

II-168 – DETOXIFICAÇÃO E DESINFECÇÃO DE EFLUENTES HOSPITALARES ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES E REATORES

Alexandre Straatmann⁽¹⁾

Graduando Engenharia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC.

Rômulo de Oliveira Schwaickhardt⁽²⁾

Químico Industrial pela Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC

Deivid Kern⁽³⁾

Biólogo e Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Dr. Ênio Leandro Machado⁽³⁾

Químico Industrial, Doutor em Engenharia, professor do Departamento de Química e Física - UNISC

Adriane Lawisch Rodriguez⁽⁴⁾

Engenheira Química, Doutora em Engenharia, professora do Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias - UNISC

Endereço⁽³⁾: Avenida Independência, 2293. Bairro Universitário. Santa Cruz do Sul - RS - CEP: 96815-900 - Brasil - Tel: (51) 3717-7545 - e-mail: enio@unisc.br

RESUMO

As crescentes restrições para descarte dos efluentes, especialmente quanto a detoxificação e desinfecção, incluem a necessidade de unidades de tratamento nas fontes geradoras. Este é o caso de demanda dos efluentes hospitalares. Neste trabalho foram desenvolvidas técnicas para a confecção de fotocatalisadores e de reatores capazes de realizar Processos Oxidativos Avançados (POAs), sendo a ozonização gerada *in situ* e fotocatalise combinados para fins de detoxificar e degradar o efluente. Durante a pesquisa foram desenvolvidos dois reatores e três catalisadores, sendo estes, sempre utilizando TiO_2 nanoestruturado desenvolvido no próprio laboratório. É importante destacar que não há um pré-tratamento do efluente avaliado que é descartado diretamente no esgoto, mesmo possuindo características iniciais de alta toxicidade, DBO₅ e DQO. Os principais resultados apontam eficiência de descolorimento para a molécula modelo rodaminab. Valores de k de $0,028 \text{ min}^{-1}$ estabelecem potencial para uso do processo fotoozonização catalítica como etapa de polimento para desinfecção e detoxificação de efluentes terciários.

PALAVRAS-CHAVE: Processos oxidativos avançados, Detoxificação, Ozônio, Dióxido de titânio.

INTRODUÇÃO

As crescentes restrições para descarte dos efluentes, especialmente quanto a detoxificação e desinfecção, incluem a necessidade de unidades de tratamento nas fontes geradoras. Este é o caso de demanda dos efluentes hospitalares, os hospitais são instituições que consomem uma quantidade significativa de água diariamente, na faixa entre 400 a 1200 litros/leito/dia e geram igualmente significativas quantidades de efluentes (EMMANUEL et al., 2005).

O volume de efluente liberado pelas lavanderias hospitalares é alto, podendo chegar a 4m^3 de água utilizada por lavagem, dependendo do tamanho do equipamento. Esta água é liberada sem tratamento prévio, sendo então de grande problema ambiental devido a alta carga patogênica, DBO, DQO, e consequentemente a sua alta toxicidade.

Dentre os processos de tratamento avançados de efluentes que contenham corantes, destaca-se os POA's (Processos Oxidativos Avançados), que tem por objetivo mineralizar os poluentes orgânicos através da geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), de modo a transformá-los em substâncias inertes, como por exemplo, o dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos (Teixeira, 2004).

O estudo com corantes é bastante aplicado como etapa inicial do desenvolvimento de POA's, proporcionando ajustes de taxa de irradiação em processos fotoquímicos, mecanismos de transferência gás-líquido,

configurações para suporte de fotocatalisadores e posteriores separações de fases (Li, 2008). Aplicações com as amostras reais constituem a etapa posterior.

As amostras de efluentes estudadas foram coletadas em um hospital regional localizado no Vale do Rio Pardo, região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. O hospital possui atualmente 180 leitos destinados ao atendimento dos pacientes, sendo a equipe de funcionários compostas por aproximadamente 488 funcionários, divididos em quatro turnos de trabalho. O mesmo possui também aproximadamente 10.700 internações anuais, com mais de 32 mil atendimentos ambulatoriais, 6.700 cirurgias, 1.500 partos e serve aproximadamente 295 mil refeições anualmente (Kern, 2012).

A lavanderia, local selecionado para o estudo do efluente em questão, possui idade aproximada de 60 anos, sendo que atualmente, 13 funcionários são encarregados por atuar nesta área do hospital.

MATERIAIS E MÉTODOS

Desenvolvimento dos catalisadores

Durante o período de pesquisa foram realizados três preparos distintos para a obtenção do catalisador contendo dióxido de titânio (TiO_2), sendo eles:

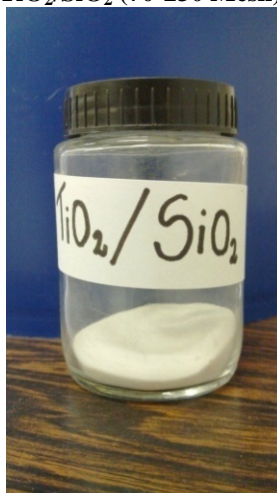
- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (70-230 Mesh);
- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1-3mm);
- TiO_2/PEBD .

Também foi realizado difração por raio-X para verificar qual a fase obtida do TiO_2 durante os preparos, podendo ser rutilo, broquita ou anatase.

Catalisador [$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (70-230 Mesh)]

Para desenvolver o catalisador foi utilizado a sílica-gel de grande área superficial (70-230 Mesh). A partir dos estudos de Giongo (2010), realizou-se a preparação do catalisador em que se utilizou o tetraisopropóxido de titânio IV (TIPT, 98%, SIGMA – ALDRICH), isopropanol P.A (GQ Industrial S.A) e sílica gel (70 – 230 Mesh, MERCK). O preparo se caracteriza pela mistura do TIPT com isopropanol e sílica sob agitação constante por 72h. Após a agitação o material foi filtrado e lavado com água deionizada e levado para estufa para secagem. O material seco é então calcinado à 600°C para a obtenção do catalisador. O material obtido é um TiO_2 nanoestruturado suportado em sílica-gel.

Figura 1 – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (70-230 Mesh) preparado.

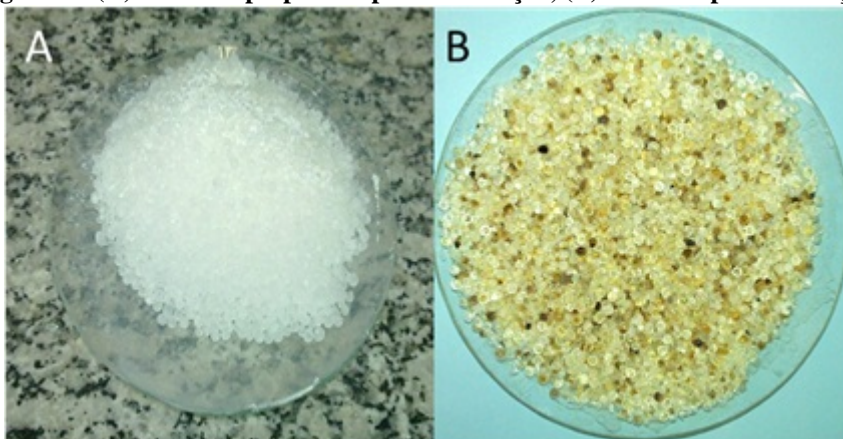


Catalisador [TiO₂/SiO₂(1-3mm)]

O desenvolvimento deste catalisador teve por objetivo eliminar o problema da perda de material entre cada experimento através do uso de um meio suporte de maior diâmetro. Foi então utilizada sílica branca de cromatografia com diâmetros entre 1 e 3 mm.

O método de preparo utilizado foi síntese do sol-gel para TiO₂/SiO₂ de acordo com Qourzal, 2008. De acordo com este método utilizou-se uma proporção de 2:1 de Tetraisopropóxido de titânio e Isopropanol. Em seguida, deixou-se o material em agitação por um período de 1 hora. Fez-se também a diluição com água deionizada. Após a diluição do material a solução foi ajustada para pH 2 utilizando HNO₃ 1 M. Ajustado o pH da solução, o material ficou sob agitação por cerca de 1 hora. Após foi adicionado sílica na solução.

Figura 2 - (A) Material preparado para calcinação, (B) Material pós-calcinação.

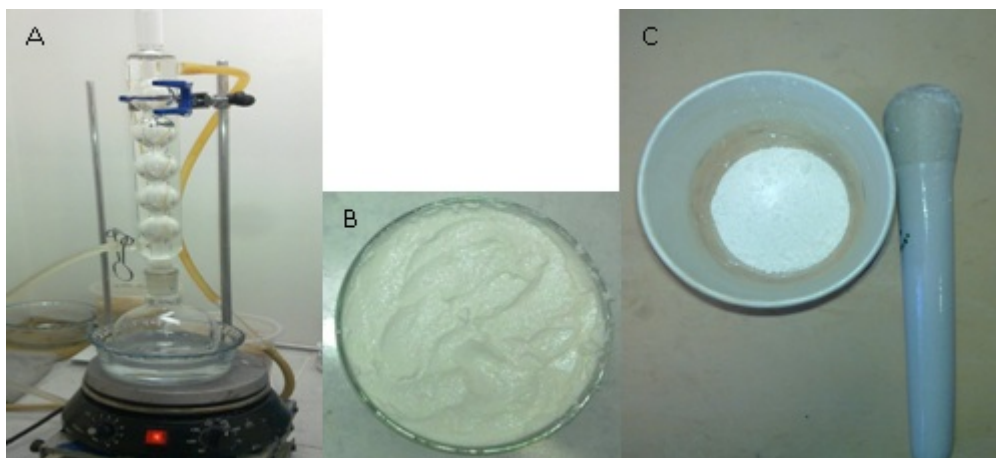


Realizada a aplicação da sílica, foi deixado novamente o material em agitação por 2 horas conforme procedimento. O pH foi alterado para 3 utilizando-se NaOH 5% m/v e foi deixado sob a agitação por mais 45 minutos. Feita a agitação da solução, foi realizado o processo de lavagem-centrifugação (Centrifuga - Labtec). Após, o material foi levado a uma estufa a uma temperatura de 70° C por um período de 6 horas. O principal objetivo foi realizar a secagem da sílica, visando eliminar qualquer umidade no material. Realizada a secagem, encaminhou-se a amostra a um processo de calcinação por um período de 2 horas com temperatura de 400° C. Após efetuou-se a lavagem da sílica com água deionizada até finalizar a separação da solução leitosa esbranquiçada. Finalmente secou-se o material novamente a 70°C por 2 horas e obteve-se o catalisador.

Catalisador (TiO₂/PEBD)

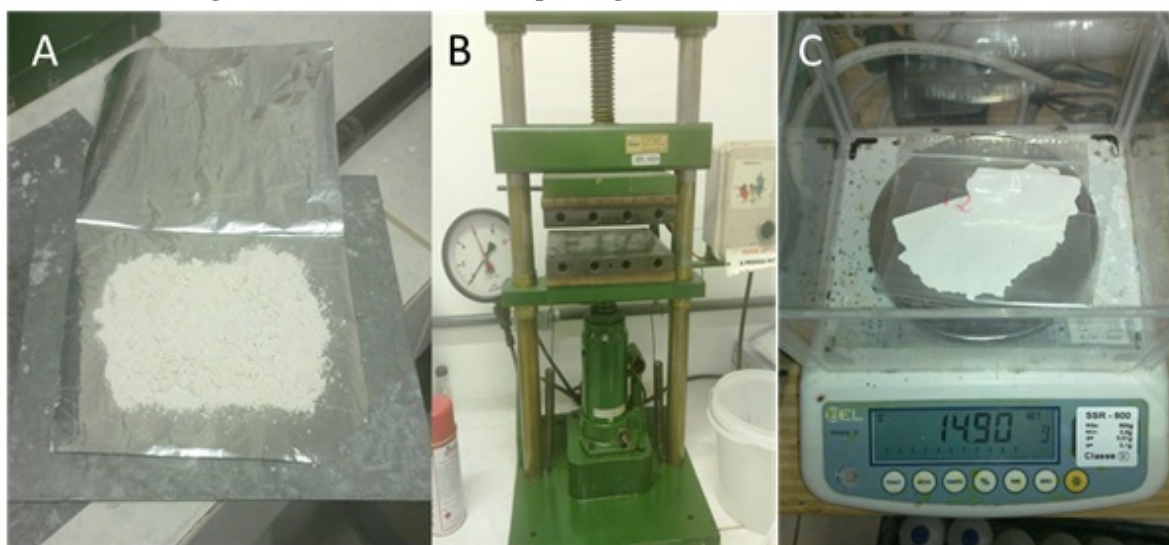
O TiO₂ nanoestruturado obtido neste procedimento foi desenvolvido através do método de Giongo (2010), o mesmo utilizado para o primeiro catalisador, porém o catalisador foi fixado em polietileno de baixa densidade (PEBD), com referência ao método descrito por Magalhaes (2010) com algumas modificações. O método de Magalhaes (2010) utiliza TiO₂ P25 da Degusa com o objetivo de utilizar o catalisador em forma de pó. As modificações envolveram o uso de TiO₂ nanoestruturado e ao invés de utilizar o catalisador em pó, o material foi prensado para a obtenção de placas.

Figura 3 – (A) Dissolução PEBD em xileno, (B) Mistura com TiO_2 , (C) Material triturado.



Depois de obtido o TiO_2 nanoestruturado, o mesmo foi misturado em uma solução de xileno e PEBD e seco em uma estufa a vácuo para eliminar o solvente. O material então foi triturado e posto em uma prensa hidráulica com aquecimento, sendo então, obtidas as placas fotocatalíticas.

Figura 4 – (A e B) Processo de prensagem, (C) Material confeccionado.



DESENVOLVIMENTO DOS REATORES

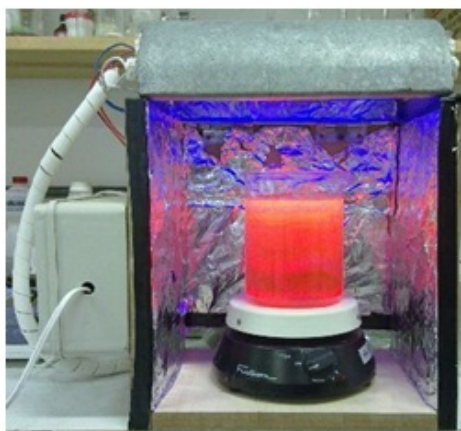
Reator seção circular

Este reator foi desenvolvido para a realização de testes focados na fotocatalise.

Para a realização dos testes com o catalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (230 Mesh) foi utilizada um reator (Figura 9) com lâmpada UV 254 nm germicida de 15 W SCT G13/T8, configurada em sistema emerso e irradiando um reator 2L de volume útil (copo de Becker) com agitação magnética. Os testes envolveram a aplicação do catalisador (3 g L^{-1}) em 1 L de efluente. Os testes foram de oito horas tendo amostras coletadas a cada duas horas. Para as análises foram utilizadas amostras antes e após a centrifugação, verificando a eficiência da separação do catalisador através da centrifugação. Para verificar a intensidade da radiação emitida da lâmpada UV foi utilizado um radiômetro digital (RS – 232, modelo MRUR – 203) faixa de detecção de 254 nm (UVC), obteve-se uma dosagem de $1,9 \text{ mWcm}^{-2}$.

Para a análise do efluente foram utilizados os seguintes parâmetros: DQO, pH, turbidez e espectro de varredura.

Figura 5 - Vista frontal do reator para fotocatalise. Fonte: Registro do autor, 2012.



Reator de fluxo laminar (O_3 /UV/ TiO_2)

O reator foi desenvolvido para a geração de ozônio (O_3) e a fotocatalise utilizando dióxido de titânio (TiO_2) preparado com diferentes métodos.

Definiu-se a utilização de lâmpada UV para a geração fotoquímica *in situ* de O_3 . Foi necessário confeccionar um reator com uma vedação eficiente para que não houvesse liberação indesejada do O_3 . Na Figura 7 pode-se observar o reator concebido.

Para confeccionar o reator foi utilizada uma chapa de acrílico de 5mm e 6mm, devido a sua resistência, fácil manuseio e por ser um material inerte em relação as reações presentes no processo de tratamento. A lâmpada utilizada é uma UVC (280 - 100nm) de 15w, necessária para o processo de fotocatalise com o TiO_2 e para a geração de O_3 , que ocorre abaixo dos 180nm. Compendo ainda o reator, utilizou-se uma proveta de 1 litro e uma bomba peristáltica que possui duas funções, recircular o efluente e bombear o O_3 gerado para a proveta. O método de Flamm foi novamente aplicado para determinação de ozônio nas correntes de ar ozonizado. O reator foi confeccionado com a parte central na forma de chicanas (Figura 6). Os catalisadores foram inseridos entre as chicanas.

Os testes foram caracterizados com duração de 180min, sendo coletadas amostras a cada 30min. Os primeiros testes com cada catalisador se deram utilizando Rodamina B como molécula modelo, para que a eficiência de cada material possa ser determinada foram avaliadas parâmetros como cor ($\lambda=550$ nm), turbidez e espectro de varredura.

Figura 6 – (A) Disposição do catalisador TiO_2 /PEBD, (B) Disposição do catalisador fixado em sílica (1-3mm).

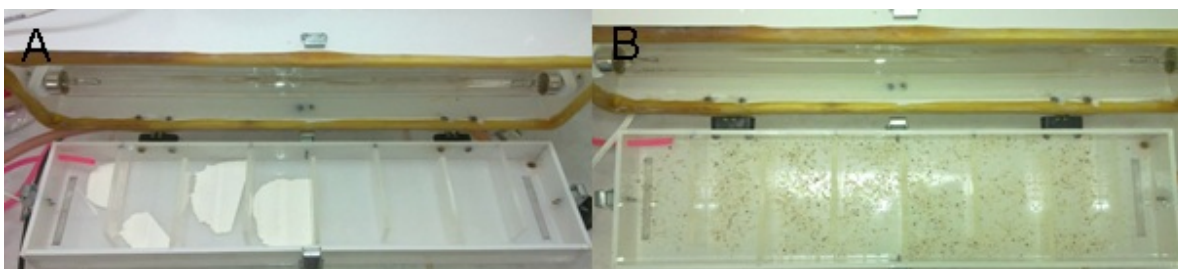
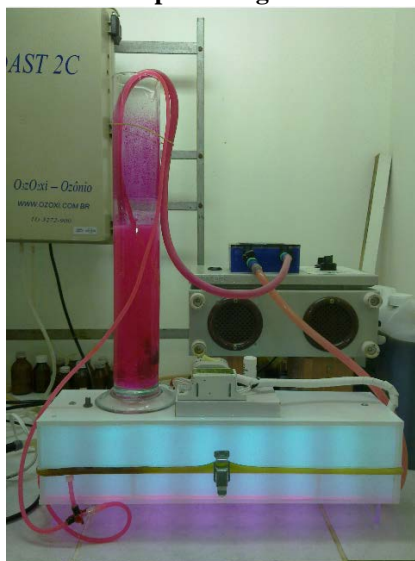


Figura 7 – Reator completo. Registro do autor, 2012.

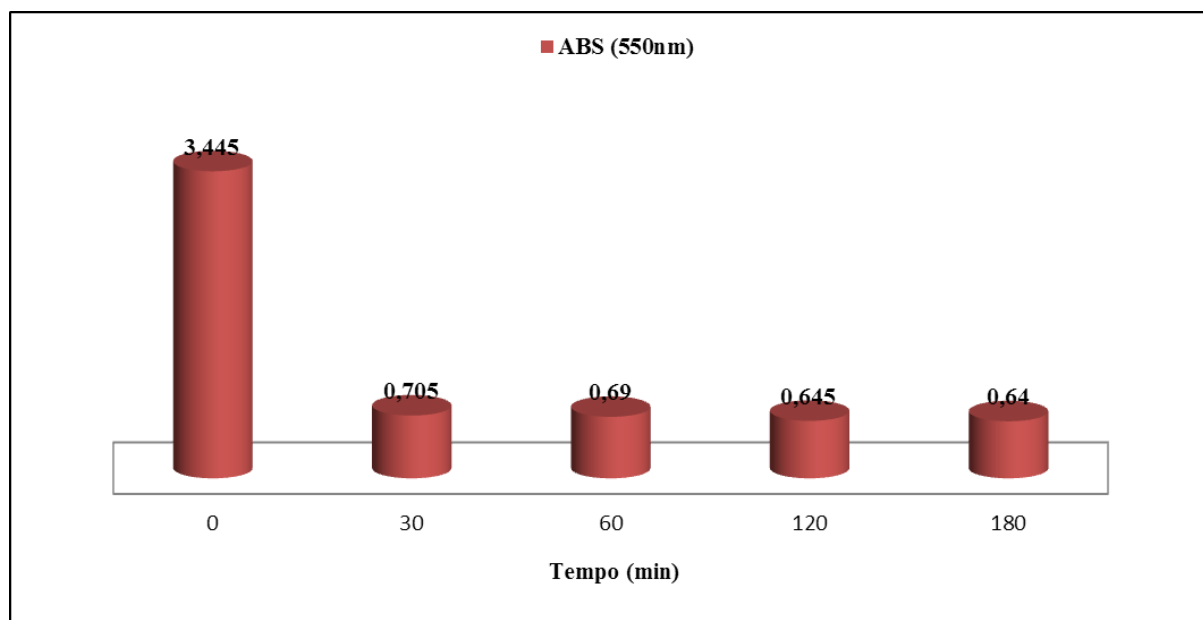


RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resultados com Reator Circular

As melhores condições de tratamento utilizando a Rodamina B como molécula modelo foram caracterizadas com concentração de 3gL^{-1} do catalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (70-230 MESH) durante um período de 3h com 20mgL^{-1} do corante utilizando processo UV/ TiO_2 de acordo com a Figura 2.

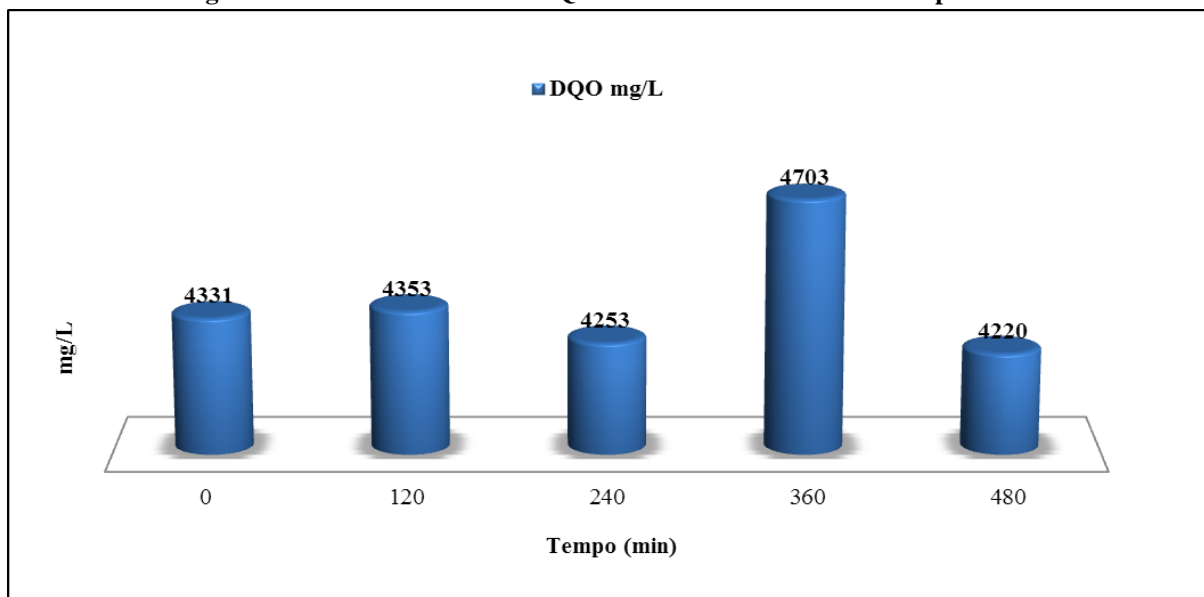
Figura 8 - Valores referentes a melhor condição de tratamento para Rodamina B.



Após a realização dos ensaios utilizando Rodamina B como molécula modelo iniciou-se os testes com a aplicação do efluente hospitalar, onde foram verificados diferentes parâmetros, como pH, turbidez e a DQO. Por meio das análises realizadas durante o presente trabalho de pesquisa pode-se verificar na Figura 3 que ocorreram variações quanto aos valores referentes à DQO da solução preparada. Esta variação pode ser

resultado de uma formação de subprodutos durante a realização da análise, ou até mesmo em função do aumento da turbidez causada pela liberação do TiO_2 na solução.

Figura 9 - Valores referentes à DQO do efluente de lavanderia hospitalar.



Os testes preliminares não apresentam reduções significativas para parâmetros gerais como o caso da DQO, mas podem se concentrar no aspecto da ecotoxicidade ou poluentes prioritários.

Resultados com Reator de fluxo laminar

Através do método de Flamm foi verificado que o novo reator é capaz de gerar $395,3 \text{ mg.h}^{-1}$, valor baixo se comparado com o obtido através do ozonizador RADAST 2C da marca OZOXI que é capaz de gerar até 2 g.h^{-1} . Porém deve ser relevado o custo/benefício.

A partir dos testes com Rodamina B, foram avaliadas as características do reator, podendo verificar que obteve-se um bom índice de degradabilidade da molécula apenas com a utilização do O_3 gerado pelo reator e que o uso do catalisador em forma de placas resultou em um ganho considerável no descolorimento do corante.

Os melhores resultados obtidos foram através do uso do TiO_2 nanoestruturado fixado em PEBD, obtendo uma constante cinética (k) de $0,028 \text{ min}^{-1}$, indicando maior degradação da molécula modelo. No comparativo com outros trabalhos de fotocatalise, Li et al.(2008) empregou TiO_2 anatase fixado em carvão aativado, obtendo valores de $k = 0,018 \text{ min}^{-1}$ nas melhores condições de ensaio (1 mol L^{-1} de rodamina B e 40 mWcm^{-2} de radiação UV). Nas condições aqui desenvolvidas, trabalhou-se com $4,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de rodamina B e com $2,7 \text{ mWcm}^{-2}$ de radiação UV. Deve ser ainda considerado que a quantidade obtida do catalisador ocupa uma área muito pequena do reator, de aproximadamente 195 cm^2 podendo obter uma eficiência maior uma vez que a área útil total do reator, de 541 cm^2 , seja totalmente preenchida.

Figura 10 – (A) Descolorimento da Rodamina B com O_3 gerado pela lâmpada do reator, (B) Descolorimento da Rodamina B com ozonização fotocatalítica [$O_3/UV/TiO_2/SiO_2(1-3mm)$].

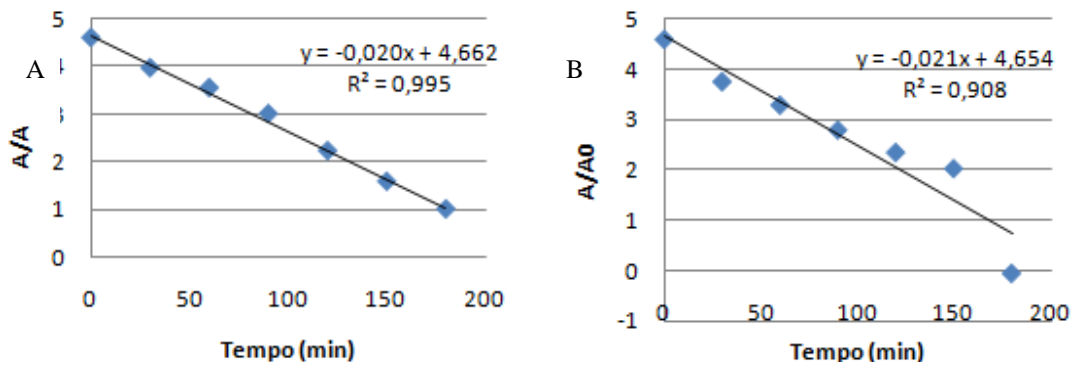
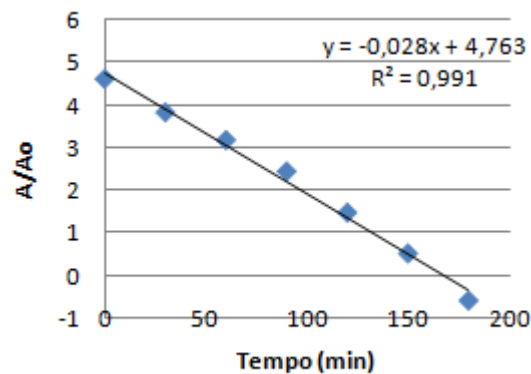
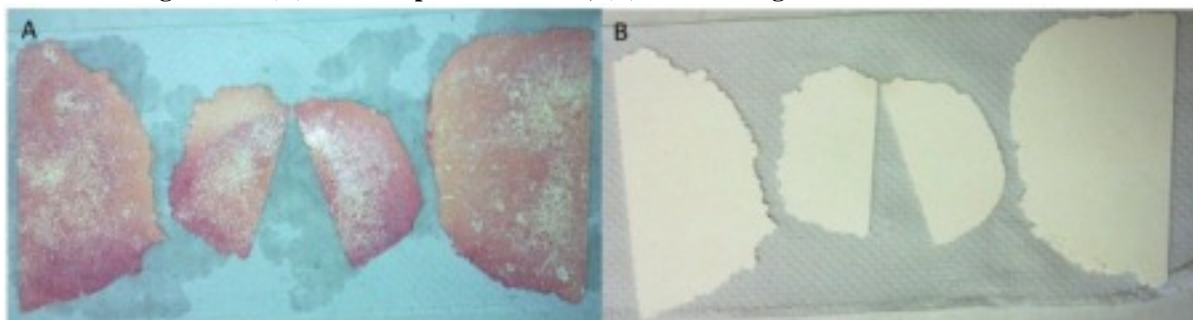


Figura 11 - Descolorimento da Rodamina B com processo de ozonização fotocatalítica [$O_3/UV/TiO_2(PEBD)$].



Após cada teste, os catalisadores eram regenerados, o material fixado em sílica foi sujeito a calcinação a $400^\circ C$, enquanto as placas contendo PEBD foram regeneradas através da fotocatalise (Figura 12), o material é disposto no próprio reator por 5h. De acordo com a Figura 13 é observado que o catalisador é regenerado, recuperando sua cor inicial enquanto sua eficiência é mantida.

Figura 12 - (A) material pós tratamento; (B) material regenerado através do UV.



O teste de 3h utilizando $O_3/UV/TiO_2/PEBD$ demonstrou redução nos valores de turbidez, DBO e DQO (Tabela 1).

Tabela 1 - Resultados do efluente hospitalar utilizando ozonização fotocatalítica com TiO_2 /PEBD.

TEMPO (min)	pH	TURBIDEZ (NTU)	DBO5 (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	DQO/DBO
0	7,4	166,94	2775	4666,67	1,68
60	7,8	124,40	2725	4433,33	1,62
120	7,8	102,32	2600	4333,33	1,66
180	7,7	87,24	2375	4233,33	1,78

Os resultados obtidos não demonstram uma degradação considerável do efluente, vale destacar a relação DQO/DBO, onde valores abaixo de 2,5 são considerados biodegradáveis.

A partir do difratograma analisado (Figura 13), se observa uma grande quantidade de material na fase anatase. Segundo alguns autores, a fase anatase apresenta maior atividade catalítica do que outras fases apresentadas pelo dióxido de titânio. Sendo assim, o desenvolvimento do catalisador demonstrou-se muito eficiente.

Figura 13 - Difração por RAIO-X do dióxido de titânio desenvolvido.

Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula	Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula
1 00-004-0477	79	Anatase, syn	TiO ₂	11 01-089-4921	73	Anatase, syn	TiO ₂
2 01-071-1166	78	Anatase	TiO ₂	12 00-001-0562	70	Anatase	TiO ₂
3 01-078-2486	76	Anatase, syn	TiO ₂	13 01-086-1156	69	Anatase, syn	TiO ₂
4 01-084-1286	76	Anatase, syn	TiO ₂	14 01-086-1157	68	Anatase, syn	TiO ₂
5 00-021-1272	76	Anatase, syn	TiO ₂	15 01-078-2004	62	Titanium Nitride FL...	TiN F
6 01-071-1167	75	Anatase	TiO ₂	16 00-022-0502	61	Aluminum Titaniu...	Al ₄ Ti ₂ Si ₂ O ₁₂
7 01-084-1285	75	Anatase, syn	TiO ₂	17 01-083-2243	61	Anatase, syn	TiO ₂
8 01-071-1168	74	Anatase	TiO ₂	18 01-081-1387	57	Titanium Tin Oxide	(Ti _{0.85} Sn _{0.15})O ₂
9 03-065-5714	74	Titanium Oxide	TiO ₂	19 01-071-1169	56	Anatase	TiO ₂
10 01-073-1764	74	Anatase, syn	TiO ₂	20 00-002-0406	51	Anatase	TiO ₂

CONCLUSÕES

O uso do corante Rodamina B como molécula modelo, proporcionou verificar o descolorimento de até 99% no reator de fluxo laminar com o uso de PEBD como meio suporte para o TiO_2 . Neste reator a taxa de geração de ozônio fotoquímico foi de 389,3 mg.h⁻¹, vale observar que a geração de ozônio pode ser potencializada, seja através da adição de outra bomba peristáltica para o aumento da vazão de ar ou pela adição de mais lâmpadas UV.

O conjunto reator circular/ TiO_2 /sílica (70-230 Mesh) mostrou resultados satisfatórios, comprovando a eficiência fotocatalítica do TiO_2 servindo então como preparo padrão para a composição do catalisador fixado em PEBD.

O catalisador suportado em sílica de maior granulometria (1-3mm) não obteve os resultados esperados pois não houve fixação de TiO_2 na sílica, sendo que soluções coloidais (esbranquiçadas) sempre foram obtidas nos usos sequenciais do fotocatalisador.

Os bons resultados obtidos com o catalisador TiO_2 /PEBD revelaram suas características de fotocatalise, não aumento de turbidez e fácil regeneração. Isto confere possibilidades de diversas aplicações.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. TEIXEIRA, C. A. B.; JARDIM, J. F., *Processos Oxidativos Avançados – conceitos teóricos*, Caderno Temático, VOL. 3, 2004.
2. GIONGO, N. C. *Preparo e Caracterização de materiais fotocatalíticos a base de sílica – gel e TiO_2 via processos sol gel utilizando Tetraisopropóxido de titânio como precursor*, 2010. Relatório de atividades apresentado ao Programa Institucional de Iniciação Científica (PIBIC) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.
3. EMMANUEL, E., PERRODIN, Y., KECK, G., BLANCHARD, J-M., and VERMANDE, P. *Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network*. *Journal of Hazard Mater* 2005;117:1–11.
4. QOURZAL, S., BARKA, N., ASSABBANE, A., NOUNAH, A., IHLAL, A., AIT-ICHOU, Y. *Sol-gel synthesis of TiO_2 – SiO_2 photocatalyst for β -naphthol photodegradation*, 2008. Science Direct.
5. MAGALHAES, F. et al. *TiO_2 /LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants*, 2010. Science Direct.
6. KERN, D. I. *Avaliação da ozonização fotocatalítica no tratamento de efluentes da lavanderia hospitalar, por meio de ensaio ecotoxicológicos e genotóxicos*, 2012.
7. Li, Y. *Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO_2 -coated activated carbon: Roles of TiO_2 content and light intensity*, 2010. Science Direct.