

## I-060 - AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR COM VISTAS AO REÚSO

**Marllon da Silva Nogueira**

Engenheiro Civil pela UNISUAM. Mestrando do Programa de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica e Escola de Química da UFRJ.

**Érica Barbosa Roque**

Química Industrial pela Escola de Química da UFRJ.

**Magali Christe Cammarota**

Professora Associada IV do Departamento de Engenharia Bioquímica da Escola de Química da UFRJ. Doutorado em Bioquímica pelo IQ/UFRJ.

**Fabiana Valéria da Fonseca**

Professora Adjunta IV do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da UFRJ. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela EQ/UFRJ.

**Endereço:** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149. Ed. do Centro de Tecnologia - Bloco E - Sl. 206 - Ilha do Fundão - CEP 21941-909 - Rio de Janeiro, RJ – Brasil - e-mail: marllon.nogueira@poli.ufrj.br

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da aplicação de três Processos Oxidativos Avançados (POA) - Fenton, Foto-Fenton e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  - no polimento de efluente hospitalar biotratado. Diferentes condições do processo Fenton e Foto-Fenton foram avaliadas ( $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2] = 1:3, 1:5 \text{ e } 1:10$ ), 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. No entanto, a qualidade necessária para reúso não foi atingida.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente Hospitalar, POA e Tratamento Terciário.

### INTRODUÇÃO

Os efluentes hospitalares são compostos por 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 como o mercúrio (Hg), presente em desinfetantes (ingredientes ativos, ex: Mercurochrom®, Nitromersol), agentes citostáticos contendo platina (Pt) ou meios de contraste de ressonância magnética contendo gadolínio (Gd), que não são facilmente degradados e são altamente tóxicos em alguns estados oxidativos. Dentre as bactérias, as mais comuns em efluentes hospitalares são: *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* (enteropatogênica), *Salmonella spp.*, *Shigella spp.*, *Vibrio cholerae*, *Yersinia spp.*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Klebsiella pneumoniae*. Fungos filamentosos e vírus também podem ser encontrados nesses efluentes (PRADO et al., 2007).

Devido a sua complexa composição, 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). Na Tabela 1 são apresentados alguns parâmetros de qualidade de água indicados para Torres de Resfriamento.

**Tabela 1: Qualidade de água de reposição e seus limites para funcionamento do sistema de resfriamento do tipo semi-aberto, com recirculação de água.**

PARÂMETROS	UNIDADE	LIMITE 1 <sup>a</sup>	LIMITE 2 <sup>b</sup>
PH	--	6,9 – 9,0	7,0 – 8,0
TURBIDEZ	NTU	50	50
ALCALINIDADE	mg CaCO <sub>3</sub> /L	350	100
DUREZA TOTAL	mg CaCO <sub>3</sub> /L	650	200
SÓLIDOS TOTAIS	mg/L	-	800
CONDUTIVIDADE	µS/cm	-	800
CLORETOS	mg/L	500	200
SULFATOS	mg/L	200	200
SÍLICA	mg/L	50	50
FERRO TOTAL	mg/L	0,5	1,0
DBO	mg O <sub>2</sub> /L	25	25
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	75	-

Fonte: Mancuso e Manfredini (2007). <sup>a</sup> Limite 1: Water Pollution Control Federation (EPA, 1992); <sup>b</sup> Limite 2: dados de catálogo Química Zew Prod. e Equip. Ltda. (1999).

O tratamento avançado geralmente é utilizado 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 ( $\bullet\text{OH}$ ), espécie altamente reativa, capaz de degradar as mais complexas moléculas orgânicas. Os POA podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos, com ou sem irradiação ultravioleta (METCALF & EDDY, 2003).

Neste trabalho, os POA investigados foram os processos homogêneos Fenton, Foto-Fenton e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, com o objetivo de reduzir a concentração de matéria orgânica solúvel, medida pela Demanda Química Orgânica (DQO) e recalcitrantes, avaliados através da Absorvância em comprimento de onda de 254 nm (Abs<sub>254</sub>), de efluente hospitalar biotratado. A aplicação do POA teve, também, por objetivo 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.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente foi coletado na Estação de Tratamento de Esgotos do Hospital Estadual Alberto Torres, localizado em São Gonçalo, Rio de Janeiro, composta por um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente (RAFA) seguido de um Reator Biológico Aeróbio de Contato (Biodrum). Amostras foram coletadas antes do compartimento de cloração, nos meses de Abril, Julho e Novembro de 2015. Após a coleta, alíquotas foram retiradas para caracterização e o restante das amostras armazenadas em galões plásticos e refrigerados a 4°C. Os parâmetros de caracterização utilizados foram: Carbono Total (CT), Carbono Inorgânico (CI), Carbono Orgânico Total (COT), DQO, Abs<sub>254</sub>, determinados segundo metodologias descritas em APHA (2012).

As amostras foram submetidas a estudos cinéticos de POA. A princípio, foram realizados dois tipos de tratamento diferentes – oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Processo Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) – a fim de identificar que tratamento resultaria em melhor eficiência para o efluente em questão. Em seguida, analisou-se a influência da radiação ultravioleta (UV) nestes dois tratamentos. Para as reações Fenton e Foto-Fenton, foram utilizados os seguintes reagentes: solução intermediária de peróxido de hidrogênio (5763 mg/L) e sulfato ferroso heptahidratado P.A. - FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O - pois a dosagem do Fe<sup>2+</sup> foi realizada pela adição de quantidade necessária de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. As condições iniciais dos ensaios foram estabelecidas considerando-se a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária (114 mg/L) para oxidar completamente a DQO inicial do efluente hospitalar biotratado (54 mg/L), variando-se as concentrações de Fe<sup>2+</sup>, conforme as proporções descritas na Tabela 2.

Com a adição dos reagentes nos processos Fenton e Foto-Fenton, o pH do efluente foi ajustado para 3,5, permanecendo sob agitação constante por 1h. Após o período pré-estabelecido, alterou-se o pH para 7,5, e filtrou-se a solução final em papel de filtro comum. Para o ajuste de pH, foram utilizadas soluções diluídas de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio.

**Tabela 2: Condições experimentais utilizadas no processo Fenton e Foto-Fenton.**

[Fe <sup>2+</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)
1: 3	<b>38,0</b>	<b>114</b>
1: 5	<b>23,0</b>	<b>114</b>
1: 10	<b>11,4</b>	<b>114</b>

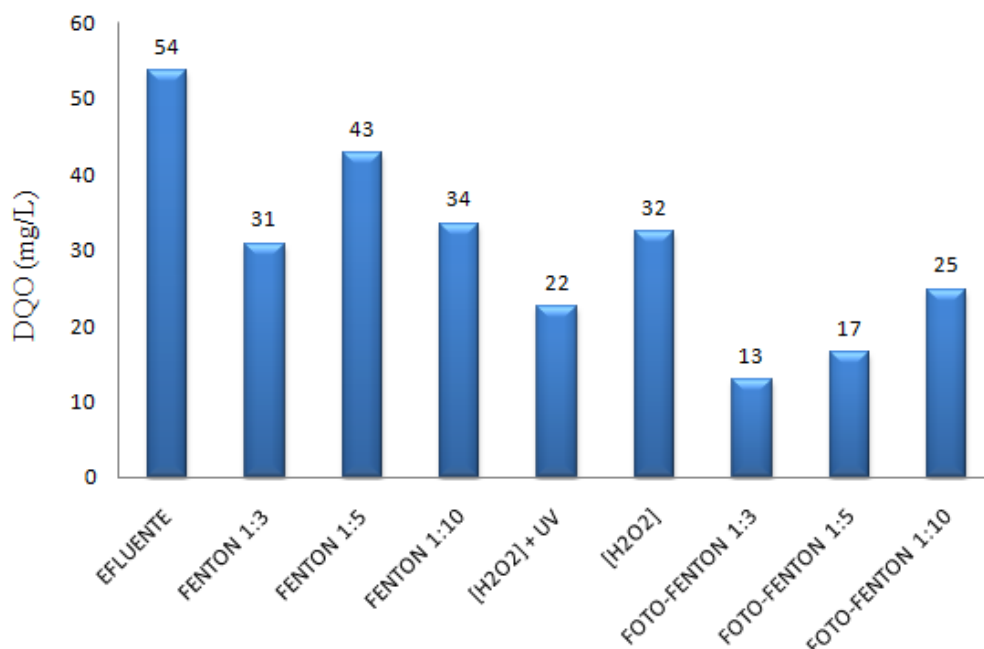
Em seguida, a solução filtrada foi encaminhada para as análises de CT, CI, COT, DQO e Abs<sub>254</sub>. Nos processos em que a radiação UV foi empregada, utilizou-se um reator tubular de inox com 1L de capacidade. Uma lâmpada UV de 25 W foi acoplada no interior do reator dentro de um tubo de quartzo. Toda a amostra que percolava pelo interior de reator sofria incidência da radiação UV. Nos testes do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, foram avaliadas diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tempos de exposição e, neste caso, o pH não foi ajustado.

Para a avaliação da presença ou ausência de *E. coli* no efluente hospitalar biotratado e nas amostras após os POA (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/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*, em 18 h a 35°C, pelo desenvolvimento de coloração amarela e observação de fluorescência, conforme descrito do Standard methods (APHA, 2012).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os valores de DQO do efluente hospitalar biotratado antes e após tratamento por POA. Nos testes de Fenton, nas razões [Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 1: 3 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou ao Fenton (Foto-Fenton) levou a melhores resultados. A aplicação conjunta de UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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, [Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 1:3, com uma DQO final de 13 mg/L e redução de 76%.



**Figura 1: DQO do efluente biotratado e após os POA (1 h de reação) Fenton 1:3, 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.**

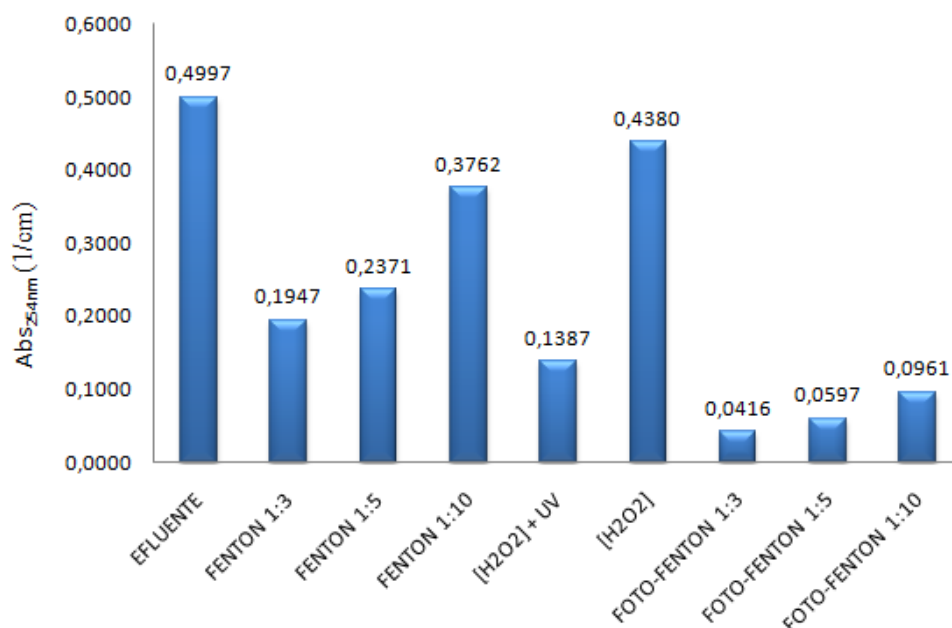
Para os processos Fenton e Foto-Fenton, verificou-se que o aumento da dosagem de  $H_2O_2$ , nas razões  $[Fe^{2+}: H_2O_2]$  de 1: 3 para 1: 10 (no Fenton) e de 1: 3 para 1: 5 e 1: 10 (no Foto-Fenton), não foi favorável à redução da DQO do efluente. Esse resultado indica que provavelmente o excesso de  $H_2O_2$  pode ter “sequestrado” o radical hidroxila em reações paralelas (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Aplicando 2,88 g de  $Fe^{2+}$  e 30% de  $H_2O_2$  (a uma vazão de 1 mL/min), no processo Fenton, Berto et al. (2009) atingiram remoções 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).

A Figura 2 apresenta os resultados de  $Abs_{254}$  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  $H_2O_2$  e Fenton, na razão  $[Fe^{2+}: H_2O_2]$  1: 10, a redução da  $Abs_{254}$  no efluente foi muito baixa, sendo obtidos valores finais de 0,38 a 0,44  $cm^{-1}$  (reduções de somente 24 e 12%, respectivamente). Para a menor razão,  $[Fe^{2+}: H_2O_2]$  1: 3, ocorreu uma maior redução de  $Abs_{254}$  para 0,14  $cm^{-1}$  (redução de 74%).

Novamente, o acréscimo de UV ao  $H_2O_2$  ou ao Fenton (Foto-Fenton) levou a melhores resultados. Pode-se observar que nos experimentos realizados com processo Foto-Fenton, houve uma significativa redução da  $Abs_{254}$  (81 a 92%), atingindo-se valores finais de 0,04 a 0,1  $cm^{-1}$  e indicando a redução dos compostos aromáticos presentes no efluente. O aumento da dosagem de  $H_2O_2$  no Foto-Fenton não favoreceu a redução da  $Abs_{254}$  do efluente hospitalar biotratado, conforme observado para a DQO.

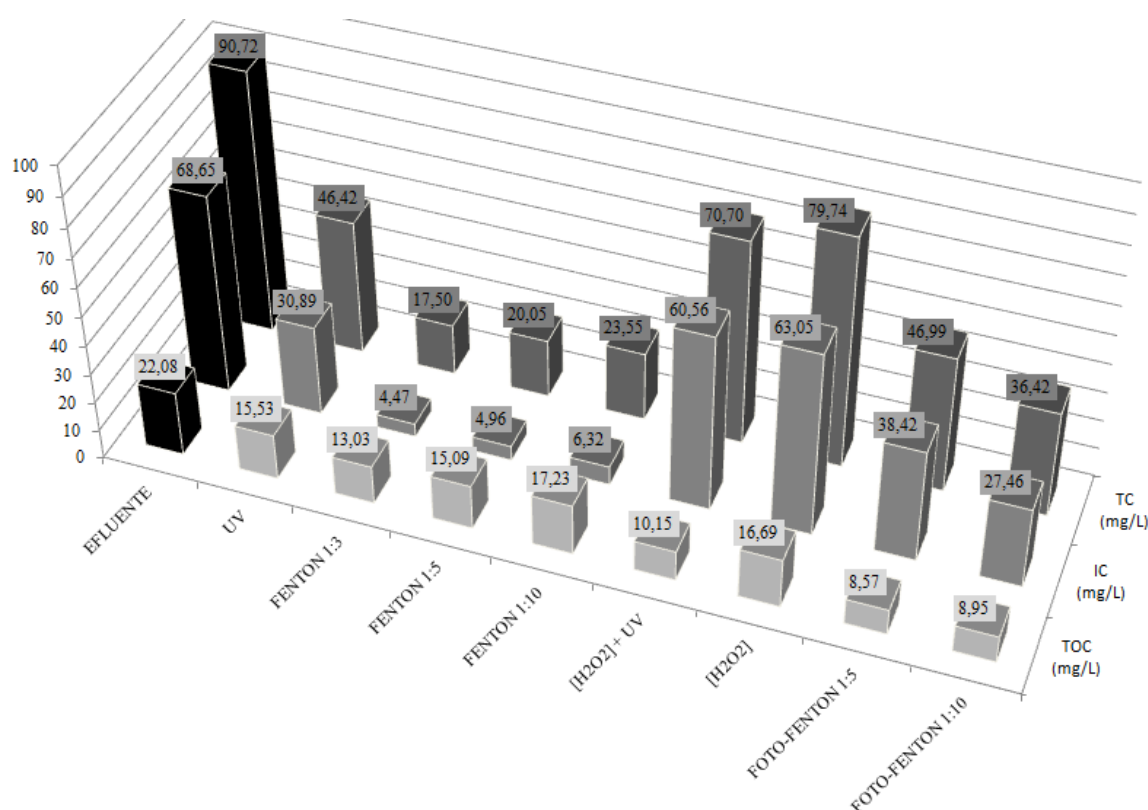


**Figura 2.  $Abs_{254}$  do efluente biotratado e após os POA (1 h de reação) Fenton 1:3, Fenton 1:10,  $[H_2O_2]$ /UV,  $[H_2O_2]$ , Foto-Fenton 1:3, Foto-Fenton 1:5, Foto-Fenton 1:10.**

A Figura 3 apresenta os resultados de CT, CI e COT do efluente antes e após tratamentos por POA. Inicialmente, verificou-se que o efluente hospitalar biotratado apresenta um maior percentual de CI (76%) em comparação ao COT (24%). Este maior teor de CI provavelmente se deve à presença de  $CO_2$  produzido no processo biológico e solubilizado no efluente devido ao pH próximo da neutralidade.

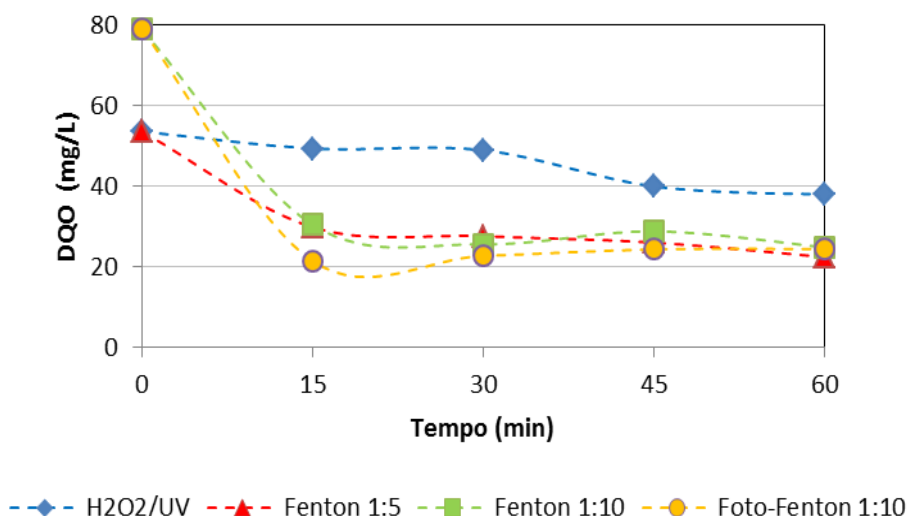
Com somente UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Fenton, a redução de COT no efluente foi muito baixa, sendo obtidos valores finais de 13 a 17 mg/L (reduções de somente 22 - 41%). O acréscimo de UV ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou ao Fenton (Foto-Fenton) levou a melhores resultados. A aplicação conjunta de UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduziu o COT para 10 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<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 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.

No caso do CI, a redução é baixa somente nos testes com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (< 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<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 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<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 1: 3.



**Figura 3: 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.**

Quatro tratamentos com POA foram selecionados para um estudo cinético, monitorando-se a DQO a cada 15 min de reação, conforme apresentado no gráfico da Figura 4. 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 após 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, destacou-se os processos Fenton e Foto-Fenton para uma avaliação da qualidade do efluente final, visando seu reúso.



**Figura 4: 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 3 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 3). Resultados similares foram observados por Berto et al. (2009), que concluiu 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 3. 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	100 - 350	1000	Ausente

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

## CONCLUSÕES

Os POA se mostraram potenciais oxidantes para degradação de matéria orgânica residual do efluente hospitalar biotratado, melhorando consideravelmente, sob determinadas condições, a qualidade do efluente final. Dentre os processos avaliados, destaca-se o Foto-Fenton com razão [Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 1:3. Apesar da ação desinfetante dos POA, não foi possível atingir os padrões de reúso para torres de resfriamento em termos de ferro total, alcalinidade e condutividade.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. Ed. Washington, DC, 2012.
2. ANDRADE, M. I. R.; PEREIRA J. B.; TROFINO J. C.; PÁDUA V. L. Avaliação de metodologias utilizadas na determinação de carbono orgânico em águas brutas e tratadas. In: Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Santa Catarina, 2003.
3. USEPA – United States Environmental Protection Agency. Guidelines for Water Reuse. , 1992
4. MANCUSO, P. C. S., MANFREDINI, B. Reuso de água em Sistema de Resfriamento. Estudo de caso: Subestação Conversora de Energia Furnas Centrais Elétricas. 2007.
5. METCALF, EDDY. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. Nova York: Tata McGraw-Hill, ed.4. 2003.
6. PRADO, T; CORAUCCI FILHO, B. Desinfecção do Lodo de Esgoto por Radiação Solar: Estudo do Comportamento de Coliformes e Patógenos. In: Anais do Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. Campinas, 2003.
7. BERTO, J., ROCHENBACH, G. C., BARREIROS, M. A. B., CORRÊA A. X. R., PELUSO-SILVA, S., RADETSKI, C. M. Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewater. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.72, p.1076-1081, dec. 2009.