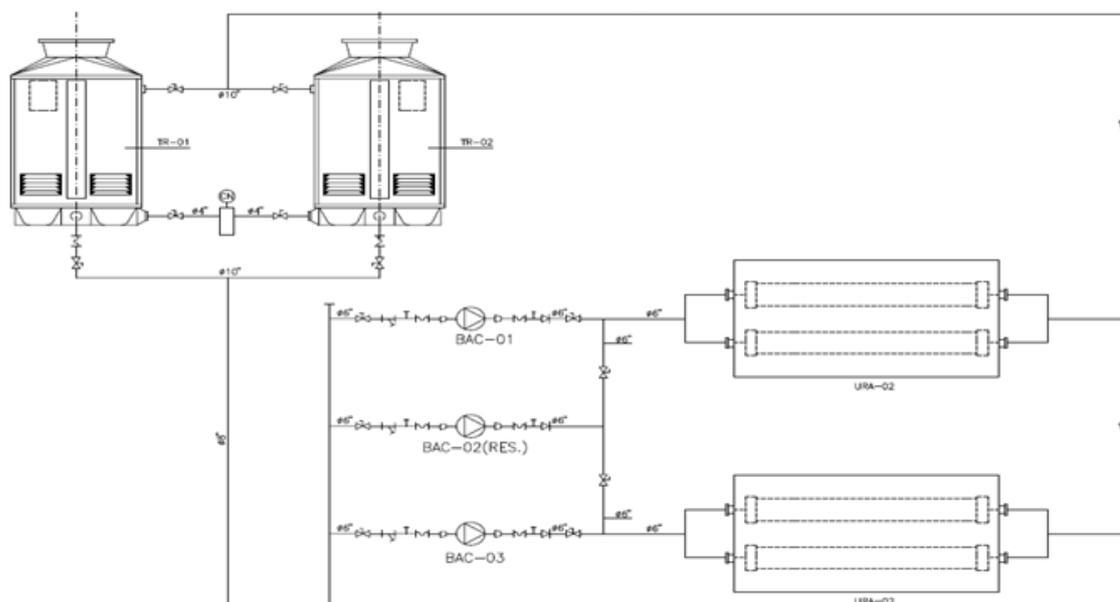
O Hospital Estadual Alberto Torres possui um sistema de ar condicionado controlado por uma Central de Água Gelada (CAgG), que possui um chiller a água, constituído por duas Torres de Resfriamento, Chiller, Fan-coils e bombas. É um dos mais eficientes para grandes áreas. Entretanto, esse sistema demanda uma grande quantidade de água para alimentação das torres de resfriamento, devido à evaporação nesta parte do processo.

A CAgG fornece ar refrigerado a 6 blocos prediais, com consumo de acordo com as seguintes vazões:

- BLOCO A - 52,2 m<sup>3</sup>/h
- BLOCO B - 35,8 m<sup>3</sup>/h
- BLOCO C - 57,2 m<sup>3</sup>/h
- BLOCO D - 41,8 m<sup>3</sup>/h
- BLOCO E - 19,9 m<sup>3</sup>/h
- BLOCO F - 32,1 m<sup>3</sup>/h

Para o atendimento destas demandas existem duas torres instaladas em circuitos semiabertos, com recirculação de água, possuindo uma vazão de 129 m<sup>3</sup>/h, conforme a Figura 10.

**Figura 10. Sistema de ar condicionado do Hospital Estadual Alberto Torres**



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE HOSPITALAR BIOTRATADO

Nesta pesquisa, foram utilizadas amostras de efluente hospitalar proveniente do Hospital Estadual Alberto Torres, localizado em São Gonçalo, Rio de Janeiro, Brasil. As amostras foram coletadas antes do tanque de desinfecção, a fim de se implementar um processo terciário alternativo ao que é atualmente empregado pela ETEH. Desta forma, pôde-se identificar, através de testes de estudos cinéticos, a eficiência do POA, sem que houvesse a intervenção de outro componente oxidativo.

A coleta foi realizada nos meses de Abril, Julho e Novembro de 2015, sendo as amostras coletadas em galões plásticos e conservadas em refrigerador a 4°C, para posterior submissão a testes e estudos cinéticos do POA. A seguir, serão apresentados os parâmetros empregados para caracterização do efluente coletado após o decantador secundário (EH biotratado), antes da etapa de desinfecção.

### 3.1.1 Parâmetros físico-químicos

Para a caracterização físico-química das amostras coletadas, foram conduzidas análises (Tabela 7) de Carbono Total (CT), Carbono Inorgânico (CI), Carbono Orgânico Total (COT), DQO, Absorbância a 254 nm ( $Abs_{254}$ ), Alcalinidade, Ferro Total e  $Fe^{2+}$ . As análises de Condutividade,  $H_2O_2$  residual e pH, assim como as já descritas, foram avaliadas na condução dos experimentos de POA (Tabela 7).

**Tabela 7. Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados para caracterização do efluente e análise dos processos empregados**

Parâmetros	Método*	Equipamento
DQO	5220 D	Digestor de DQO e espectrofotômetro Hach DR - 2800
pH	4500 - $H^+$ B	pHmetro
COT, CT e CI	5310 B	Elementar Vario TOC Analyser
$H_2O_2$ residual**	Colorimétrico a 466 nm	Espectrofotômetro Hach DR - 2800
$Abs_{254}$	-	Shimadzu UV - 1800
Condutividade	2510 B	Condutivímetro
Alcalinidade	2320 B	-
Ferro Total e $Fe^{2+}$	Colorimétrico	-

Demanda Química de Oxigênio (DQO); Carbono Orgânico Total (COT); Absorbância a 254 nm ( $Abs_{254}$ )

\*\*Referência: APHA, AWWA, WEF (2012); \*\*\*Referência: Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005).

### 3.1.2 Testes de *E. coli*

Para a avaliação da presença ou ausência de *E. coli* no EH biotratado e nas amostras após os POA ( $H_2O_2$ /UV, Fenton 1 : 10 e Foto-Fenton 1: 10), foi empregado o método do

substrato cromogênico definido ONPG-MUG, com resultados confirmativos para presença de Coliformes Totais e *E. coli*.

A metodologia empregada foi baseada na descrita pelo Standard Methods (APHA, AWWA e WEF, 2012), a qual consiste na adição de 100 mL de amostra em um recipiente de vidro, previamente limpo (esterilização pelo emprego de autoclave em pressão de 1,4 atm durante 15 minutos), contendo o substrato cromogênico da marca Colilert®. Após a solubilização do substrato, o frasco é incubado por 18 h em estufa microbiológica a 35 ( $\pm 0,5$ )°C. O desenvolvimento de coloração amarela confirma a presença de Coliformes Totais, enquanto a observação de fluorescência (através de emprego de luz UV) confirma a presença de bactérias *E. coli* nas amostras analisadas.

### 3.2 ESTUDO PRELIMINAR DA POSSIBILIDADE DE REUSO DO EH BIOTRATADO EM TORRES DE RESFRIAMENTO

A fim de estudar a capacidade da ETEH de fornecer água de reúso às torres de resfriamento do Hospital Estadual Alberto Torres, foi realizado um balanço de massa (Equação 3.1), conforme descrito por Mancuso e Manfredini (2001), onde A é a água de alimentação (make up), utilizada para compensar a perda no sistema ( $m^3/h$ ); E é a água de evaporação de sistemas evaporativos (Equação 3.2), principal responsável pelo abaixamento da temperatura da água circulante ( $m^3/h$ ); R é a água de respingo ou de arraste, que sai junto com o fluxo de vapor e com o ar ( $m^3/h$ ) (Equação 3.3); P é a água de purga (blow dow) utilizada para limitar a concentração de sais na água em sistemas evaporativos ( $m^3/h$ ) (Equação 3.4); T é a temperatura da água de evaporação; Q é a vazão de recirculação; e Ciclos é a concentração de sílica na água da torre pela concentração de sílica da água de reposição.

$$A = E + R + P \quad (3.1)$$

$$E = 0,185 \times \left( \frac{T \times Q}{100} \right) \quad (3.2)$$

$$R = 0,15 \times \frac{Q}{100} \quad (3.3)$$

$$P = \frac{E}{(\text{ciclos} - 1)} - R \quad (3.4)$$

### 3.3 TRATAMENTOS TERCIÁRIOS

Inicialmente, foram realizados dois tipos de tratamentos – oxidação por Peróxido de Hidrogênio e Fenton – a fim de identificar qual tratamento apresentaria melhor eficiência no EH biotratado. Em seguida, analisou-se a influência da radiação UV nestes dois tratamentos, totalizando, assim, quatro tipos de processos: oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton e Foto-Fenton.

Nos quatro tratamentos, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empregado foi adquirido pela SUMATEX, sendo a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada, calculada através da DQO do efluente (dada em mg O<sub>2</sub>/L), levando-se em consideração a Reação 23 e Equação 3.5.



$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ef}} = \frac{2 \times (\text{mm H}_2\text{O}_2) \times (\text{DQO}_{\text{ef}})}{(\text{mm O}_2)} \quad (3.5)$$

Onde:

- $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ef}}$  = concentração de peróxido de hidrogênio no efluente (mg/L);
- mm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = massa molar do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34 g/mol);
- DQO<sub>ef</sub> = DQO do efluente, e
- mm O<sub>2</sub> = massa molar do O<sub>2</sub> (32 g/mol).

Os processos que utilizavam radiação UV (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e Foto-Fenton) contaram com um sistema em batelada, em um reator tubular (fabricado pela GERMETEC, modelo GPJ-MP) com volume útil de 1L e uma lâmpada de baixa pressão (20 W e 254 nm). A fotografia do reator é apresentada na Figura 11.

**Figura 11. Reator experimental utilizados nas reações com radiação UV**



### 3.3.1 Oxidação por $H_2O_2$ e $H_2O_2/UV$

O emprego de somente  $H_2O_2$ , aplicado diretamente ao efluente, contou com a concentração de 114 mg/L deste oxidante em 300 mL de efluente.

Após a adição de  $H_2O_2$  ao EH biotratado, a mistura permaneceu em agitação (promovida por agitador magnético do tipo lab-disc White - IKA®) constante por uma hora. Em seguida, a amostra foi filtrada em papel de filtro comum e encaminhada para as análises de CT, CI, COT, DQO e  $Abs_{254}$ .

Para o processo  $H_2O_2/UV$ , após a solução intermediária de  $H_2O_2$  ter sido adicionada à amostra de EH, a mistura obtida foi submetida à radiação ultravioleta por uma hora. Em seguida procedeu-se as mesmas determinações analíticas que o método de oxidação por peróxido de hidrogênio.

### 3.3.2 Fenton

Para as reações de Fenton, foram utilizados os seguintes reagentes: solução intermediária de  $H_2O_2$  com concentração de 5,763 g/L e sulfato de ferroso heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) adquirido da VETEC®.

Neste tratamento, os ensaios foram estabelecidos considerando a concentração inicial de  $H_2O_2$  a partir da DQO do efluente (Equação 3.5) e variando as concentrações de  $Fe^{2+}$

conforme a Tabela 8. As concentrações de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , também estão disponíveis na Tabela 8.

**Tabela 8. Relação  $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ , bem como de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em cada ensaio**

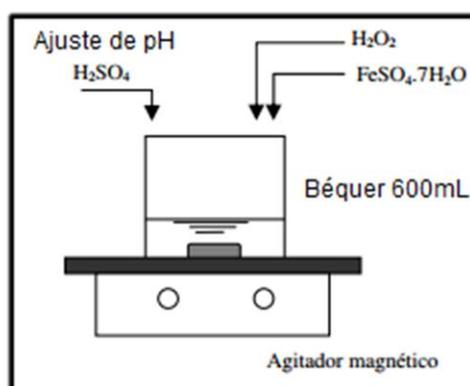
$\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg/L)
1:3	38	114	188,6
1:5	23	114	114,1
1:10	11,4	114	56,6

A solução padrão de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foi preparada com concentração de 50 g/L, sempre tomando cuidado para que o  $\text{Fe}^{2+}$ , presente na solução, não oxidasse a  $\text{Fe}^{3+}$ . Para isso, foi necessário acidificar a solução com algumas gotas de ácido sulfúrico (adquirido da Merck).

Após a adição dos dois reagentes, ajustou-se o pH do meio reacional para 3,5, permanecendo sob agitação constante (lab-disc White - IKA®) por 1 hora. Para encerrar a reação foi ajustado o pH para 7,5 e, em seguida, a amostra foi filtrada em papel de filtro para separação do lodo formado. Para o ajuste de pH, foram utilizadas soluções diluídas de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. A Figura 12 apresenta o esquema experimental empregado na realização dos testes de Fenton, descritos anteriormente.

Em seguida, a solução filtrada foi encaminhada para as análises de CT, CI, COT, DQO e  $\text{Abs}_{254}$ .

**Figura 12. Montagem Experimental do Processo Fenton (SILVA et al., 2006)**



### 3.3.3 Foto-Fenton

O processo Foto-Fenton foi conduzido, nas etapas iniciais, da mesma forma que no Fenton (Inserção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e ajuste do pH para 3,5. Contudo, após a inserção dos reagentes e do ajuste de pH, a mistura foi submetida à radiação UV (Figura 11) por 1 hora.

### 3.3.4 Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados de forma a avaliar a condição mais favorável de tempo de reação para os processos de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton e Foto-Fenton. Os tratamentos foram analisados (CT, COT, CI, DQO e  $\text{Abs}_{254}$ ) com intervalos de tempo de 15 minutos com total de 1 hora.

As melhores condições de tratamento foram verificadas levando-se em consideração o uso da menor quantidade de reagente. Portanto, optou-se por trabalhar com as menores concentrações de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . A partir disso, os processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton (1:10) e Foto-Fenton (1:10) foram escolhidos e decidiu-se avaliar os parâmetros de alcalinidade e condutividade do efluente após passar por esses três tratamentos separadamente.

Foram avaliadas, também, as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e ferro total (medidos com o kit adquirido pela HACH®) apenas para os tratamentos de Fenton e Foto-Fenton.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPARAÇÃO DAS VAZÕES DO EFUENTE GERADO E DA ÁGUA PARA TORRE DE RESFRIAMENTO

A fim de se avaliar a possibilidade de reúso do efluente gerado na ETEH em termos de vazão, foram calculados a água de evaporação (E), a água de arraste (R) e a água da purga da torre (P), bem como a água de alimentação necessária ao CagG (conforme as Equações 3.1 e 3.3, descritas no Capítulo de Materiais e Métodos). Os resultados, assim como a vazão média de efluente gerado na ETEH, estão descritos na Tabela 9.

**Tabela 9. Resultados obtidos a partir do balanço de massa das vazões da água de evaporação (E), água de arraste (R), água da purga da torre (R) e água da alimentação da torre, bem como a vazão média de efluente gerado na ETEH**

Tipos de águas	Vazão (m <sup>3</sup> /h)
Água de evaporação (E)	4,77
Água de arraste (R)	0,52
Água da purga da torre (P)	0,43
Alimentação da torre (A)	5,72
Efluente gerado na ETEH	16,16

A partir dos resultados obtidos na Tabela 9, pode-se sugerir a viabilidade do reúso do efluente gerado na ETEH, a uma vazão de 16,16 m<sup>3</sup>/h, como água de alimentação da torre de resfriamento, que é de 5,72 m<sup>3</sup>/h. Assim, o reúso passa a ficar dependente das características físico-químicas do efluente após os tratamentos empregados, que serão discutidos nos próximos itens.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EH BIOTRATADO

A caracterização do EH biotratado, coletado após o decantador secundário da ETEH, foi avaliado perante os parâmetros de DQO, CT, COT, CI, Abs<sub>254</sub>, alcalinidade, ferro total e Fe<sup>2+</sup> antes dos tratamentos realizados com o POA. Na Tabela 10 são apresentados os valores obtidos.

**Tabela 10. Caracterização físico-química (DQO, CT, COT, CI e Abs<sub>254</sub>) do EH biotratado**

<b>Parâmetro</b>	<b>Efluente Hospitalar biotratado</b>
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	54
CT (mg/L)	90,72
COT (mg/L)	22,08
CI (mg/L)	68,65
Abs <sub>254</sub>	0,5
Alcalinidade (mg/L)	294
Ferro Total (mg/L)	3,04
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	2,27
Condutividade (µS/cm)	1021
E. coli	Presente

Demanda Química de Oxigênio (DQO); Carbono Total (CT); Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Inorgânico (CI); Absorbância em comprimento de onda de 254 nm (Abs<sub>254</sub>)

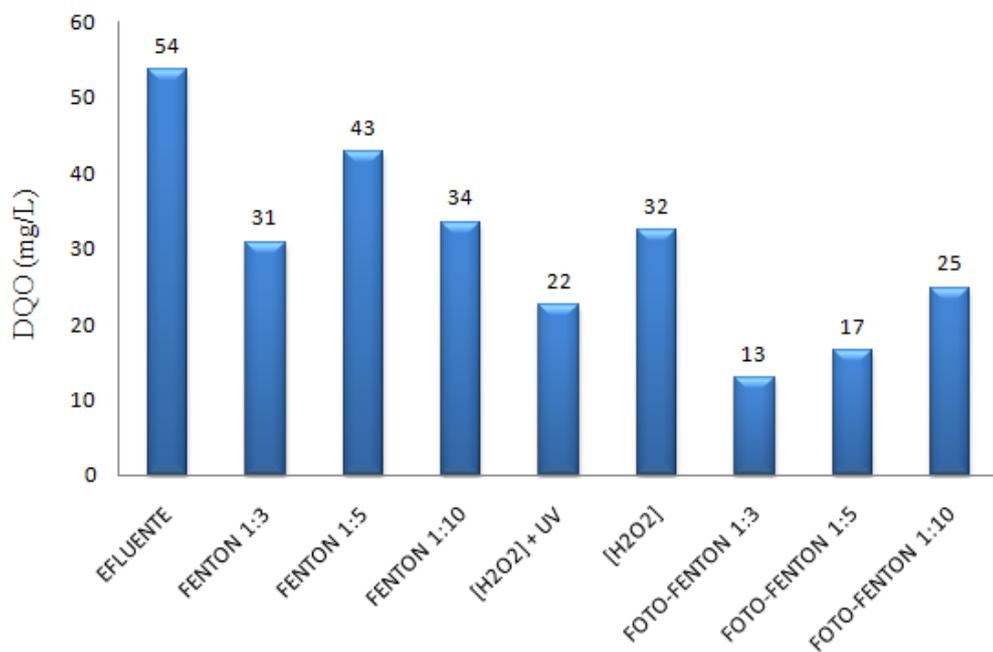
Na literatura, Mancuso e Manfredini (2001) não citam valores limites para a presença de *E. coli* em torres de resfriamento, os autores alertam para a qualidade da água e a prevenção de danos nos equipamentos e tubulações. A presença de microrganismos nas águas das torres de resfriamento pode ocasionar diversos problemas, como a biocorrosão, favorecida pela ambiente propício ao crescimento microbiano. Assim, o resultado positivo para a presença de *E. coli* no EHB (Tabela 8) induz a necessidade do tratamento terciário para evitar a presença de microrganismos na água de resfriamento.

### 4.3 AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DOS POA

A Figura 13 apresenta os valores de DQO do efluente hospitalar biotratado antes e após tratamento por POA. Nos testes de Fenton, nas razões  $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  de 1: 3, 1:5 e 1: 10, não ocorreu degradação efetiva da matéria orgânica, sendo obtidos valores de DQO final de 31- 34 mg/L (reduções de somente 37 - 43%).

O acréscimo de UV ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou ao Fenton (Foto-Fenton) levou a melhores resultados para redução da DQO. A aplicação conjunta de UV e  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziu a DQO final para 22 mg/L, aumentando a redução de 41% para 59%; enquanto no processo Foto-Fenton, a redução aumentou para 54-76%. Maiores remoções foram verificadas no sistema Foto-Fenton,  $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  de 1:3, com uma DQO final de 13 mg/L e redução de 76%.

**Figura 13. DQO do efluente biotratado e após os POA (1 h de reação) Fenton 1:3, Fenton 1:5, Fenton 1:10,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{UV}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , Foto-Fenton 1:3, Foto-Fenton 1:5, Foto-Fenton 1:10**



Para os processos Fenton e Foto-Fenton, verificou-se que o aumento da dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nas razões  $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  de 1: 3 para 1: 10 (no Fenton) e de 1: 3 para 1: 5 e 1: 10 (no Foto-Fenton), não foi favorável à redução da DQO do efluente. Esse resultado indica que provavelmente o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ter “sequestrado” o radical hidroxil em reações

paralelas, como exemplificado na Reação 14 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Aplicando 2,88 g de  $\text{Fe}^{2+}$  e 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a uma vazão de 1 mL/min) em 500 mL de amostra, no processo Fenton, Berto et al. (2009) atingiram remoções de DQO de 42,5; 50,8 e 91% com 30, 60 e 120 minutos de reação. Os valores obtidos por Berto et al. (2009) se mostraram um pouco maiores (50,8% com 1 hora de reação) que os apresentados neste trabalho (37-43% com 1 hora de reação).

Diniz (2015) obteve remoção de DQO de 84,7% de EH bruto com o emprego da reação de Fenton. A elevada remoção, em comparação à obtida nesta dissertação, pode ser associada à inserção de concentrações 10 vezes maiores de reagentes (1000 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 500 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ), o que eleva os custos do processo. Segundo o autor, quando se aplicou luz UV (6W – 254nm) durante 2 horas, com as mesmas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , atingiram-se 90,7% de remoção de DQO, enquanto que nesta dissertação a maior remoção obtida no processo Foto-Fenton foi de 76% para a condição  $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  de 1:3 e 1 h de incidência de luz UV.

É importante destacar que Diniz (2015) avaliou o emprego de Fenton e Foto-Fenton em EH bruto que apresentava DQO de 550 a 621 mg  $\text{O}_2$ /L atingindo valores, após os POA, de 55 e 91 mg  $\text{O}_2$ /L, respectivamente. Neste caso, pode-se afirmar a aplicabilidade do Fenton e Foto-Fenton em EH biotratado, como mostrado nesta dissertação, a qual forneceu valores de 31 e 13 mg  $\text{O}_2$ /L de DQO.

A Figura 14 apresenta os resultados de  $\text{Abs}_{254}$  para a amostra antes e após os tratamentos por POA. A determinação desse parâmetro permite verificar a presença de compostos orgânicos aromáticos nos efluentes hospitalares, cujo elevado grau de aromaticidade, grande número de ligações duplas e triplas e grupos funcionais fenólicos possuem capacidade de absorver radiação ultravioleta (ANDRADE et al., 2003).

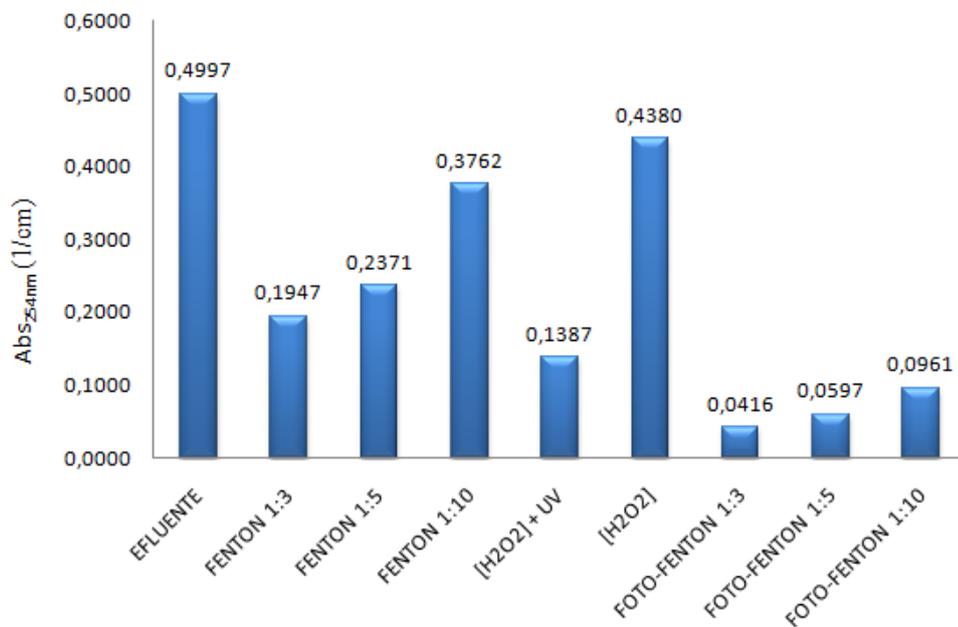
A comparação dos resultados nos diferentes processos mostra que com somente  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fenton, na razão  $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  1: 10 (Figura 14), a redução da  $\text{Abs}_{254}$  no efluente foi muito baixa, sendo obtidos valores finais de 0,38 a 0,44  $\text{cm}^{-1}$  (reduções de somente 24 e 12%, respectivamente). Para a menor razão,  $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  1: 3, ocorreu uma maior redução de  $\text{Abs}_{254}$  para 0,19  $\text{cm}^{-1}$  (redução de 74%).

Novamente, o acréscimo de UV ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou ao Fenton (Foto-Fenton) levou a melhores resultados. Pode-se observar na Figura 14 que nos experimentos realizados com processo Foto-Fenton, houve uma significativa redução da  $\text{Abs}_{254}$  (81 a 92%), atingindo-se valores

finais de  $0,04$  a  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  e indicando a redução dos compostos aromáticos presentes no efluente.

De maneira similar ao ocorrido com a DQO, o aumento da dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no Foto-Fenton não favoreceu a redução da  $\text{Abs}_{254}$  do efluente hospitalar biotratado. Corroborando com o que foi explicado anteriormente, o emprego de elevadas dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode favorecer reações secundárias no sentido de consumo de  $\cdot\text{OH}$ , o que diminui a eficiência do processo (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

**Figura 14.**  $\text{Abs}_{254}$  do efluente biotratado e após os POA (1 h de reação) Fenton 1:3, Fenton 1:5, Fenton 1:10,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{UV}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , Foto-Fenton 1:3, Foto-Fenton 1:5, Foto-Fenton 1:10



**Figura 15** apresenta os resultados de CT, CI e COT do efluente antes e após os tratamentos por POA. Inicialmente, verificou-se que o EH biotratado apresentava um maior percentual de CI (76%) em comparação ao COT (24%). Este maior teor de CI provavelmente se deve à presença de  $\text{CO}_2$  produzido no processo biológico e solubilizado no efluente devido ao pH próximo da neutralidade.

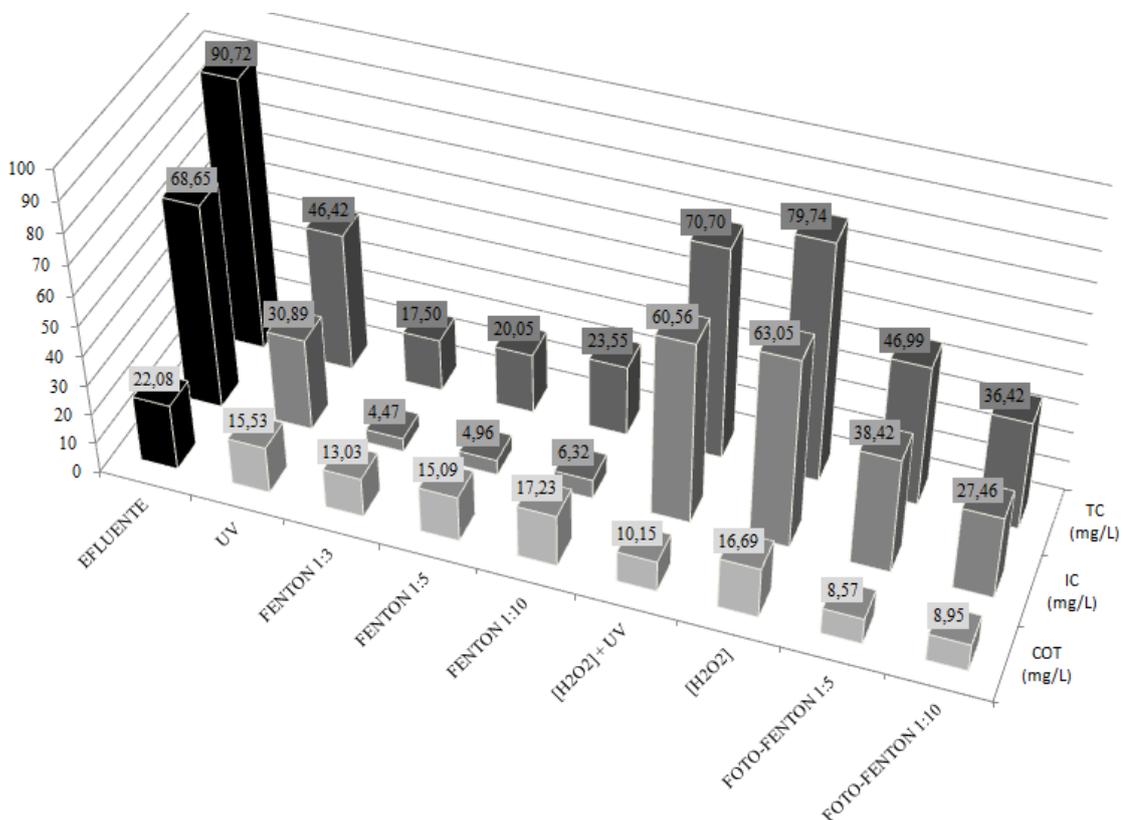
Com somente UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou Fenton 1:3, 1:5 e 1:10, a redução de COT no efluente foi muito baixa, sendo obtidos valores finais de 15,53; 16,69; 13,03; 15,09 e 17,23 mg/L (reduções de somente 22 - 41%).

O acréscimo de UV ao  $H_2O_2$  ou ao Fenton (Foto-Fenton) levou a melhores resultados. A aplicação conjunta de UV e  $H_2O_2$  reduziu o COT para 10,15 mg/L, aumentando a redução de 24% para 54%; enquanto no processo Foto-Fenton, a redução aumentou para 60% em média. Maiores reduções foram verificadas na relação  $[Fe^{2+}: H_2O_2]$  de 1: 5, com COT final de 8,6 mg/L (61% de remoção), indicando a remoção de grande parte da matéria orgânica residual ainda presente no efluente biotratado. Para o COT não houve diferenças significativas entre o Foto-Fenton com  $[Fe^{2+}: H_2O_2]$  de 1: 5 e 1:10.

No caso do CI, a redução é baixa somente nos testes com  $H_2O_2$  e UV/ $H_2O_2$  (< 12%). Já nos testes com UV e Foto-Fenton, verificam-se remoções de 44 a 60%, obtendo-se maiores remoções no Fenton com razões  $[Fe^{2+}: H_2O_2]$  de 1: 3, 1: 5 e 1: 10, nesta ordem. O melhor resultado de CI foi de 4,5 mg/L (redução de 93%) na razão  $[Fe^{2+}: H_2O_2]$  de 1: 3.

Como o CT é o somatório do COT e CI, e na amostra de EH biotratado há maior influência do CI, a remoção de CT apresenta a mesma tendência de remoção que o CI, com as melhores remoções sendo obtidas no sistema **Fenton 1:3**.

**Figura 15.** COT, CI e CT no efluente biotratado e após os POA (1 h de reação) UV, Fenton 1:3, Fenton 1:5, Fenton 1:10,  $[H_2O_2]/UV$ ,  $[H_2O_2]$ , Foto-Fenton 1:5, Foto-Fenton 1:10.



A partir dos comentários realizados anteriormente, pode-se inferir que a aplicação de luz UV de 20 W e comprimento de onda de 254 nm favorece a remoção de compostos orgânicos (medidos pelo COT), principalmente os que apresentam insaturações ou aromaticidade em suas estruturas moleculares (Figura 14).

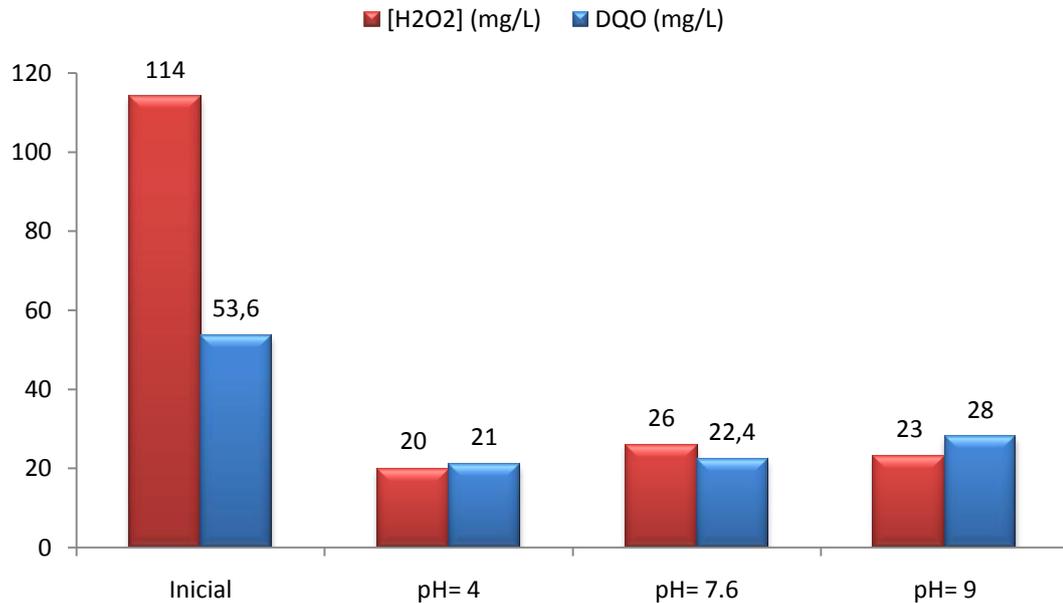
Empregando o processo Fenton com 1000 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 500 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , Diniz (2015) atingiu 55,5% de remoção de COT. Como explicado anteriormente para a análise de DQO, a inserção de concentrações maiores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  pode ter levado a maiores remoções de COT, em comparação às obtidas neste trabalho de dissertação (41% para a condição que se mostrou mais eficiente -  $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  de 1: 3).

A aplicação de luz UV (6 W – 254 nm) durante 2 horas, por Diniz (2015), assim como 1000 e 500 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente, permitiu a remoção de 77,9% de COT, enquanto que nesta dissertação a melhor condição ( $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  de 1: 5 e 1 h de aplicação de luz UV) forneceu remoção de apenas 61%. Da mesma forma que o comentado para a DQO, é importante destacar que, apesar dos menores valores de remoção dos processos Fenton e Foto-Fenton, a concentração de COT foi menor nesta dissertação (13,03 e 8,57 mg/L) em comparação ao fornecido pelo autor (24,7 e 13,13 mg/L).

A partir disso, pode-se afirmar a viabilidade do emprego de Fenton e Foto-Fenton como processos de polimento do EH proveniente do tratamento biológico.

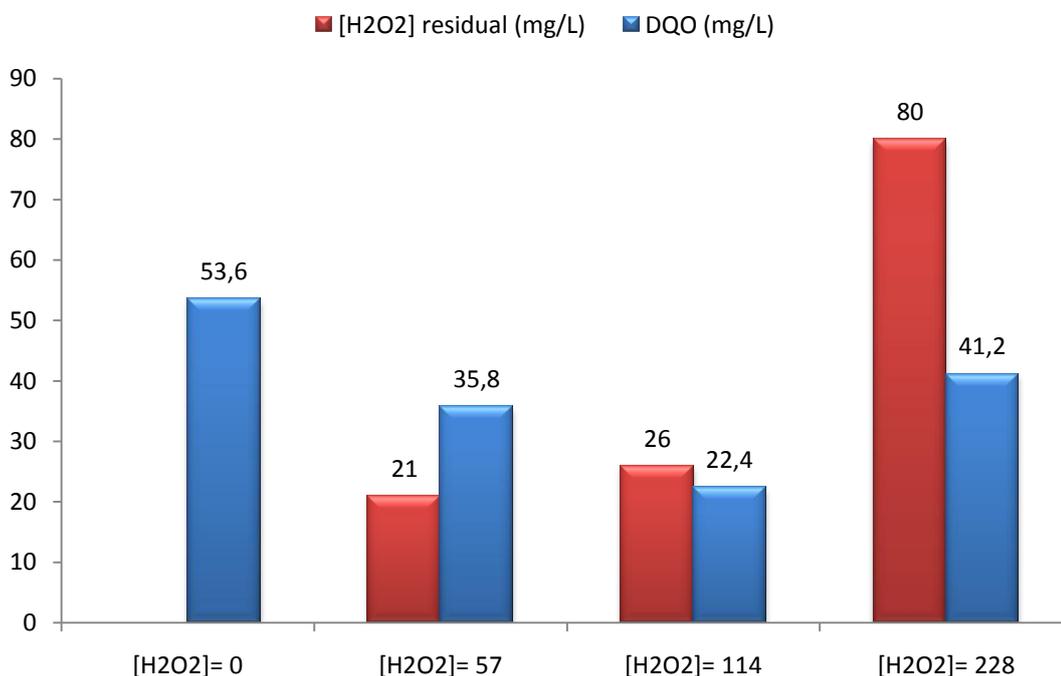
Além disso, o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foi avaliado em diferentes valores de pH. Os resultados são apresentados na Figura 16. Conforme há a diminuição do pH, a remoção da DQO aumenta, mesmo que mínima. A pequena diferença de remoção de DQO e do consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , durante a reação, permite a conclusão de que o pH não foi um parâmetro fundamental nestes testes, o que representa uma importante conclusão, visto que a maioria dos POA envolvendo a reação de Fenton só são favoráveis em meio ácido. Portanto, para se atingir um mínimo de 52% de remoção de DQO (28 mg/L de DQO), não há a necessidade de correção dos valores de pH apresentados pelo efluente hospitalar, o que possibilita a diminuição dos gastos com corretores de pH.

Figura 16. DQO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual a partir da variação do pH (4; 7,6 e 9) em 1h de exposição à luz UV.



A fim de se avaliar o comportamento do aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na eficiência de remoção de DQO, em pH 7,6, foi construída a Figura 17. Pode-se perceber que o aumento a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> até 114 mg/L favorece a diminuição da DQO. Contudo, quando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> passou a ser de 228 mg/L não houve um aumento na remoção de DQO de forma significativa, ficando acima das outras duas condições. Isso está de acordo com o que é exposto na literatura sobre a presença de reações paralelas quando há H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Essas reações paralelas favorecem o consumo de radicais ·OH pelo próprio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Reação 14) presente em excesso no meio reacional, o que diminui a eficiência do processo pela menor quantidade de radicais ·OH disponíveis.

**Figura 17. DQO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual após o processo de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH igual a 7,6 e 1 hora de exposição à luz UV**

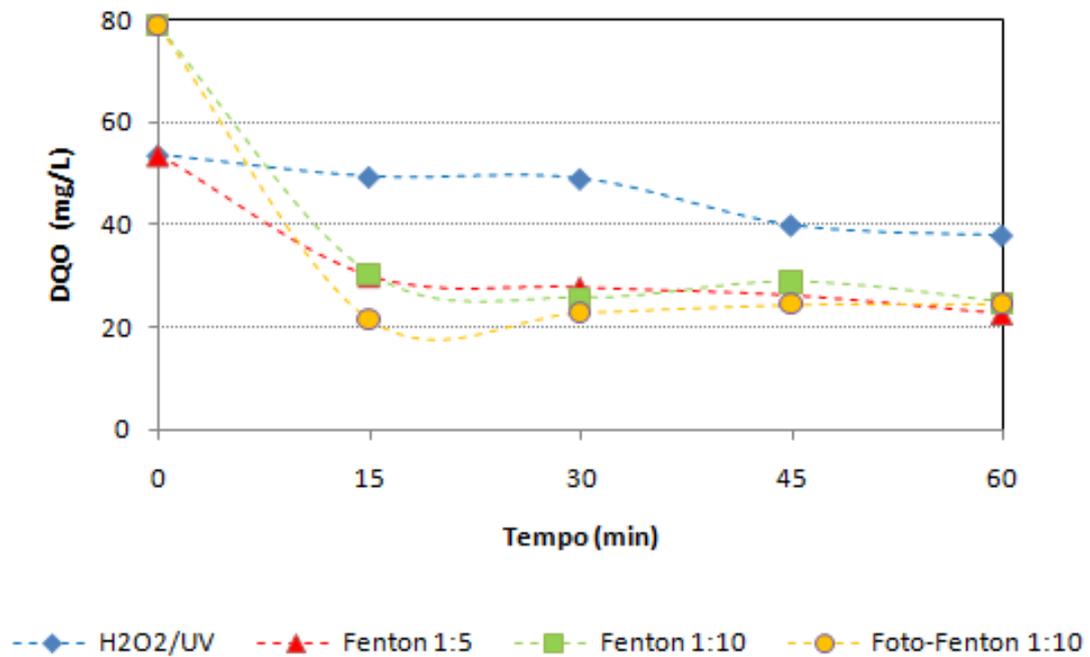


#### 4.4 EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO

Quatro tratamentos com POA (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton [Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 1:5 e 1:10, bem como Foto-Fenton [Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 1:10) foram selecionados para um estudo cinético, no qual havia o monitoramento da DQO a cada 15 min de reação. Os resultados obtidos através deste estudo estão representados nos gráficos da Figura 18.

Verifica-se que em 15 min de reação há uma efetiva redução da DQO do efluente, sendo possível obter uma DQO de 30, 31 e 22 mg/L para os processos Fenton 1: 5, Fenton 1: 10 e Foto-Fenton 1: 10, respectivamente. No processo [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/UV a cinética de degradação foi mais lenta, apresentando um valor de DQO de 38 mg/L mesmo após 60 min de reação. Assim, destacaram-se os processos Fenton e Foto-Fenton para uma avaliação da qualidade do efluente final, visando seu reúso.

Figura 18. Decaimento da DQO com efluentes submetidos a diferentes tratamentos: Fenton 1:5, Fenton 1:10, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/UV, Foto-Fenton 1:10



A Tabela 11 apresenta as constantes cinéticas para as reações de tratamento por POA de EH.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO VISANDO REÚSO

A Tabela 11 apresenta as concentrações de Fe<sup>2+</sup>, Ferro Total, Alcalinidade, Condutividade e presença ou ausência de *E. coli* no efluente antes e após os POA. Verifica-se que o efluente após os tratamentos com POA, apesar da redução de DQO, Abs<sub>254</sub>, COT e CI, ainda apresentou valores de Ferro total, Alcalinidade e Condutividade superiores aos parâmetros recomendados para reúso em torres de resfriamento.

Destaca-se, porém, a ação desinfetante de todos os tratamentos empregados com a ausência da bactéria *E. coli* nas amostras (Tabela 11). Resultados similares foram observados por Berto et al. (2009), que concluíram que a empregabilidade do processo Fenton como desinfetante e/ou pré-tratamento para o processo biológico é bastante viável, pois apresentou remoções de 100% para os coliformes totais e termotolerantes, bem como o aumento da biodegradabilidade do efluente.

**Tabela 11. Concentração de Fe<sup>2+</sup>, Ferro Total, alcalinidade e condutividade e E. coli no efluente antes e após os processos de tratamento avançado selecionados**

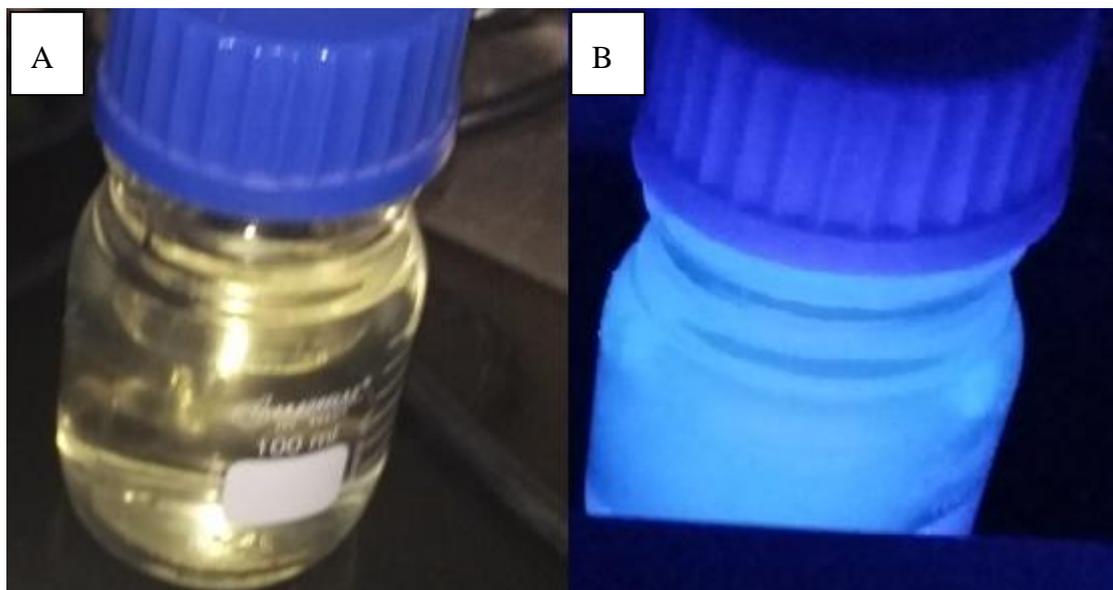
Processo	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg/l)	[Ferro total] (mg/l)	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	Condutividade (µs/cm)	<i>E. Coli</i>
EHB <sup>(1)</sup>	2,27	3,04	294	1021	Presente
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	-	-	278	1040	Ausente
Fenton 1:10	0,36	3,84	122	2030	Ausente
Foto-fenton 1:10	0,09	2,61	242	2130	Ausente
Padrão reúso <sup>(2)</sup>	--	0,5-1,0	350	1000	Ausente

<sup>(1)</sup>Efluente Hospitalar Biotratado; <sup>(2)</sup> Mancuso e Manfredini (2007).

Apesar dos resultados apresentados na Tabela 11 não se enquadrarem dentro de todos os parâmetros recomendados para reúso em torres de resfriamento, é importante destacar a elevada remoção (84 e 96%) de Fe<sup>2+</sup> por Fenton e Foto-Fenton 1:10. Isso pode estar relacionado à conversão de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> com a interrupção da reação pelo aumento do pH. Contudo, o Ferro total, após esses processos, apresentou apenas 14% de remoção para o Foto-Fenton, enquanto o Fenton não apresentou remoção.

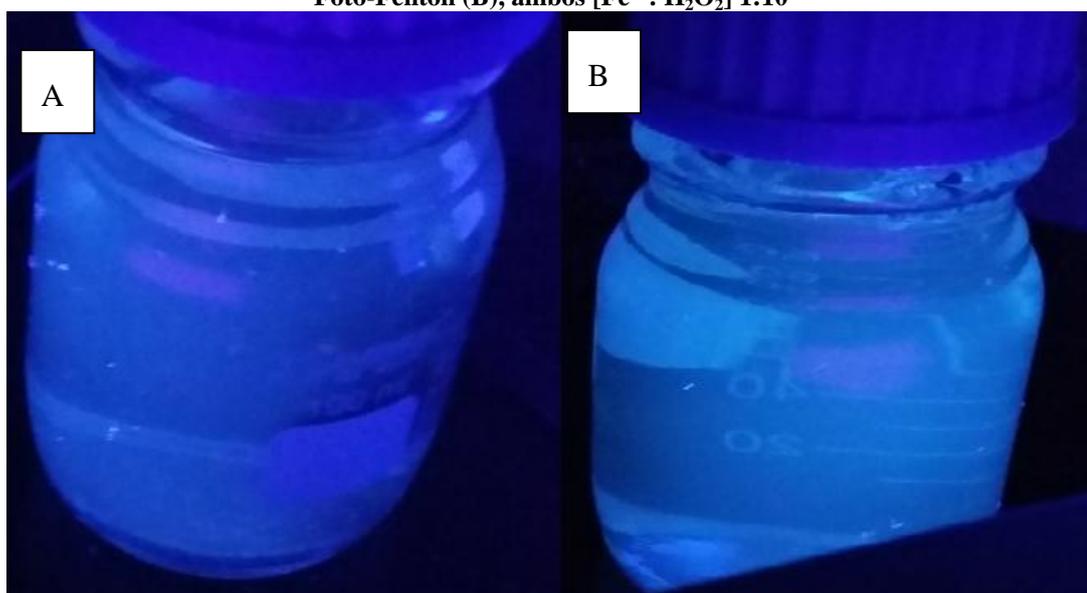
A Figura 19 apresenta a fotografia da amostra de EH biotratado para o teste da presença ou ausência de Coliformes Totais (A) e para *E. coli* (B). Pode-se visualizar a coloração amarela em A, confirmando a presença de coliformes, e a fluorescência da amostra em (B), refletindo a presença de *E. coli*.

**Figura 19. Fotografia do teste indicador de presença ou ausência de Coliformes Totais (A) e *E. coli* (B) da amostra de EH biotratado**



A Figura 20 apresenta as fotografias das amostras provenientes dos processos de Fenton (A) e Foto-Fenton (B), ambos  $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2]$  1:10, para o teste da presença ou ausência de *E. coli*. Pode-se constatar que as amostras não apresentaram fluorescência indicando a ausência de *E. Coli*.

**Figura 20. Fotografia do teste indicador de presença ou ausência de *E. coli* das amostras de Fenton (A) e Foto-Fenton (B), ambos  $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2]$  1:10**



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir do que foi discutido e comentado nos capítulos anteriores, pôde-se concluir que:

- Os POA se mostraram potenciais oxidantes para degradação de matéria orgânica residual do efluente hospitalar biotratado, melhorando consideravelmente, sob determinadas condições, em termos de matéria orgânica, a qualidade do efluente final;
- Dentre os processos avaliados, destaca-se o Foto-Fenton com razão  $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$  de 1:3 para remoção de compostos orgânicos;
- Não foi possível atingir os padrões de reúso para torres de resfriamento em termos de ferro total, alcalinidade e condutividade; e
- A análise de *E. coli* mostrou-se ausente no efluente tratado por  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton (1:10) e Foto-Fenton (1:10).

Como sugestão para trabalhos futuros que visem o reúso de efluentes hospitalares em torres de resfriamento propõe-se o estudo do emprego combinado de POA (visando à desinfecção e remoção de recalcitrantes) com membranas de osmose inversa (para a remoção de sais, o que poderia diminuir a alcalinidade e condutividade). É recomendado, também, estudo de viabilidade econômica dos processos terciários de tratamento empregados.

## 6 REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. I. R. et al. **Avaliação de metodologias na determinação de carbono orgânico em paguas brutas e tratadas**. Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Santa Catarina: [s.n.]. 2003.

ANVISA. **Resolução - RDC nº 50, de 21 de Fevereiro de 2002**. [S.l.]. 2002.

ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 306, de 7 de Dezembro de 2004**. [S.l.]. 2004.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, DC: [s.n.], 2012.

ARAUJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008. Tese de Doutorado.

ARSLAN, A.; VELI, S.; BINGÖL, D. Use of response surface methodologies for pretreatment of hospital wastewater by O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 561-567, 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.

BERTO, J. **Tratamento de efluentes hospitalares pela reação de Fenton e foto-Fenton: comparação da eficiência**. Itajaí: Universidade do Vale do Itajaí, 2006. Dissertação de Mestrado.

BERTO, J. et al. Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewaters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, p. 1076–1081, 2009.

BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; DEZOTTI, M. Ozonização e Processos Oxidativos Avançados. In: DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. Cap. 4.

CARRARO, E. et al. Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. **Journal of Environmental Management**, v. 168, p. 185-199, 2016.

CHARTIER, Y. et al. **Safe management of wastes from health-care activities**. 2. ed. [S.l.]: World Health Organization, 2013.

CHONOVA, T. et al. Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 965–975, 2016.

CONAMA. Resolução CONAMA 358, de 29 de Abril de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 84, p. 63-65, 2005.

CONAMA. **Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011**. [S.l.]. 2011.

DINIZ, L. M. **Avaliação do reagente de Fenton e Foto-Fenton na remoção de matéria orgânica e toxicidade em um efluente hospitalar**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2015. Dissertação de Mestrado.

DOORSLAER, X. V. et al. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in hospital effluent: Effect of select matrix constituents. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 9-16, 2015.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal Chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FERRANDO-CLIMENT, L.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Incidence of anticancer drugs in an aquatic urban system: From hospital effluents through urban wastewater to natural environment. **Environmental Pollution** , v. 193, p. 216-223, 2014.

FERRE-ARACIL, J. et al. Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process. **Science of the Total Environment**, v. 556, p. 70–79, 2016.

FRANK, C. S. **Concepção, construção e avaliação de fotorreatores catalisados na degradação de carga poluente e amoxicilina em efluente hospitalar**. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Centro de Ciências Naturais e Exatas, 2008. Tese de Doutorado.

GAUTAM, A. K.; KUMAR, S.; SABUMON, P. C. Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater. **Journal of Environmental Management** , v. 83, p. 298–306, 2007.

HANSEN, K. M. S. et al. Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose. **Chemical Engineering Journal** , v. 290, p. 507–514, 2016.

HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2003.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

KAJITVICHYANUKUL, P.; SUNTRONVIPART, N. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. **Journal of Hazardous Materials** , v. B138, p. 384–391, 2006.

KÖHLER, C. et al. Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: A comparative assessment. **Journal of Hazardous Materials** , v. 239– 240, p. 70– 77, 2012.

KOMMINENI, S. et al. Advanced Oxidation Processes. In: MELIN, G. **Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon and Synthetic Resins Adsorbents**. 2. ed. California: National Water Research Institute, 2000. Cap. 3, p. 109-199.

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

LEE, Y. et al. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. **Water Research**, v. 64, p. 134-148, 2014.

MALETZ, S. et al. In vitro characterization of the effectiveness of enhanced sewage treatment processes to eliminate endocrine activity of hospital effluents. **Water Research**, v. 47, p. 1545-1557, 2013.

MANCUSO, P. C. S.; MANFREDINI, B. Biblioteca Virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental. **Organización Paramericana de la Salud**, 2001. Disponivel em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/paraguay5/IVAA02.pdf>>. Acesso em: 24 Janeiro 2016.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. 4. ed. Nova York: Tata McGraw-Hill, 2003.

METCALF; EDDY. **Water Reuse: Issues, Technologies and Applications**. New York: McGraw Hill, 2007.

MOUSAAB, A. et al. Upgrading the performances of ultrafiltration membrane system coupled with activated sludge reactor by addition of biofilm supports for the treatment of hospital effluents. **Chemical Engineering Journal** , v. 262, p. 456–463, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007. ISSN 2.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photofenton reactions using molybdate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

PAUWELS, B.; VERSTRAETE, W. The treatment of hospital wastewater: an appraisal. **Journal of Water and Health**, v. 04, n. 4, p. 405-416, 2006.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-59, 2015.

PRADO, T. **Avaliação da eficiência de um sistema de tratamento de efluente hospitalar por processo anaeróbico na remoção de coliformes *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* resistentes a antibióticos e Vírus da Hepatite A**. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ, Escola Nacional de Saúde Pública - ENSP, 2007. Dissertação de Mestrado.

PRADO, T. et al. Quantification and molecular characterization of enteric viruses detected in effluents from two hospital wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 45, p. 1287-1297, 2011.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S. et al. Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: Efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 165–173, 2015.

RUBIO-CASTRO, E. et al. Synthesis of cooling water system with multiple cooling towers. **Applied Thermal Engineering**, v. 50, p. 957-974, 2013.

SANCHO, M.; ARNAL, J. M.; GARCÍA-FAYOS, B. Treatment of hospital radioactive liquid wastes from RIA (radioimmunoassay) by membrane technology. **Desalination**, v. 321, p. 110–118, 2013.

SILVA, C. E. et al. **Aplicação dos processos Fenton e Foto-Fenton no tratamento de percolados de aterros sanitários**. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, III Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - CBTERMO. Santos, SP: [s.n.]. 2006.

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

USEPA. **Guidelines for Water Reuse**. Washington, D.C.: Camp Dresser & McKee, Inc., 1992.

USEPA. **Guidelines for Water Reuse**. Washington, D. C.: CDM Smith , 2012. EPA/600/R-12/618.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M. A.; 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** , v. 514, p. 467–491, 2015.

VON SPERLING, M. **Biological Wastewater Treatment Series: Wastewater characteristics, treatment and disposal**. Minas Gerais: IWA Publishing, v. 1, 2007.

WILDE, M. L. et al. Oxidation–coagulation of  $\beta$ -blockers by  $K_2FeVIO_4$  in hospital wastewater: Assessment of degradation products and biodegradability. **Science of the Total Environment** , v. 452–453 , p. 137–147, 2013.

WILDE, M. L.; MONTIPÓ, S.; MARTINS, A. F. Degradation of b-blockers in hospital wastewater by means of ozonation and  $Fe^{2+}$ /ozonation. **Water Research**, v. 48, p. 280-295, 2014.

ZOTESSO, J. P. et al. **Tratamento de efluente de lavanderia hospitalar por coagulação/floculação seguida de adsorção visando ao seu reuso**. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - XXXVII ENEMP. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos. 2015.