

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**AVALIAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON E  
FOTO-FENTON NA REMOÇÃO DE MATÉRIA  
ORGÂNICA E TOXICIDADE EM UM EFLUENTE  
HOSPITALAR**

**Larissa Marques Diniz**

**Belo Horizonte**

**2015**

**AVALIAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON E  
FOTO- FENTON NA REMOÇÃO DE MATÉRIA  
ORGÂNICA E TOXICIDADE EM UM EFLUENTE  
HOSPITALAR**

**Larissa Marques Diniz**

**Larissa Marques Diniz**

# **AVALIAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON E FOTO-FENTON NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E TOXICIDADE EM UM EFLUENTE HOSPITALAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição

Orientador: Liséte Celina Lange

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2015

D585a	<p>Diniz, Larissa Marques. Avaliação do reagente de Fenton e Foto-Fenton na remoção de matéria orgânica e toxicidade em um efluente hospitalar [manuscrito] / Larissa Marques Diniz. – 2015. 65 f., enc.: il.</p> <p>Orientadora: Liséte Celina Lange.</p> <p>Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 57-65.</p> <p>1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. I. Lange, Liséte Celina. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p>CDU: 628(043)</p>
-------	--

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

## AGRADECIMENTOS

Não imaginei que poderia crescer tanto em tão pouco tempo. As experiências que vivi ao longo desse mestrado me capacitaram para vida acadêmica mas também para a “vida real”. O crescimento profissional quando vem acompanhado do crescimento pessoal é muito gratificante. Deus é sábio e por isso me propôs tal desafio. Devo agradecer-Lo por tamanha alegria a mim proporcionada. Com Ele meus momentos difíceis foram transformados em confiança, os de desespero convertidos em fé e hoje posso dizer que tudo aconteceu da melhor forma possível. Obrigada meu Pai, por conduzir tão brilhantemente meu caminho.

Não poderia deixar de agradecer as pessoas que mais me incentivaram a correr atrás desse sonho. Meu pai e minha mãe, meus amores. Guerreiros que me ensinaram a batalhar, a sonhar a aspirar ser uma pessoa melhor. Graça a dedicação deles pude investir na minha formação profissional. Nunca me cobraram nada, somente que eu fizesse tudo com amor e com um sorriso no rosto. Obrigada por permitirem trilhar meu próprio caminho.

Esse trabalho também é dedicado ao Dani doido e Roberto (Trem), meus amigos, meus amores e meus guardiões. Através das inúmeras palavras de incentivo, através das sessões de terapias gratuitas e das inúmeras tentativas em me acalmar, me fizeram perceber que sonho “sonhado junto” é mais gostoso. Vocês foram fundamentais para a conclusão desse trabalho. Obrigada por serem vocês, por serem anjos na minha vida. É difícil descrever tanto amor.

A minha jornada também não seria possível sem meus mentores. A querida Lisete agradeço por ser minha mãe nas horas vagas, por saber acalmar um coração aflito, por apontar o caminho quando tudo parece perdido. Por me desafiar sempre, por querer tirar o meu melhor. A profa Mônica que não desistiu de mim, mesmo quando eu não acreditava na minha própria capacidade em superar a dificuldade das matérias do DESA. A profa Camila que me ensinou a gostar de POA, a entender os mecanismos mais difíceis, a questionar e analisar os resultados obtidos nas aulas experimentais. Camila você sem querer conquistou uma admiradora nada secreta. A profa Miriam, que abriu as portas do DESA, local que só tenho boas recordações. A profa Silvia por ter paciência quando minha formação acadêmica me limitou.

Nos bastidores ainda tenho muito a agradecer. Tive o prazer de conviver e conhecer pessoas incríveis no meu local de trabalho. Colegas de profissão que acabaram virando amigos. A Lala e a Danusa por me proporcionar os melhores almoços da minha vida, você me davam

paz, amor e carinho. Aos amigos do antigo TRATALIX, em especial ao Eghon meu companheiro de análises difíceis, por abraçarem a mesma causa, por me incentivarem a buscar algo melhor. Aos meus colegas de grupo (SIGERS), por melhorar cada vez mais meu trabalho, por me acalmarem nas horas em que um “cisco insistia ficar em meus olhos”, por me mostrarem caminhos que ainda não havia percebido. Agradeço também ao grupo GEAPS e POA Control, em especial a Bia, Babi, Lygia, Rafa e Cacá por serem tão boas pra mim. Babi com sua didática maravilhosa conseguia me explicar as matéria “mais terríveis” da engenharia química. Não tinha hora nem lugar, sempre que precisava a Babi não poupava esforços em me ensinar. Meu mestrado tem vocês como uma das vigas de sustentação.

Esse trabalho também é dedicado a Aline e Debinha, uma amizade começada no mestrado e que desejo que dure para sempre. Obrigada por me acalmarem, por serem amigas e parceiras.

Agradeço também ao José, um anjo enviado para me ajudar. Ele apareceu em um momento onde eu precisei de ajuda. Não conseguiria desempenhar todo esse trabalho sozinha,, mas com ele as coisas ficaram mais simples ou menos terríveis rs.

A Dani, a Tata e a Quel por me acompanharem durante as melhores e piores fases da minha vida.

A Elci, dos hospital das clínicas, tenho que agradecer pela prontidão. Em pouco tempo estabelecemos uma parceria, confiança que foram fundamentais para o sucesso nesse trabalho. Obrigada Elci por corresponder sempre que precisei.

Agradecer é muito bom. Gosto de reconhecer que não sou “sozinha no mundo” que meus amigos, meu amor, minha família e Deus são a base de tudo que faço. Sou grata a todos que participaram de forma direta ou indireta dessa pesquisa. Quero, ainda nessa vida, retribuir todo carinho, amor e dedicação que recebi.

A todos vocês que tem cadeira cativa no meu coração: MUITO OBRIGADA.

## RESUMO

O efluente hospitalar origina-se nas mais diversas atividades presentes em um hospital tais como: cozinha, sistema de lavanderia, sistemas de aquecimento e resfriamento, laboratórios, departamentos de radiologia, ambulatoriais, centros de transfusão e enfermarias. Portanto, é um efluente variável tanto do ponto de vista de caracterização físico-químicas quanto de vazão. Os principais contaminantes presentes são: substâncias químicas persistentes e uma mistura complexa de matéria orgânica, detergente, surfactante, antissépticos, solvente e fármacos. Também possui em sua composição bactérias que podem interferir no ecossistema natural, modificando o arranjo das comunidades bacterianas. No Brasil há uma tendência em classificar esse como um efluente doméstico, resultando em um tratamento conjunto. Entretanto, o efluente hospitalar possui uma toxicidade elevada, de 5 a 15 vezes superior ao esgoto doméstico e por isso, o tratamento biológico convencional deixa de ser um método atrativo. Novas tecnologias vem sendo investigadas objetivando a remoção adicional de poluentes, antes do lançamento no corpo receptor. Nesse contexto destaca-se os Processos Oxidativos Avançados. O presente trabalho objetiva a avaliação do reagente de Fenton e Foto-Fenton na remoção de carga orgânica e toxicidade do efluente do Hospital das Clínicas (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil). O efluente estudado apresenta uma elevada carga orgânica e uma alta concentração de sólidos suspensos. É possível perceber também uma variação na caracterização físico-química e na vazão do mesmo. Foram investigados os dados secundários de caracterização do efluente hospitalar, período de outubro de 2013 a abril de 2014, e após essa etapa partiu-se para a aquisição de dados primários. Foram realizadas 5 campanhas de amostragem, essa foi composta totalizando 7 horas de coleta. Dois pontos de coleta foram investigado: Ponto 1, que referente a amostra 1, que contempla as águas residuárias geradas no Centro de Material esterilizado e lavanderia e Ponto 2, referente ao efluente gerado na Ala Norte, Sul, Leste e Oeste do hospital. Após essa etapa optou-se pela junção das amostras 1 e 2, gerando dessa forma a amostra 3, efluente que passou pelas etapas de planejamento de experimentos e tratamento. Segundo o planejamento de experimentos, feito pelo software Minitab, a melhor dosagem de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  foi de respectivamente 1000 mg/L e 500 mg/L. Partiu-se então para o tratamento do efluente via Fenton e Foto-Fenton. O reagente de Fenton foi capaz de remover 85% da DQO e 55% de COT e o Foto-Fenton 90,7 % de DQO e 77,9% de COT. Afim de investigar a qualidade do efluente as amostras 1, 2 e 3 passaram pelo teste de toxicidade aguda com a bactéria marinha *Alivibrio Fischeri*. Observou-se que as amostras 1 e 3 foram dadas como não tóxica e a 2 apresentou toxicidade.

O efluente tratado via Fenton, apesar de não acusar toxicidade, detectou-se *hormesis* e no efluente pós Foto-Fenton foi detectado toxicidade. Dessa forma, os tratamentos se mostraram eficientes na remoção de carga orgânica entretanto, destaca-se a necessidade do acompanhamento da toxicidade crônica afim de avaliar o real impacto poluidor do efluente.

Palavras-chave: Efluente Hospitalar; Fenton; Foto-Fenton

## ABSTRACT

The hospital sewage originates in various activities present in a hospital, such as: kitchen, laundry system, heating and cooling systems, laboratories, radiology departments, outpatient departments, transfusion centers and nurseries. Therefore, it is a variable effluent from the point of view of physico-chemical characterization and flow. The main contaminants are persistent chemicals and a complex mixture of organic matter, detergent, surfactant, antiseptic, solvent and drugs. It also has in its composition bacteria that can interfere with the natural ecosystem by modifying the arrangement of bacterial communities. In Brazil there is a tendency to classify these as a domestic wastewater effluent, resulting in a set treatment. However, the hospital sewage has a high toxicity, 5 to 15 times higher than domestic sewage and therefore, the conventional biological treatment ceases to be an attractive method. Therefore, new technologies are being investigated with the objective of further removal of pollutants, before the release of the receiving body. In this context it stands out the Advanced Oxidation Processes. The present study aims to evaluate the Fenton reagent and Photo-Fenton in removing organic load and toxicity of the Hospital das Clínicas effluent (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil). The actual effluent studied presents a high organic load and a high concentration of suspended solids. You can also see a wide variation in the physicochemical characterization and flow of it. Secondary data characterizing the hospital sewage were investigated from October 2013 to April 2014, and after this step left to the acquisition of primary data. There were 5 sampling campaigns, it was composed totaling 7 hours of collection. Two collection points were investigated: Point 1, referring to the sample 1, which includes the wastewater generated in the sterile laundry and Material Center and Point 2, concerning the effluent generated in the North Wing, South, East and West of the hospital. After this stage it was decided to merge the samples 1 and 2, thus generating the sample 3, effluent which was passed through the steps of planning experiments and treatment. According to the design of experiments made by Minitab software, the best dosage  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$  was respectively 1,000 mg / L and 500 mg / L. The next step was then to treat the effluent via Fenton and Photo-Fenton. Fenton reagent was capable of removing 85% of the COD and 55% of the TOC and the photo-Fenton 90.7% of the COD and 77.9% of the TOC. In order to investigate the quality of the effluent. the samples 1, 2 and 3 was passed the in test of acute toxicity with the marine bacterium *Alivibrio fischeri*. It was observed that samples 1 and 3 were given as a non-toxic and 2 showed toxicity. The treated effluent via Fenton, although it was not accused toxicity, was detected *hormesis* and in effluent after photo-Fenton was

detected toxicity. Thus, the treatments were effective in removing organic load, however, there is the need for monitoring of chronic toxicity in order to assess the real impact of polluting effluent.

Key-words: Hospital wastewater; Fenton; Photo-Fenton.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	XI
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1 EFLUENTE HOSPITALAR.....	4
A TABELA 1 REÚNE A CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES EFLUENTES HOSPITALARES SEGUNDO BOILLOTET AL, (2008) VERLICCHI ET AL,(2010)KAJITVICHYANUKUL E SUNTRONVIPART, (2010) E ARSAND ET AL,(2013):.....	4
3.1.1 <i>Variação no efluente hospitalar</i> .....	5
3.1.2 <i>Riscos associados ao efluente hospitalar</i> .....	6
3.1.3 <i>Tratamentos disponíveis para o efluente hospitalar</i> .....	7
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	9
3.2.1 <i>Fenton(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)</i> .....	10
3.2.2 <i>Foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV)</i> .....	15
3.3 TESTES ECOTOXICOLÓGICOS.....	17
3.3.1 <i>Testes de toxicidade aguda</i> .....	18
3.3.2 <i>Testes de toxicidade crônica</i> .....	19
3.3.3 <i>Organismo Teste</i> .....	20
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
4.1 EFLUENTE HOSPITALAR .....	24
4.2 PONTOS DE GERAÇÃO DO EFLUENTE .....	25
4.3 AMOSTRAGEM .....	26
4.4 AVALIAÇÃO DE DADOS SECUNDÁRIOS .....	27
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO .....	27
4.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....	28
4.6.1 <i>Ensaio do planejamento fatorial- Fenton</i> .....	29
4.7 ENSAIOS PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE .....	30
4.7.1 <i>Reagente de Fenton</i> .....	30
4.7.2 <i>Foto-Fenton</i> .....	30
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO.....	32
4.8.1 <i>Avaliação de toxicidade</i> .....	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE HOSPITALAR – AVALIAÇÃO DE DADOS SECUNDÁRIOS.....</b>	<b>33</b>
<b>5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE HOSPITALAR – AVALIAÇÃO DE DADOS PRIMÁRIOS.....</b>	<b>37</b>
5.2.1 <i>Caracterização físico-química campanha 1 a 5- Amostra 1 (CME e Lavanderia) e 2 (Ala Norte, Sul, Leste e Oeste)</i> .....	37
5.2.2 <i>Caracterização físico-química Amostra 3 (CME e Lavanderia + Ala Norte, Sul, Leste e Oeste)</i> 40	
5.2.3 <i>Avaliação de toxicidade aguda- Amostra 1, 2 e 3</i> .....	42
<b>5.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....</b>	<b>42</b>
5.4 TRATAMENTO DO EFLUENTE HOSPITALAR .....	46
5.4.1 <i>Reagente de Fenton</i> .....	46
5.4.2 <i>Foto- Fenton</i> .....	49

5.4.3	<i>Fenton x Foto-Fenton</i> .....	52
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>55</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Etapas metodológicas da pesquisa	<b>23</b>
<b>Figura 2-</b> Pontos de coleta do efluente hospitalar	<b>24</b>
<b>Figura 3-</b> Proporção de vazão das amostras 1 e 2 e amostra 3	<b>26</b>
<b>Figura 4-</b> Aparato experimental Fenton	<b>30</b>
<b>Figura 5 –</b> Aparato experimental Foto-Fenton	<b>31</b>
<b>Figura 6- :</b> Caracterização físico-química do efluente hospitalar, amostra 1, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: DBO5, DQO, Amônia, Sólidos Suspensos Totais e Sulfato- Dados secundários.	<b>35</b>
<b>Figura 7-</b> Caracterização físico-química do efluente hospitalar, amostra 1, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: MBAS, Sólidos Sedimentáveis, óleos e Graxas, Fluoretos, Al total- Dados secundários.	<b>35</b>
<b>Figura 8-</b> Caracterização físico-química do efluente hospitalar, amostra 2, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: DBO5, DQO, Amônia, Sólidos Suspensos Totais e Sulfato- Dados secundários.	<b>36</b>
<b>Figura 9-</b> Caracterização físico-química do efluente hospitalar, amostra 1, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: MBAS, Sólidos Sedimentáveis, óleos e Graxas, Fluoretos, Al total- Dados secundários.	<b>36</b>
<b>Figura 10-</b> Comparação entre a caracterização físico-química do efluente hospitalar, amostra 1 e 2, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: DBO5, DQO, Amônia, Sólidos Suspensos Totais e Sulfato- Dados secundários.	<b>37</b>
<b>Figura 11-</b> Gráfico de pareto para avaliação do impacto da concentração de ferro, peróxido de hidrogênio e a associação desses na remoção de DQO- amostra 3.	<b>44</b>
<b>Figura 12-</b> Gráfico de pareto para avaliação do impacto da concentração de ferro, peróxido de hidrogênio e a associação desses na remoção de COT- amostra 3.	<b>44</b>
<b>Figura 13-</b> Gráfico de contorno do planejamento de experimentos para a eficiência de remoção de DQO- amostra 3.	<b>45</b>
<b>Figura 14-</b> Gráfico de contorno do planejamento de experimentos para a eficiência de remoção de COT- amostra 3.	<b>45</b>
<b>Figura 15-</b> Decaimento do Carbono Orgânico Total com o tempo de reação (tempo máximo, 120 min)- Fenton.	<b>46</b>
<b>Figura 16-</b> Decaimento do Carbono Orgânico Total com o tempo de reação (tempo máximo, 120 min)- Foto-Fenton.	<b>49</b>
<b>Figura 17-</b> Comparação da eficiência de remoção do Fenton e Foto-Fenton para os seguintes parâmetros: DBO5, DQO, COT, N-NH3, Cor real e Turbidez.	<b>53</b>

<b>Tabela 1-</b> Caracterização físico-química de efluentes hospitalares	4
<b>Tabela 2-</b> Principais POAs que utilizam o peróxido de hidrogênio.	9
<b>Tabela 3-</b> Pontos de Geração do efluente do Hospital das Clínicas de Belo Horizonte.	25
<b>Tabela 4-</b> Parâmetros e métodos avaliados na caracterização do efluente hospitalar.	28
<b>Tabela 5-</b> Matriz do planejamento fatorial de experimentos do Fenton	29
<b>Tabela 6-</b> Principais parâmetros operacionais do reagente de Fenton.	30
<b>Tabela 7-</b> Principais parâmetros operacionais do reagente de Fenton	33
<b>Tabela 8:</b> Caracterização físico-química do efluente hospitalar, período de outubro de 2013 a fevereiro de 2014.	34
<b>Tabela 9:</b> Valores médios, mínimos, máximos, mediana e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos para dados obtidos através da caracterização do efluente hospitalar- Amostra 1 campanha 1-5.	38
<b>Tabela 10:</b> Valores médios, mínimos, máximos, mediana e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos para dados obtidos através da caracterização do efluente hospitalar- Amostra 2 campanha 1-5	39
<b>Tabela 11:</b> Relação DQO/DBO <sub>5</sub> das amostras 1 e 2 calculada para as campanhas 3,4 e 5.	39
<b>Tabela 12:</b> Relação DQO/DBO <sub>5</sub> das amostras 1 e 2 calculada para as campanhas 3,4 e 5. Características físico-químicas dos esgotos domésticos brutos	39
<b>Tabela 13:</b> Valores médios, mínimos, máximos, mediana e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos para o obtidos através da caracterização do efluente hospitalar- Amostra 3	41
<b>Tabela 14-</b> Matriz de planejamento de experimentos contendo eficiência de remoção de DOQ, COT e consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para pH 3- amostra 3.	43
<b>Tabela 15-</b> Caracterização contendo réplicas, mediana e desvio padrão do efluente após tratamento por Fenton.	47
<b>Tabela 16-</b> Eficiência de remoção do tratamento via Fenton para os principais parâmetros avaliados.	48
<b>Tabela 17-</b> Caracterização contendo réplicas, mediana e desvio padrão do efluente após tratamento por Foto-Fenton.	50
<b>Tabela 18-</b> Eficiência de remoção do tratamento via Foto-Fenton para os principais parâmetros avaliados.	51
<b>Tabela 19-</b> Comparação em termos de eficiência de remoção de DBO <sub>5</sub> , DQO, COT , consumo de peróxido e avaliação de ecotoxicidade aguda para o tratamento via Fenton e Foto-Fenton.	52

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

APHA *American Public Health Association*

CE50 Concentração efetiva mediana

CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

COT Carbono Orgânico Total

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

DESA Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

DQO Demanda Química de Oxigênio

ETA Estação de Tratamento de Água

ETE Estação de Tratamento de Esgoto

HC Hospital das Clínicas

OECD *Organization for Economic Co-Operation and Development*

pH Potencial Hidrogeniônico

POA Processos Oxidativos Avançados

PSM Processos de Separação por Membranas

rpm Rotações por Minuto

SMARH Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

TDH Tempo de Detenção Hidráulica

UFMG Universidade Federal de Minas Gerais

UTa Unidade Tóxica Aguda

UV Radiação Ultravioleta

# 1 INTRODUÇÃO

Os hospitais são conhecidos como instituições que demandam um intenso consumo de água, o que acarreta na geração de um volume elevado de efluente. De forma geral, o efluente tem sua variação influenciada pelo porte do hospital, número de leitos ativos, atividades realizadas na instituição bem como fatores geográficos e culturais. Sendo assim, há uma dificuldade na padronização da caracterização.

O efluente hospitalar tem em sua constituição poluentes, tais como metais pesados, compostos químicos tóxicos, elementos radioativo e poluentes emergentes, que merecem atenção. Apesar das características físico-químicas desse ser inferior aos demais efluentes industriais, essa água residuária tem grande impacto face aos grandes volumes envolvidos e a possibilidade de apresentarem um elevado potencial tóxico (SUAREZ *et al.*, 2009).

No Brasil, geralmente é descartado nas redes coletoras de esgoto, sem que haja nenhum tratamento prévio, o que constitui um potencial risco ao meio ambiente. As Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) despreparadas para lidar com contaminantes tóxicos e recalcitrantes, presentes no efluente hospitalar, apresentam um baixo desempenho no tratamento desse efluente. A sorção desses contaminantes no lodo biológico e a biodegradação dos mesmos, que ocorre apenas em situações onde o composto é biodegradável, é o caminho de remoção desses nas ETES.

Nesse contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), aqui representados pelo Fenton e Foto-Fenton. No POA há a possibilidade de mineralização dos poluentes. Caso não haja uma oxidação completa há a possibilidade de formação de compostos intermediários (ou subprodutos) da reação. Os subprodutos gerados podem aumentar a biodegradabilidade do efluente, mas por outro lado também pode ser de maior toxicidade que o composto original (RIZZO *et al.*, 2009; BILA *et al.*, 2005).

O presente trabalho surgiu devido a uma demanda do grupo de pesquisa SIGERS (Soluções Integradas para o Gerenciamento de Resíduos Sólidos) e se torna relevante ao se trabalhar com o efluente real hospitalar, na proposta de tratamento via processos oxidativos avançados e a avaliação da toxicidade do efluente em questão. Associado a esse fato há uma falta de dados do efluente hospitalar do Brasil bem como a ausência de legislações específicas sobre o

descarte e manejo desse. Sendo assim, a pesquisa em questão servirá de incentivo e ferramenta na busca para os trabalhos futuros.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 *Objetivo geral***

O objetivo geral desta pesquisa é a avaliar a eficiência do reagente de Fenton e Foto-Fenton no tratamento de um efluente hospitalar na remoção de matéria orgânica e toxicidade.

### **2.2 *Objetivos específicos***

- Caracterizar o efluente hospitalar do ponto de vista físico-químico ;
- Otimizar as condições operacionais do Fenton visando a maior remoção de carga orgânica;
- Avaliar a mineralização do efluente tratado via Fenton e Foto-Fenton;
- Avaliar a toxicidade da amostra bruta e da tratada;

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Efluente Hospitalar

O efluente hospitalar é constituído de efluentes gerados nas mais diversas atividades presentes em um hospital tais como: cozinha, sistema de lavanderia, sistemas de aquecimento e resfriamento, laboratórios, departamentos de radiologia, departamentos ambulatoriais, centros de transfusão e enfermarias. Portanto, apresenta composição e características variáveis, podendo conter uma elevada carga poluidora. Os principais contaminantes presentes são as substâncias químicas persistentes e uma mistura complexa de matéria orgânica, detergente, surfactante, fármacos, antisséptico e solvente (KERN *et al.*, 2013). Também possui em sua composição bactérias que podem interferir no ecossistema natural, modificando o arranjo das comunidades bacterianas (VARELA *et al.*, 2014).

A Tabela 1 reúne a caracterização de diferentes efluentes hospitalares segundo Boillotet al, (2008) Verlicchi et al,(2010)Kajitvichyanukul e Suntronvipart, (2010) e Arsand et al,(2013):

**Tabela 1- Caracterização físico-química de efluentes hospitalares**

Parâmetros	Autor /Data da publicação			
	Boillotetal, 2008	Verlicchiet al, 2010	Kajitvichyanukul e Suntronvipart, 2006	Arsandet al, 2013
pH	8	8	7,3	7
Condutividade elétrica (µS/cm)	970	-	14,9	-
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	98	200	410	303
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	200	500	1350	420
DQO/DBO	2,04	2,5	3,3	1,4
TOC(mg/L)	70	-	1050	-
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	48	-	80	52
Nitrogênio total (mg/L)	-	33	-	59
Potencial redox (mV)	895	890	-	-
Sólidos suspensos totais (mg/L)	60	160	115	57
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	-	-	65	-
Cloretos (mg/L)	80	200	-	132
Nitrato (mg/L)	-	-	0,5	0,68
Fósforo total (mg/L)	-	4	-	-
Turbidez (NTU)	-	-	15	-
Óleos e graxas	-	25	-	-
Toxicidade (%)	-	-	89	-
Descrição	*	**	***	****

- Parâmetro não informado.

\*Hospital de grande porte situado no Sudeste da França

\*\* Dados de revisão de literatura da caracterização de Hospitais dos seguintes países França, Turquia, Índia, Irã, Itália, Tailândia, Canadá e Grécia.

\*\*\*Efluente hospitalar de Bangkok na Tailândia

\*\*\*\* Efluente hospitalar do Hospital Universitário da Universidade Federal de Santa Maria, Brasil.

Através das informações retiradas da tabela 1 podemos constatar uma variabilidade nos parâmetros de caracterização investigados. Os mais averiguados são: DQO, DBO, pH e sólidos sendo que a avaliação de toxicidade ficou restrita a apenas um trabalho. Nos países em desenvolvimento, os efluentes hospitalares podem representar uma fonte importante de diversos compostos tóxicos para os ecossistemas aquáticos, pois são despejados nos sistemas de drenagem sem tratamento prévio. No Brasil há uma tendência em classificar essas águas residuárias como um efluente doméstico, resultando em um tratamento conjunto. Entretanto, o efluente hospitalar possui uma toxicidade elevada, de 5 a 15 vezes superior ao esgoto doméstico. Esse fato pode interferir na eficiência do tratamento biológico, de ampla utilização em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) (BOILLOT et al, 2008, KERN et al, 2013; MUBEDI et al, 2013). Como as ETEs não estão preparadas para receber poluentes de difícil biodegradabilidade e tóxicos há uma baixa eficiência de remoção. Sendo assim, pode chegar as águas superficiais uma elevada carga de contaminantes (BOILLOT et al, 2008, KERN et al, 2013; MUBEDI et al, 2013, PERRODIN et al, 2013).

Como podemos perceber o efluente hospitalar apresenta em sua constituição contaminantes potencialmente perigosos e de difícil tratabilidade via processos biológicos. Como não há uma padronização dessas instituições quanto a porte, serviços prestados e política de gestão essa água residuária apresenta uma grande flutuação na caracterização. Essa flutuação de carga, vazão e parâmetros físico-químicos já inviabiliza um tratamento biológico. Dessa forma, novas estratégias de tratamento devem ser investigadas.

### **3.1.1 Variação no efluente hospitalar**

O efluente hospitalar tem sua variação influenciada pelos seguintes fatores: número de leitos, atividades e serviços prestados dentro da instituição (cozinha, lavanderia), número e tipo de enfermarias, políticas de gestão da instituição além de ser influenciado por fatores geográficos e culturais (SANTOS *et al.*, 2013). De forma geral, um hospital pode consumir de 400 a 1200 L de água por dia para cada leito ativo. Essa variação também se dá em função do estado de desenvolvimento do país. Sendo assim, um grande volume de efluente líquido potencialmente poluidor é gerado dentro das instituições hospitalares (BOILLOT *et al.*, 2008, e PERRODIN *et al.*, 2013).

Segundo Boillot (2007), o efluente hospitalar pode ser classificado em dois tipos, doméstico e específico hospitalar. O doméstico engloba o efluente oriundo da cozinha, lavanderia e higiene pessoal dos pacientes. Já o específico hospitalar corresponde a água residuária gerada pelos cuidados, análises e investigações da instituição. Esse segundo grupo pode conter os desinfetantes, detergentes, líquidos biológicos, resíduos de medicamentos, metais, elementos radioativos, solventes, agentes de contraste, benzenos dentre outros.

### **3.1.2 Riscos associados ao efluente hospitalar**

O contato dessa água residuária com o ecossistema aquático conduz a um risco diretamente associado à presença de substâncias químicas perigosa que podem ter efeitos negativos sobre o equilíbrio biológico dos ambientes naturais (PERRODIN *et al.*, 2013). Outros potenciais riscos são: alteração das condições naturais do ecossistema tais como pH, potencial redox e atividade microbiana além de um possível aumento de toxicidade (MUBEDI *et al.*, 2013).

Centros de saúde onde o uso de antibióticos é mais frequente e intenso são considerados fontes importantes de bactérias resistentes (VARELA *et al.*, 2014). Hoje em dia os fármacos são onipresentes no meio ambiente. De fato, vários compartimentos ecossistêmicos estão contaminados por essas substâncias: a hidrosfera, que inclui águas superficiais, de abastecimento e subterrâneas, a geosfera (solo) e biosfera. Os hospitais destacam-se como fonte de fármacos para o meio ambiente, isso devido às diversas atividades de promoção da saúde, inerente deste ambiente, que demandam um intenso consumo de medicamentos. Assim, há uma maior concentração de fármacos no efluente hospitalar do que no efluente doméstico convencional (FRÉDÉRIC e YVES, 2014). A presença desses é uma grande preocupação, uma vez que podem perturbar a ecologia microbiana e aumentar a proliferação e crescimento de patógenos bem como causar a proliferação de superbactérias. É também um desafio para as indústrias que buscam o reuso do efluente no processo industrial (GAUTAM, 2007).

Muitos medicamentos foram elaborados visando sua persistência e interação no corpo humano e objetivando prolongar o efeito desejado. Além do mais, os fármacos apresentam geralmente uma alta polaridade e persistência ao processo de degradação ambiental, fazendo com que eles persistam no meio ambiente e portanto, sejam bioacumulados ou biomagnificados. Isso acarreta em um sério risco ambiental que pode afetar os ecossistemas

aquáticos e terrestres além de diminuir a eficiência de remoção nas ETEs. (LANGFORD&THOMAS, 2009; LIN *et al.*, 2010; CHING & JIN, 2012).

Após a ingestão os fármacos são eliminados através da urina e das fezes, podendo ser em sua forma metabolizada, inalterada ou associada a outros compostos. No caso de medicamentos administrados nos hospitais a excreção ocorre dentro do próprio estabelecimento fazendo com que esses sejam agregados no efluente hospitalar (LANGFORD&THOMAS, 2009; CHING & JIN, 2012). O consumo, uso e aplicação de medicamentos em um hospital pode variar ao longo do ano, em função do país, surto de doenças, atividades executadas no hospital, lista de medicamentos prescritos e disponibilidade dos mesmos. Dessa forma, cada hospital apresentará seus fármacos mais administrados e conseqüentemente os encontrados em maior concentração nas águas residuárias (SANTOS *et al.*, 2013).

Estudos avaliando as concentrações de fármacos na entrada e saída das plantas de ETEs revelaram que durante o tratamento biológico, comumente empregados nas ETEs, não houve remoção completa desses contaminantes (TERNES, 1998; LAJEUNESSE *et al.*, 2012). LAJEUNESSE e colaboradores(2012) investigando o comportamento de quinze fármacos (quatorze antidepressivo e um anticonvulsivante) que passaram pelo tratamento biológico em diferentes em ETEs no Canadá constataram a presença de fármacos afluentes e efluente, posterior tratamento. Dos quinze compostos pesquisados, treze foram detectados após o tratamento biológico.

### **3.1.3 Tratamentos disponíveis para o efluente hospitalar**

Apesar da crescente preocupação com o resíduo hospitalar, pouca atenção tem sido dada ao efluente gerado a partir das atividades realizadas nesse estabelecimento. Entretanto, como destacado um grande volume de efluente é gerado.

Segundo Verlicchi *et al.*, (2010) a coagulação- floculação geralmente é incapaz de remover os fármacos presentes nos efluentes hospitalares. Entretanto, a adsorção por carvão ativado apresenta melhor potencial na remoção. O processo deixa de ser atrativo quando se pensa na vida útil do carvão, bem como sua regeneração e descarte, o que pode acarretar em aumento dos custos do processo. Sendo assim, uma avaliação do custo-benefício do processo deve ser investigada. De forma geral, a coagulação e floculação são utilizadas como pré- tratamento do

efluente hospitalar e tem sucesso na remoção de sólidos do efluente, como elucidado no trabalho de SUAREZ *et al*, 2009.

A remoção de fármacos pelo processo de nanofiltração (NF) ocorre pela combinação de três mecanismos distintos: adsorção, filtração e repulsão eletrostática. A eficiência de remoção pode ser diferenciada em relação ao composto de interesse e é influenciada por diversos fatores. Entre esses podemos citar as propriedades físico-químicas do poluente (polaridade, solubilidade, difusibilidade, hidrofobicidade e carga); as propriedades da membrana (permeabilidade, tamanho do poro, hidrofobicidade e carga da superfície) e condições operacionais da membrana (fluxo, pressão transmembrana, taxa de recuperação/rejeição e qualidade da água de alimentação). A NF tem se mostrado como promissora na remoção de fármacos por atingir taxas de remoção superior a 90%. O inconveniente dessa tecnologia é a não destruição do contaminante. Sendo assim, o concentrado desse tratamento apresenta elevado potencial tóxico que também necessitará ser tratado a fim de se obter uma disposição final adequada (VERLICCHI *et al*, 2010). Na avaliação de custo-benefício também deve ser levado em conta a necessidade de limpeza (física e químicas) da membrana, bem com sua vida útil.

Os métodos de tratamento de efluentes removem matéria orgânica por meio de reações bioquímicas e podem utilizar tanto microrganismos aeróbios, quanto anaeróbios. Esses métodos buscam simular os processos naturais de decomposição da matéria orgânica, que ocorrem comumente nos cursos d'água após o despejo de um efluente. O tratamento biológico de efluentes é o método mais econômico e, portanto, o mais utilizados nas indústrias. Entretanto, se mostra ineficiente na remoção de todos constituintes perigosos presentes no efluente hospitalar. Com o intuito de melhorar a eficiência desse tipo de tratamento, novas tecnologias têm sido investigadas objetivando a remoção adicional de poluentes antes do lançamento do efluente no corpo receptor.

Neste cenário, destaca-se os Processos Oxidativos Avançados. Essa tecnologia é extremamente atrativa, pois através da atuação de fortes agentes oxidantes, tem-se a possibilidade de diminuição da toxicidade, aumento da biodegradabilidade e mineralização de contaminantes.

### 3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados são reações químicas que ocorrem na presença de fortes oxidantes tais como radical hidroxila. Objetivam a oxidação da matéria orgânica em dióxido de carbono e água, ou seja, a mineralização completa. Os POAs conseguem alcançar uma alta eficiência de destruição de poluentes orgânicos devido ao alto poder reativo e não seletivo dos radicais hidroxilas gerados ( $\bullet\text{OH}$ ). (RENOU *et al.*, 2008; MORO *et al.*, 2013, KERN *et al.*, 2013; MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2014). Esses podem ser gerados através do uso de fortes agentes oxidantes tais como ozônio, peróxido de hidrogênio, além da radiação UV e da combinação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com íons ferrosos. A forma pelo qual os radicais atacam moléculas orgânicas é: adição do radical a sistemas insaturados, abstração do átomo de hidrogênio e transferência direta de elétrons (AMORIM *et al.*, 2009; JIANG *et al.*, 2013; NEYENS e BAYENS, 2003).

Os POA baseados no peróxido de hidrogênio e ozônio como agente oxidante pode ser dividido em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, sem a presença de semicondutores sólidos, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, na presença de semicondutores sólidos. A tabela 2 relaciona os principais POAs que utilizam o  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

**Tabela 2-** Principais POAs que utilizam o peróxido de hidrogênio e ozônio.

Sistemas	Irradiados	Sem irradiação
Homogêneos	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$
Heterogêneos	Semicondutor sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Semicondutor sólido/ UV	Semicondutor sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2$

Fonte- Adaptado de TEIXEIRA E JARDIM, 2004.

O tratamento de efluentes através dos POAs pode alcançar a destruição de poluentes orgânicos, redução de toxicidade, melhoria na biodegradabilidade bem como remoção de DBO, DQO, odor e cor. Por ser uma reação radicalar, que necessita de uma menor energia de ativação, ocorre de maneira mais rápida. Um dos principais entraves da utilização de POA no tratamento de efluentes é a possibilidade de formação de compostos indesejáveis que podem apresentar toxicidade maior que os compostos originais. Além disso, oxidantes residuais, como o peróxido de hidrogênio, também podem ser causadores de toxicidade (GOTVAJN *et al.*, 2011; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; AMORIM *et al.*, 2009).

Huang e Wang (2007) destacam a importância da análise de toxicidade quando se trabalha com POA. Na presença da toxicidade, duas são as prováveis causas:

- oxidantes químicos residuais (como o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que é tóxico), que podem estar presentes devido a dosagens inadequadas desses reagentes;
- baixo pH e compostos intermediários formados durante o processo de degradação (SCOTT e OLLIS, 1995).

Devido a essa alta potencialidade de tratamento os POAs são tecnologias disponíveis e viáveis no tratamento de efluentes com características peculiares como o gerado nos hospitais. Apesar do grande sucesso apontado na literatura esse tratamento pode conferir toxicidade ao efluente final, devido a geração de subprodutos de toxicidade superior. Dessa forma, o monitoramento da toxicidade aguda e crônica é uma importante ferramenta na avaliação do desempenho do tratamento.

### 3.2.1 Fenton( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

O reagente de Fenton é uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons ferrosos em meio ácido. Em solução, íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) iniciam e catalisam a decomposição  $\text{H}_2\text{O}_2$ , esses provocam a formação de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). A reação é fortemente dependente do pH do meio reacional e as melhores degradações de matéria orgânica acontecem em pH ótimo próximo a 3,0. É considerado o POA de melhor custo-benefício, isso porque os reagentes requeridos são relativamente baratos, além de serem de fácil armazenamento/acondicionamento. É possível tratar efluentes com elevada turbidez, o que não é plausível em processos fotoquímicos. Podem também ser realizados em temperatura ambiente. No entanto, apresenta como desvantagens a influência do pH no sistema e a geração do lodo contendo ferro, importante limitação do processo. Esse lodo é gerado na neutralização do efluente necessária para a descarga do mesmo (DENG e ENGLEHARDT, 2006; NEYENS & BAYENS, 2002, AMORIM, 2009). A reação global do processo está destacada na equação 1.



( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  representa as espécies  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , respectivamente).

Os radicais hidroxilas gerados são fortes oxidantes, com potencial de oxidação de 2,8V, não seletivos capazes de degradar um grande variedade de poluentes (MIRALLES-CUEVAS et al, 2014). Ainda que a geração do radical hidroxila seja a etapa primordial da reação, vários outros mecanismos estão envolvidos. No decorrer das reações adicionais do processo, o ferro II pode ser regenerado e enquanto houver H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disponível no sistema as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Esse fenômeno só não ocorrerá se nas reações adicionais forem gerados óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro (AMORIM, 2009; STASINAKIS, 2008).

Os íons férricos gerados (Fe<sup>3+</sup>) podem ser reduzidos pela reação com o peróxido de hidrogênio, processo que forma novos íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) o que favorece a nova geração de radicais, processo exemplificado na equação 2.



Essa reação, conhecida como Fenton modificado é mais lenta e permite a regeneração cíclica do Fe<sup>2+</sup>. Nesse processo é gerado o radical hidroperóxil (•O<sub>2</sub>H), que também tem o poder de atacar contaminantes orgânicos, mas em uma menor proporção quando comparado com o hidroxila. Vale lembrar que adição de ferro em pequenas quantidades funciona como catalizador do processo, enquanto que o peróxido de hidrogênio é constantemente consumido com intuito de produzir o •OH (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). As equações abaixo estão envolvidas no processo de Fenton, representam passos limitantes do processo, onde há o consumo de peróxido de hidrogênio e a ciclagem do Fe<sup>2+</sup> (equação 3-9).



As equações 6-9, também envolvidas no processo, são reações radical-radical ou peróxido de hidrogênio-radical.

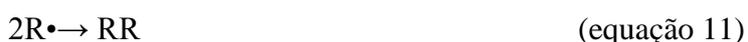




Na ausência ou na presença da molécula orgânica a ser oxidada, o peróxido de hidrogênio se decompõe em água e oxigênio conforme a seguinte equação:



Essa decomposição é extremamente lenta. Como demonstrado até o momento, a reação de Fenton envolve processos complexos e reações em cadeia (reações 1-9). Entretanto, o radical hidroxila pode ser consumido ao longo do processo como representado nas equações 3,6,7 e 9. O peróxido de hidrogênio pode desempenhar tanto o papel de gerador radicalar, equação 1, como o de consumidor de radicais hidroxila, equação 7. O  $\bullet\text{OH}$  pode atacar o composto orgânico ou o composto orgânico pode interagir com os íons ferrosos e férricos como apresentado nas equações 11-13 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



Espécies como ligantes orgânicos e inorgânicos no meio podem alterar a eficiência do sistema. Outras espécies tais como, manganês, podem competir pelo peróxido de hidrogênio alterando também a eficiência do sistema. Outras, fosfato, sulfato, fluoreto, brometo e cloreto, podem inibir a reação devido à precipitação do ferro, pelo sequestro de radicais ou pela formação de complexos menos solúveis. Vale ressaltar que o excesso de peróxido de hidrogênio pode desencadear o sequestro radicalar o que interfere na eficiência do processo (AMORIM, 2009; STASINAKIS, 2008).

A coagulação química pode ocorrer em concomitância ao reagente de Fenton, e ela é explicada pela geração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  que ao reagirem com os íons hidróxido, dão origem a complexos hidróxo-férricos (AMORIM 2009, NEYENS & BAYENS, 2002;- CAMILA LIN *et al.*, 1997). Kang e colaboradores (2002) citam a ação dupla de coagulação e oxidação do Fenton no tratamento de efluentes, já que tanto o íon férrico quanto o íon ferroso são agentes

coagulantes. Em um outro trabalho, os mesmos autores elucidam que a eficiência de remoção de DQO em função da coagulação química desencadeada pela formação de hidróxido-férrico pode ser superior a aquela exercida pelo peróxido de hidrogênio (KANG & HWANG, 2000).

A eficiência da oxidação empregando o reagente de Fenton depende significativamente do tipo de contaminante a ser tratado e das condições do meio reacional, sendo fundamental um estudo destas condições antes da aplicação. Dentre as condições que afetam o reagente de Fenton destacam-se: as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , a relação  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ , a concentração do substrato contaminante, presença de sequestrantes radicalares, o tempo de reação, pH e a temperatura do meio. (NEYENS & BAYENS, 2002; MOHOPRATA et al, 2014).

A oxidação pode levar a não mineralização completa dos poluentes. O material é inicialmente, transformado em produtos intermediários resistentes a oxidação. Isto se deve à complexação destes intermediários com o Fe (II) e as diversas reações competitivas do radical  $\bullet\text{OH}$  que pode reagir com o Fe (II) produzindo Fe (III) ( $\bullet\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ ). O aumento da concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio resulta no aumento da taxa de degradação. Entretanto, tendo em vista a toxicidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  a diversos microorganismos, o uso excessivo pode prejudicar a eficiência total de degradação além de inviabilizar posteriores tratamentos biológico (STASINAKIS, 2008). Após o processo, o efluente deve ser neutralizado para descarte. Na neutralização é formada uma quantidade considerável de lodo, o que é um fator negativo do processo NEYENS & BAYENS, 2002; AMORIM, 2009).

O estudo de Ay e Kargi (2010) avaliou o tratamento de um efluente contendo de 10-200mg/L de amoxicilina através do reagente de Fenton. A degradação completa da amoxicilina ocorreu em 2,5 minutos enquanto que 37% da mineralização (remoção de COT) ocorreu após 15 minutos de reação o que indica a formação de subprodutos. A concentração de peróxido e ferro que alcançou esse resultado foi de 25 e 255 mg/L respectivamente em um pH de 3,5. Uma maior remoção do COT poderia ser alcançada utilizando outros processos sequenciais ou a adição da radiação UV.

### 3.2.1.1 Influência dos parâmetros operacionais

Como já dito a reação de Fenton é fortemente influenciada pelo pH da solução. Independente do composto alvo, o pH ótimo encontra-se entre 2-4. A atividade da reação é reduzida em pH mais elevados devido a precipitação do ferro na forma de hidróxidos de ferro. Sendo assim,

menos radicais são gerados devido a menor disponibilidade do  $\text{Fe}^{2+}$ . Também ocorre nessa situação a redução do potencial de oxidação do peróxido de hidrogênio, além da potencialização da decomposição desse reagente. De modo geral, em pH superior a 7 ocorre uma diminuição da remoção de DQO e é por isso que muitos pesquisadores tem o costume de aumentar o pH do meio reacional, para cessar a reação. Em pH inferior a 3 foi observada uma menor eficiência de degradação de compostos, isso devido a presença de espécies de complexo de ferro  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  que reagem mais lentamente com o peróxido de hidrogênio. Devido a maior concentração de  $\text{H}^+$  ocorre a conversão do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ , uma espécie mais estável e menos reativa com o  $\text{Fe}^{2+}$ . Portanto, a eficiência do processo é alterada tanto em altos quanto baixos valores de pH (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; RIVAS et al, 2001).

A concentração de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) também é um parâmetro de interesse. Normalmente o aumento da concentração desses promove o aumento na taxa de degradação. Entretanto, chega-se a um patamar onde esse fenômeno não é favorável. O maior aporte de íons ferrosos faz com que haja uma quantidade elevada de sais de ferro que não serão utilizadas e terão sua indesejável presença no lodo do processo (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Além do mais, o excesso desse reagente pode formar complexos com substâncias orgânicas, tornando-se indisponíveis para reagirem com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , provocando a diminuição da eficiência da reação e até mesmo seu fim.

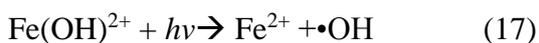
Poucos estudos abordam a influência da temperatura na eficiência do sistema. Além do mais a temperatura ambiente pode ser tranquilamente utilizada a fim de garantir um bom desempenho. Deve ser investigada a possibilidade de acelerar a auto decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em água e oxigênio, em elevadas temperaturas. Além do mais, em alguns casos, o aumento da temperatura desencadeia uma elevação dos custos operacionais (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Rivas et al (2001) relataram que a eficiência da degradação não é afetada quando se aumenta a temperatura de 10 para 40°C. O aumento superior a 40°C, causa um declínio na eficiência do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , devido a acelerada decomposição desse reagente.

A coagulação química é recomendada após o processo de oxidação por fenton objetivando manter a concentração recomendada, nos limites estabelecidos, de ferro solúvel. Além do mais, é uma ferramenta importante na redução da concentração de sólidos dissolvidos. (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Devido a influência dos parâmetros operacionais na eficiência global do tratamento estudos em escala de bancada bem como o delineamentos de experimentos são estratégias extremamente importantes para otimização do tratamento.

### 3.2.2 Foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ )

A reação de Fenton pode ser combinada com radiação ultravioleta (UV) com o intuito de aumentar a taxa de degradação dos poluentes. O aumento dessa degradação é possível através da regeneração do Fe II, conseguida por meio da foto-redução do ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), por meio das reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação com substratos orgânicos e, ainda, mediante a fotólise primária do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A ciclagem de Ferro (III) a Ferro (II) também contribui para a menor geração de lodo ao final da reação. (MENDEZ-ARRIAGA *et al*, 2010; MOHAPAPATRA *et al*, 2014; AMORIM, 2007; STASINAKIS, 2008). As reações envolvidas no Foto-Fenton são:



As vantagens desse processo envolvem a maior taxa de mineralização, maior eficiência de degradação de poluentes e a menor geração de lodo químico, quando comparado ao Fenton. Entretanto, uma elevada turbidez do efluente pode inviabilizar o tratamento. Como desvantagens tem-se a possibilidade de aumentar os custos operacionais, devido ao maior consumo energético associado ao uso da radiação e o custo da lâmpada utilizada (AMORIM, 2009; STASINAKIS, 2008; MENDEZ-ARRIAGA *et al*, 2010).

O processo de foto-Fenton apresenta melhor desempenho em pH 3,0, onde os complexos de ferro,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , são mais solúveis e mais foto-ativos. Outro ponto favorável do pH ácido é a conversão das espécies carbonatos e bicarbonato, sequestrantes radiculares, em ácido carbônico de menor reatividade com o radical (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Comparado com o tratamento biológico uma das limitações do Foto-Fenton é o custo operacional do processo. Para se alcançar uma boa performance e buscando a redução dos

gastos a dosagem de reagentes bem como o tempo de reação devem ser otimizados (LU *et al.*, 2011, RIBEIRO, 2009). Como qualquer POA este também é capaz de gerar compostos intermediários tóxicos devido a uma oxidação incompleta. Dessa forma, torna-se importante a avaliação da biodegradabilidade e toxicidade do efluente final a fim de avaliar a eficiência do tratamento (LU *et al.*, 2011).

A dosagem ideal de peróxido de hidrogênio também deve ser encontrada. Ressalta-se que dosagens baixas podem interferir na eficiência das reações do Foto-Fenton enquanto que dosagens excessivas contribuem para gastos desnecessários e promove competições pelos radicais hidroxilas. Outro parâmetro que interfere no tratamento é a temperatura da reação. A elevação dessa favorece o aumento da cinética das reações até o momento em que o peróxido passa a ser consumido de maneira ineficiente (MALATO *et al.*, 2009; PEREIRA, 2014).

O Foto-Fenton tem sido bem sucedido no tratamento de micro contaminantes alcançando remoções de até 90% (MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2014). Também têm se mostrado promissor no tratamento de compostos refratários, de baixa biodegradabilidade, pesticidas e outros poluentes. No trabalho de Kajitvichyanukul e Suntronvipart (2006), o Foto-Fenton foi utilizado como pré-tratamento do efluente hospitalar. O intuito foi a melhoria da biodegradabilidade. Monitorou-se o COT, DBO<sub>5</sub> e DQO e toxicidade por meio da bactéria marinha da espécie *A. fischeri*. A relação DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe (II) utilizada na pesquisa foi 1:4:0,1 sendo o pH da reação igual a 3. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam de que o Foto-Fenton pode ser um método eficiente no pré-tratamento dos efluentes uma vez que reduz toxicidade e aumenta a biodegradabilidade, a razão DBO/DQO, foi de 0,3 para 0,52.

### **3.3 Testes ecotoxicológicos**

A toxicidade é um parâmetro importante na avaliação da eficiência de processos de tratamento, uma vez que nem sempre acompanha o padrão de remoção dos parâmetros físico-químicos. É consequência da presença de inúmeros poluentes, sua biodisponibilidade, efeitos sinérgicos ou antagônicos e diferentes propriedades físico-químicas, dispensando a necessidade de se fazer suposições ou extrapolações. Os testes de toxicidade são, dessa forma, capazes de fornecer mais informação a respeito da qualidade do efluente (MARTINNEN et al., 2002; PIVATO e GASPARI, 2006). Nas últimas décadas, as metodologias de avaliação de risco ecotoxicológico têm se tornado cada vez mais importante. Em particular, a avaliação de risco de poluentes provenientes do efluente hospitalar, devido ao elevado número de contaminantes e a falta de conhecimento acerca dos efeitos desses no meio ambiente (BADERNA et al., 2011; LIN et al, 2010; PERRODIN et al,2013).

Testes de toxicidade são feitos baseados na resposta de organismos aquáticos à exposição a contaminantes, comparado com um grupo controle (RIZZO, 2011). Diversos são os grupos de organismos utilizados para esses testes (microrganismos, plantas, algas, invertebrados e peixes). A escolha do organismo a ser estudado depende de vários fatores, dentre eles a simplicidade do teste, as características dos organismos (habitat, sensibilidade, ciclo de vida, etc), possível exigência legal e o objetivo do teste.

Os testes de toxicidade podem ser realizados em laboratório, sob condições controladas, ou também *in situ*, onde todas as condições ambientais e comunidades presentes devem ser descritas. Diversos grupos e espécies de organismos já foram descritos como organismos teste e podem ser utilizados nos ensaios de toxicidade, desde que sempre padronizados para que se enquadrem nas normas específicas (FOTH, 1999; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

Testes de toxicidade podem avaliar efeitos letais ou subletais. Efeitos letais, como o próprio nome já indica, consistem na resposta do organismo (neste caso a morte) apoiada através da ação direta de um determinado estímulo que pode ser um agente químico ou mistura desses. Já o efeito subletal é entendido como a resposta do organismo a um estímulo, porém cuja concentração está abaixo do nível que causa diretamente a morte do organismo (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008). Efeitos subletais podem ser notados através das alterações no metabolismo, mobilidade, crescimento, entre outros aspectos.

As respostas que os testes de toxicidade fornecem variam em função do efeito observado. Essas respostas podem ser expressas basicamente por (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008; GASPARINI, 2013):

- Concentração letal mediana ( $CL_{50}$ ): concentração do agente tóxico (ou da amostra) que causa efeito agudo, no caso letalidade, a 50% dos organismos teste num determinado tempo de exposição;
- Concentração efetiva mediana ( $CE_{50}$ ): concentração do agente tóxico (ou da amostra) que causa efeito agudo, no caso danos não letais, a 50% dos organismos num determinado tempo de exposição;

Observa-se que essas unidades apresentam relação inversa, quanto maior a  $CL/CE_{50}$ , menor a toxicidade. Outras unidades ainda podem ser usadas para abordar a toxicidade. Esse é o caso do Fator de toxicidade (FT) e Unidade Tóxica (UT):

- Fator de toxicidade (FT): menor valor de diluição da amostra na qual não se observa efeito tóxico sobre os organismos (BRASIL, 2004);
- Unidade Tóxica (UT): unidade adimensional que exprime a transformação da relação inversa da toxicidade em relação direta, obtida através da equação 3.1 (para efluentes):

$$UT = \frac{100}{CE_{50}} \quad (3.1)$$

Na qual o valor de  $CE_{50}$  é expresso em porcentagem.

Os testes de toxicidade podem ser classificados em agudos e crônicos. Esses se diferem na duração e nas respostas finais avaliadas.

### 3.3.1 Testes de toxicidade aguda

Os testes de toxicidade aguda avaliam uma resposta rápida e severa (morte, alterações metabólicas, imobilidade) dos organismos submetidos a estímulos externos em um curto período de exposição. Em geral se manifestam no intervalo de 0 a 96 horas. Apresentam custos mais baixos quando comparados a ensaios crônicos (ZAGATTO e BERTOLETTI,

2008), entretanto cada um tem uma demanda específica. Em muitos casos, quando a concentração da substância tóxica for muito baixa para ser medida no ensaio agudo, recomenda-se a utilização do ensaio crônico (DAHMS *et al.*, 2011; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008; REIS, 2013, JACOB, 2013).

Esses testes têm como objetivos a identificação da variabilidade das respostas ao agente entre as diferentes espécies, identificação da toxicidade comparativa e a identificação de contaminações agudas (REIS, 2013, JACOB, 2013). De acordo com Magalhães e Ferrão Filho (2008), no Brasil, esses testes vem sendo empregados com o intuito de minimizar o impacto ambiental, avaliar a eficiência de estações de tratamento, assim como requisito para obtenção e manutenção de licenças junto aos órgãos ambientais de alguns estados.

### **3.3.2 Testes de toxicidade crônica**

Os testes de toxicidade crônica avaliam os efeitos adversos de uma substância (ou mistura) para um determinado organismo após um período de exposição prolongada a concentrações subletais da substância/mistura (concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, mas que afetam suas funções biológicas). Esse período pode abranger de 1/10 a todo o ciclo de vida do organismo controle. Os efeitos são manifestados através de alterações fisiológicas, morfológicas e comportamentais tais como reprodução, crescimento, maturação e desenvolvimento de ovos (METCALF e EDDY, 2003; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008; JACOB, 2013). Vale lembrar que o fato de uma substância química não produzir efeitos tóxicos sobre organismos aquáticos em testes de toxicidade aguda não indica que ela não seja tóxica para eles (COSTA *et al.*, 2008). Os testes de toxicidade crônica possibilitam a avaliação dos possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas após condições de exposições prolongadas a concentrações subletais.

Os testes de toxicidade crônica dependem diretamente dos resultados de toxicidade aguda, uma vez que as concentrações subletais são calculadas a partir do CL<sub>50</sub>. Em comparação com os testes agudos, esses testes são mais sensíveis à elevada diluição utilizada em amostras ambientais (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008). Portanto, são frequentemente utilizados quando os testes de toxicidade aguda são insuficientes para caracterizar um efeito tóxico mensurável.

Alguns trabalhos destacam a importância de realização de testes de toxicidade crônica em complementação aos de toxicidade aguda ao verificarem que, embora antibióticos em corpos d'água afetem pouco a bioluminescência de *Aliivibrio fischeri* em testes produzidos em curto espaço de tempo, são capazes de trazer efeitos danosos significativos na reprodução desses indivíduos em testes realizados com um maior intervalo de tempo (THOMULKA e MCGEE, 1993; BACKHAUS e GRIMME, 1999).

### 3.3.3 Organismo Teste

Existe uma grande variedade de organismos que podem ser utilizados nos testes de toxicidade. A determinação do organismo teste é influenciada por diversos fatores tais como: simplicidade do teste, aparatos do teste (tempo, espaço físico e consumíveis), objetivo do teste, característica dos organismos (ciclo de vida, sensibilidade, habitat, entre outros) além da possível exigência legal. É comum o uso de mais de um organismo nesses ensaios ecotoxicológicos. Isso porque objetiva-se a avaliação da cadeia alimentar em sua menor fragmentação possível (JACOBI, 2013; KUNGOLOS *et al.*, 2004; PALMA *et al.*, 2008).

Na maior parte dos casos, esses testes são realizados com espécies de microcrustáceos (sendo comum as espécies do gênero *Daphnia*), decompositores (igualmente comum a bactéria *Aliivibrio fischeri* e, em alguns casos, espécies de algas ou animais. O uso de bactérias nesses ensaios tem as seguintes vantagens: ensaios mais rápidos, testes mais simples, pequeno volume de amostra é exigido, menor gasto de reagente e menor espaço físico é requerido (PIVATO e GASPARI, 2006; RIZZO, 2011).

A bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri* é um dos organismos mais utilizados nos testes de toxicidade por fornecer medições rápidas, fáceis e confiáveis (YU *et al.*, 2014). Como vantagens dos testes de toxicidade utilizando *A. fischeri* têm-se (LIMA *et al.*, 2011; PARVEZ *et al.*, 2008; REUNGOAT *et al.*, 2011):

- Praticidade e simplicidade operacional: os resultados são calculados automaticamente pelos softwares;
- Análise rápida: apenas alguns minutos, o que permite a realização de medições praticamente em tempo real;

- Alta reprodutibilidade: uma vez que há padronização internacional do organismo (a mesma cepa de bactéria é utilizada em todo o mundo). Associado a esse fato temos a possibilidade de comparações diretas de resultados;
- Eliminação da necessidade de se cultivar o organismo em laboratório, o que diminui o requerimento de espaço físico;
- Os organismos são de fácil estocagem (frascos lacrados padrão da bactéria liofilizada);
- Demanda baixo volume de amostra, cerca de alguns mililitros, e consumíveis;
- Alta sensibilidade.

### 3.3.3.1 Aliivibrio fischeri

A *Aliivibrio fischeri* é uma bactéria marinha gram-negativa luminescente que tem sido usada como organismo indicador em testes de toxicidade desde 1979, com constantes aperfeiçoamentos do procedimento (ARAÚJO *et al.*, 2005). Essa bactéria é considerada um organismo forte e não apresenta patogenicidade (BAUMGARTNER *et al.*, 2011).

Os testes com *A. fischeri* são compostos por uma cepa padronizada de bactérias liofilizada, que compõe kits como o Microtox®. Uma vez que a cadeia respiratória dessa bactéria está ligada à emissão de bioluminescência, a produção de luz é diretamente proporcional à atividade metabólica desses organismos. Qualquer inibição da atividade enzimática, que pode ser ocasionada pela ação tóxica de contaminantes, interfere nessa bioluminescência (REIS, 2013).

A bactéria *A. fischeri* é reconhecida devido sua alta sensibilidade, podendo assim ser comparada à de peixes e a do microcrustáceo *Daphnia magna* (PIVATO e GASPARI, 2006).

O teste de toxicidade que utiliza a *A. fischeri* é realizado em um equipamento específico que contém lacunas onde as cubetas são mantidas a uma temperatura específica e é equipado com um luminômetro, responsável por quantificar a emissão de bioluminescência (PARVEZ *et al.*, 2006). Esse equipamento é acompanhado de um software didático e autoexplicativo que direciona a realização dos testes. O resultado é recebido em tempo real e calcula-se a resposta em CE<sub>50</sub>. Os testes podem apresentar durações de 5, 15 ou 30 minutos, dependendo das características da amostra, da resposta dos organismos expostos e do objetivo que se deseja alcançar (PIVATO e GASPARI, 2006).

Os testes de toxicidade são previstos pela legislação federal através da Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011). Essa estabelece que o efluente não deve possuir potencial para causar efeito tóxico aos organismos do corpo receptor, exceto para corpos d'água em que as condições e padrões de qualidade previstos na CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos. E também pela legislação estadual, (Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008-MINAS GERAIS, 2008). Segundo esse aparato legal, possíveis interações entre substâncias e presença de contaminantes deverão ser investigadas utilizando-se ensaios ecotoxicológicos. Dessa forma, não é permitido conferir às águas características capazes de causar alterações nos organismos presentes no corpo d'água nem restringir os usos preponderantes previstos para essas.

Os testes ecotoxicológicos são de extrema importância na avaliação da qualidade do efluente final. Devem portanto, ser incorporado aos trabalhos investigativos e avaliados conjuntamente com os parâmetros físico-químicos tradicionalmente analisados. Dessa forma, teremos uma avaliação mais criteriosa do tratamento investigado.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O fluxograma abaixo representa as etapas metodológicas do trabalho. Essas serão descritas nos tópicos pertinentes.

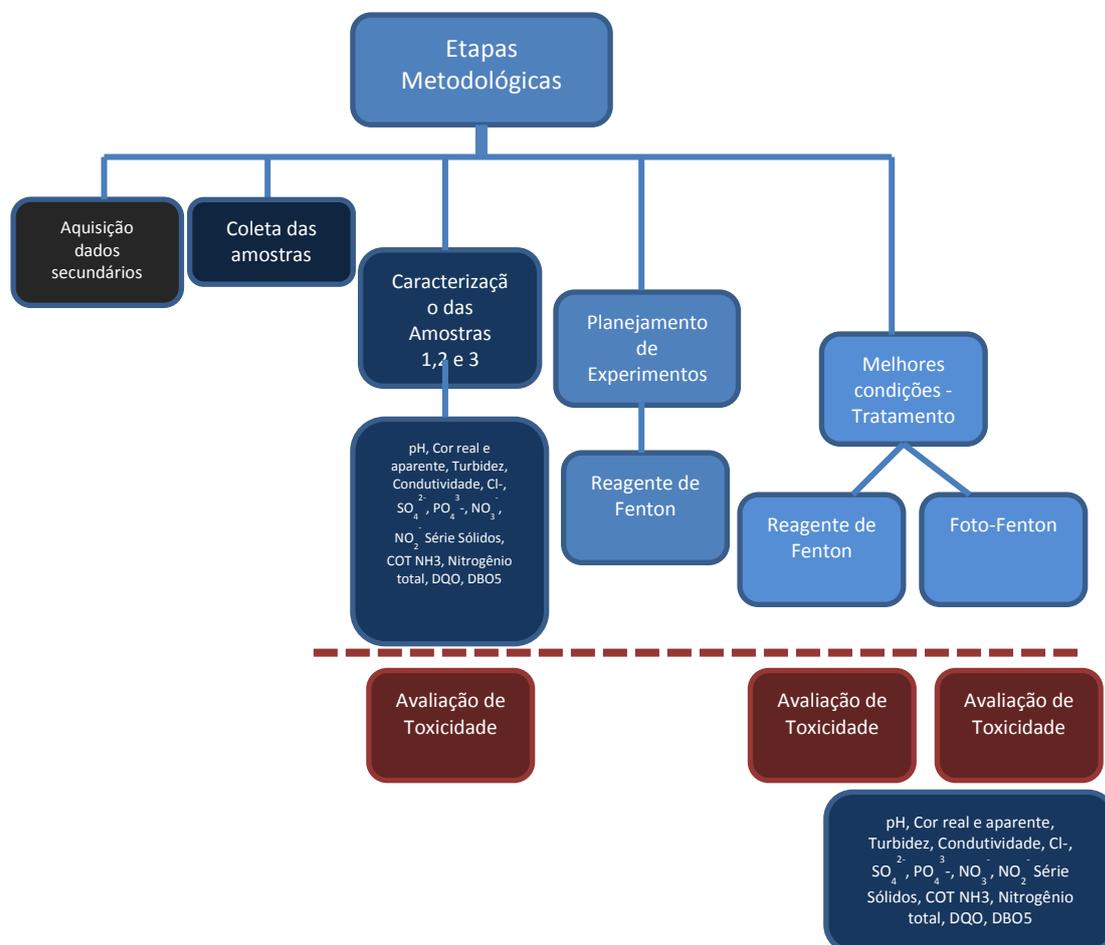


Figura 1- Etapas metodológica da pesquisa

## 4.1 Efluente Hospitalar

O efluente utilizado no presente trabalho é proveniente de um hospital universitário público, localizado em Belo Horizonte- MG, que realiza atividades de pesquisa, ensino e assistência. Conta com uma área física construída de 64000 m<sup>2</sup> e capacidade total instalada de 511 leitos, sendo esses distribuídos entre centro de tratamento intensivo, centro cirúrgico, unidade de neonatologia, unidade coronariana, centro obstétrico, centro dialítico e atendimento ambulatorial.

Foram avaliados dois pontos de coleta. O primeiro contempla apenas as águas residuárias geradas pelo Centro de Material Esterilizado e Lavanderia (CME), representado aqui pela amostra 1. O segundo contempla o efluente gerado pelas alas Norte, Sul, Leste e Oeste do hospital, excluindo assim as águas residuárias oriundas da lavanderia e CME, sendo representado pela amostra 2. A figura 2 apresenta esses pontos de coleta.



**Figura 2-** Pontos de coleta do efluente hospitalar

Na ala norte, sul, leste e oeste encontramos os ambulatórios, centros cirúrgicos, centros obstétrico, centros médicos, consultórios, farmácias, laboratórios, setor de hemodiálise, Centro de nutrição dietética, o Hospital São Geraldo, a unidade funcional de ensino e pesquisa, unidade funcional de apoio administrativo e logístico, bem como instalações sanitárias e cozinha. Desta forma, temos a geração de efluente em diversos pontos e esses apresentam características inerentes a cada atividade prestada do setor em questão.

## 4.2 Pontos de geração do efluente

O Hospital das clínicas utiliza como fonte de abastecimento de água a Rede da COPASA (Companhia de Saneamento de Minas Gerais) com gasto médio mensal estimado de 26240,81m<sup>3</sup>/mês. O efluente é gerado nos mais diversas unidades que englobam o hospital. Assim, destacamos a tabela 3 que engloba as mais diversas operações responsáveis pela geração do efluente.

**Tabela 3-** Pontos de Geração do efluente do Hospital das Clínicas de Belo Horizonte.

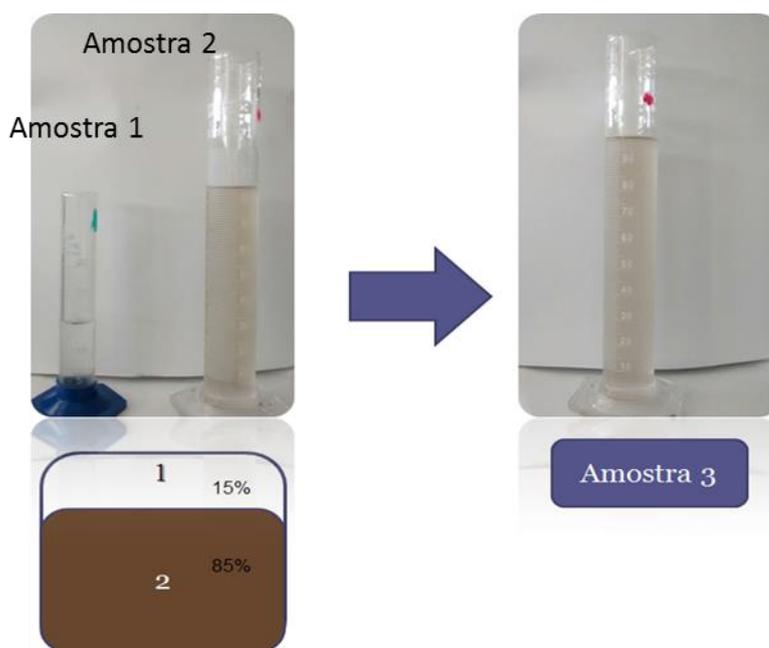
Pontos de Geração	Características do Ponto de Geração	Amostra referente
<i>Enfermagem e consultórios</i>	Efluente gerado na assepsia de mãos e braços.	2
<i>Pronto Atendimento Emergência e Observação</i>	Efluente gerado na assepsia de mãos e braços.	2
<i>Internação</i>	Efluente gerado na assepsia de mãos e braços.	2
<i>Laboratórios diversos</i>	Lavagem de equipamentos, materiais, vidrarias; Efluente gerado pelas máquina de hemograma, coagulação e toxicologia.	2
<i>Setor de imagiologia</i>	Lavagem de instrumentos utilizados na preparação do paciente.	2
<i>Endoscopia e Colonoscopia</i>	Efluente gerado na assepsia de mãos e braços.	2
<i>Medicina Nuclear</i>	Lavagem de instrumentos utilizados no preparo de pacientes e assepsia de mãos e braços.	2
<i>Centro Cirúrgico e Urologia</i>	Efluente gerado na assepsia de mãos e braços.	2
<i>Centro Obstétrico</i>	Efluente gerado na assepsia de mãos e braços e limpeza de recém-nascidos.	2
<i>Hemodiálise</i>	Efluentes gerados nas sessões de hemodiálise, lavagem e limpeza de equipamentos e o gerado na assepsia de mãos e braços.	2
<i>Centro de Material Esterilizado (CME)</i>	Lavagem e esterilização de roupa, instrumentos e equipamentos médicos e de enfermagem e o descarte do óxido de etileno utilizado na esterilização.	1
<i>Lavanderia</i>	Descarte de efluentes oriundo das lavadoras	1
<i>Limpeza Geral</i>	Efluente gerado na limpeza de pisos e parede e instalações sanitárias	2

São gerados aproximadamente 874 m<sup>3</sup>/dia de efluente e esses são descartados nas redes coletoras de esgoto, sem nenhum tratamento prévio, nos dois pontos já citados: CME e lavanderia, que correspondem a aproximadamente 133 m<sup>3</sup>/dia, e Alas sul, norte, leste e oeste, que correspondem a aproximadamente 741 m<sup>3</sup>/dia.

### 4.3 Amostragem

Foram realizadas 5 campanhas no período de março a julho de 2014. A amostragem foi composta totalizando 7 horas de coleta. A cada hora coletou-se alíquotas de aproximadamente 1L do efluente, perfazendo um total de aproximadamente 7L por amostra a cada campanha de amostragem. Após a coleta, a amostra foi devidamente acondicionada e encaminhada para o laboratório onde foi realizada a caracterização físico-química do efluente bruto.

Após caracterização completa das 5 campanhas, as amostras foram misturadas conforme proporção de vazão fornecida pelo Projeto de Gestão de Efluentes do Hospital das Clínicas. Sendo que a amostra 1 corresponde a 15% do total e conseqüentemente a amostra 2 a 85% do total, conforme apresentado no esquema representado pela figura 3. Essa estratégia visou a reprodutibilidade da maneira pela qual esse efluente chega até a ETE. A nova amostra, denominada amostra 3, também passou pela mesma estratégia de caracterização físico-química.



**Figura 3-** Proporção de vazão das amostras 1 e 2 e amostra 3

#### **4.4 Avaliação de dados secundários**

Com intuito de determinar os parâmetros de investigação bem como o conhecimento do efluente em questão, foram analisados os dados secundários de caracterização, período entre outubro de 2013 a abril de 2014, fornecido pelo Hospital das Clínicas. Esses dados foram gerados para atender a demanda do Programa de Recebimento e Controle de Efluentes não Domésticos (PRECEND-COPASA).

#### **4.5 Caracterização do efluente bruto**

O efluente bruto foi caracterizado de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), carbono orgânico total (COT), turbidez, nitrogênio total (NT) e amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), série sólidos. As análises foram realizadas em conformidade com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Também foi analisada a concentração de Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> através do cromatógrafo iônico ICS-1000 (Dionex) equipado com as colunas AS-22 e ICS 12-A. Após a obtenção das melhores condições experimentais, foram realizados testes de toxicidade aguda do efluente bruto e tratado. Os parâmetros investigados bem como os métodos utilizados estão apresentados na tabela 4.

**Tabela 4- Parâmetros e métodos avaliados na caracterização do efluente hospitalar.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Métodos</b>
<b>pH</b>	<b>Método 4500 – H<sup>+</sup> B-</b> APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “pH Value: Electrometric Method” . American Public Health Association, Washington, DC. <b>p. 4-90 - 4-94. 2005.</b>
<b>DQO</b>	<b>Método 5220 C</b> - APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “Chemical Oxygen Demand: Closed Reflux, Titrimetric Method”. American Public Health Association, Washington, DC. <b>p. 5-14 - 5-19. 2005</b>
<b>Nitrogênio Amoniacal</b>	<b>Método 4500 NH<sub>3</sub>-</b> APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “Nitrogen: Titrimetric Method. American Public Health Association, Washington, DC. <b>p. 4-108 - 4-111. 2005.</b>
<b>Nitrogênio Total</b>	Método 4500 - N - APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “Nitrogen”. American Public Health Association, Washington, DC. p.4-113 2005
<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>Método 5210</b> - APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “Biochemical Oxygen Demand”. American Public Health Association, Washington, DC. <b>p. 5-2 a 5-11, 2005</b>
<b>Sólidos totais, fixos e voláteis</b>	<b>Método 2540</b> APHA (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. Total Solids Dried at 103-105°C. American Public Health Association, Washington, DC. <b>p. 2-55. 2005.</b>
<b>Sólidos suspensos, fixos e voláteis</b>	<b>Método 2545</b> APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. Total Suspended Solids Dried at 103-105°C. American Public Health Association, Washington, DC. <b>p. 2-58. 2005.</b>
<b>COT</b>	<b>Método 5310</b> - Método da Combustão em Alta Temperatura TOC-V-CPN (Shimadzu) “High-TemperatureCombustionMethod” <b>p. 5-19 a 5-23.</b> Shimadzu modelo TOC-VCPN
<b>Turbidez</b>	<b>Método 2130</b> APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “Turbidity” American Public Health Association, Washington, DC. <b>p. 2-58. 2005 p. 2-8</b>
<b>Cor</b>	<b>Método 2120</b> “Color” Espectrofotômetro Hach DR 2800 <b>p. 2-1</b>
<b>Cloreto, sulfato, nitrito e nitrato</b>	Método 4110 “Determination of anions by ion chromatography” cromatografiaiônica p. 4-3. Metrohm modelo 850 Professional IC.

#### **4.6 Planejamento de experimentos**

A eficiência da oxidação no Reagente de Fenton é fortemente afetada pelas condições sob as quais a reação se desenvolve, sendo muito importante uma otimização desses fatores. Com o intuito de avaliar a melhor configuração do tratamento utilizou-se a técnica de planejamento fatorial de experimento com auxílio do software estatístico Minitab ®versão 17.

Investigaram-se as melhores condições operacionais em termos de concentração de peróxido de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de Fe<sup>2+</sup>, tendo como variável resposta o percentual de eficiência de remoção de

DQO e COT. Dosagens iniciais dos reagentes foram retiradas da literatura (ELMOLLA & CHAUDHURI, 2011; KAJITVICHYANUKUL & SUNTRONVIPART, 2006; BERTO et al, 2006).

#### 4.6.1 Ensaios do planejamento fatorial- Fenton

Com intuito de investigar os efeitos da concentração de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  na remoção de COT e DQO do efluente, foi elaborado um planejamento fatorial de dois níveis ( $2^2$ ) em triplicata com um ponto central. O ponto central foi adicionado ao planejamento para aumentar os graus de liberdade e para verificar estatisticamente a curvatura da resposta. A metodologia de superfície resposta foi empregada para analisar os dados obtidos nos ensaios. Os gráficos gerados foram obtidos com auxílio do software Minitab ®versão 17.

Os testes foram realizados com três diferentes valores de concentração de  $Fe^{2+}$  (100; 300 500 mg/L) e com três valores de concentração de  $H_2O_2$  (1000; 1250 e 1500 mg/L) cuja matriz de planejamento está representada na tabela 5. A ordem dos experimentos foi selecionada aleatoriamente pelo programa a fim de minimizar eventuais erros do procedimento experimental.

**Tabela 5-** Matriz do planejamento fatorial de experimentos do Fenton.

Dosagem $H_2O_2$ em mg/L	Dosagem $Fe^{2+}$ em mg/L	Conjunto experimental
1000	500	1
1500	100	
1000	500	
1000	100	2
1000	100	
1000	500	
1500	500	
1250	300	3
1500	500	
1500	100	
1000	100	4
1500	500	
1500	100	

As dosagens de ferro e peróxido de hidrogênio determinadas para cada experimento foram adicionadas ao efluente. O início da reação se deu com a adição do peróxido de hidrogênio.

## 4.7 Ensaios para o tratamento do efluente

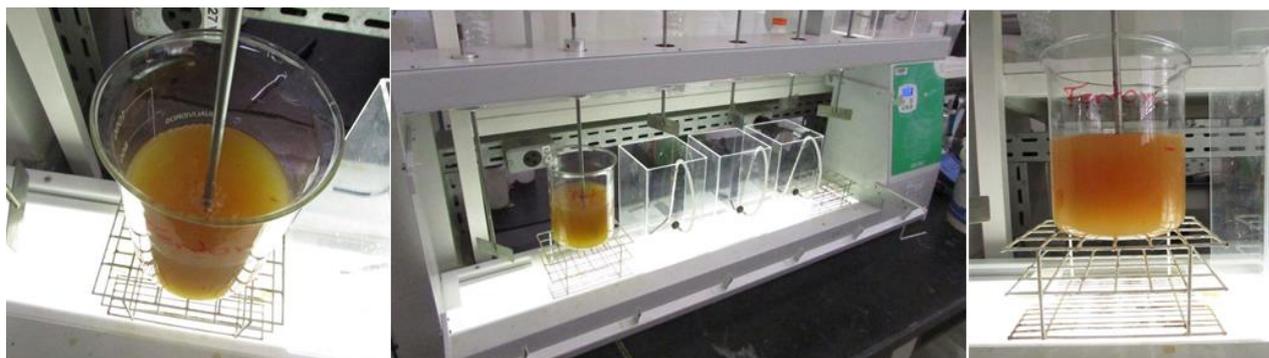
### 4.7.1 Reagente de Fenton

Os ensaios de degradação por reagente de Fenton foram realizados em batelada em béqueres de 1000 mL, sob agitação (Jar Test Flocc Control II, PoliControl), contendo sulfato de ferro heptahidratado, como fonte de ferro II, e peróxido de hidrogênio 29%. Os principais parâmetros operacionais estão listados na tabela 6.

**Tabela 6-** Principais parâmetros operacionais do reagente de Fenton.

Reagente de Fenton	
Parâmetro	Valor
pH inicial	$3 \pm 0,2$
Velocidade de rotação	120 rpm
Temperatura	Ambiente
Tempo da reação	120 min
pH final	$8,5 \pm 0,2$

O início da reação se deu após a adição do peróxido de hidrogênio. A reação foi acompanhada durante 120 minutos através da retirada de alíquotas para avaliação da degradação do COT e determinação de peróxido de hidrogênio residual pelo método metavanadato (NOGUEIRA et al, 2005). Também foi avaliada a DQO inicial e final do efluente. Após 120 minutos, ocorreu um ajuste de pH do meio reacional para aproximadamente 8,5. Essa estratégia objetivou o fim da reação através da intensificação da precipitação do ferro e da decomposição do peróxido residual. O aparato experimental está apresentado na figura 4.



**Figura 4-** Aparato experimental Fenton.

### 4.7.2 Foto-Fenton

Os testes de degradação por Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) foram realizados em fotorreator de bancada, com 280 mL de capacidade, sendo esse um reator cilíndrico de 50,5 x 320 mm da

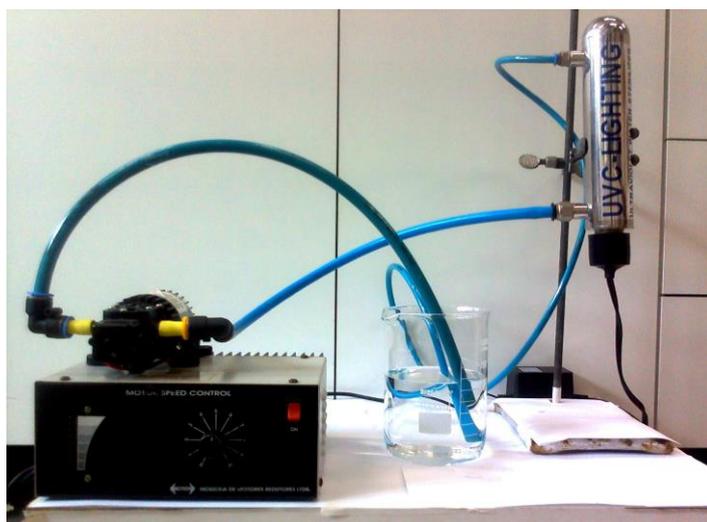
*Pure Pro Ultraviolet Water Sterilizer*, Figura 5, contendo um tubo de quartzo em seu interior. Ao tubo de quartzo foi conectada uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 6W de potência, emitindo radiação máxima em 254 nm. A intensidade da lâmpada foi determinada por experimentos de actinometria utilizando o método com ferrioxalato de potássio. Esses testes estão descritos em Santos (2014).

Assim como no processo de Fenton, o sulfato de ferro heptahidratado foi utilizado como fonte de Fe II e o peróxido de hidrogênio 29% foi usado como fonte de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o meio reacional. Os parâmetros operacionais estão destacados na tabela 7.

**Tabela 7-** Principais parâmetros operacionais do reagente de Fenton.

Reagente de Fenton	
Parâmetro	Valor
pH inicial	3 ± 0,2
pH final	8,5 ± 0,2
Temperatura	Ambiente
Tempo da reação	120 min

O início da reação se deu após a adição do peróxido de hidrogênio e, semelhante ao Fenton, a reação foi acompanhada durante 120 minutos. Avaliou-se a degradação do COT, DQO inicial e final bem como determinou-se o peróxido de hidrogênio residual pelo método metavanadato Iodométrico. O final da reação se deu através do ajuste de pH do meio reacional para aproximadamente 8,5. Nesses testes, utilizou-se as dosagens otimizadas de Fe II e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinadas no planejamento de experimentos para o reagente de Fenton. Após o tratamento o efluente tratado passou pela etapa de caracterização. A figura 5 apresenta o aparato experimental do Foto-Fenton.



**Figura 5-** Aparato experimental Foto-Fenton.

## **4.8 Caracterização do efluente tratado**

Após a repetição da melhor condição operacional obtida pelo planejamento de experimentos, o efluente tratado, via Fenton e Foto-Fenton, passou por uma etapa de caracterização. Os parâmetros monitorados foram os mesmos investigados no efluente bruto.

### **4.8.1 Avaliação de toxicidade**

As amostras brutas e tratadas passaram por teste ecotoxicológico com a bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri*, utilizando o equipamento MICROTOX® Modelo 500 Analyzer (SDI). Os testes foram realizados de acordo com as determinações da norma ABNT NBR 15411-3: Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Aliivibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) (BRASIL,2006) e seguindo o protocolo estabelecido pelo software (MICROTOX® Omni Software, versão 4.1) do próprio equipamento MICROTOX®- Modelo 500 Analyzer. As bactérias liofilizadas utilizadas serão também obtidas da SDI e ficarão armazenadas à temperatura de – 20°C.

O teste de toxicidade aguda utilizando a bactéria *Aliivibrio fischeri* baseia-se na variação do nível de luminescência da bactéria ao longo do tempo de acordo com toxicidade da amostra testada. A toxicidade aguda (EC<sub>50</sub>) será determinada a partir de 9 (nove) diluições, em medições da luminescência da bactéria nos tempos 5, 15 e 30 minutos. O procedimento está esclarecido nos trabalhos de Reis (2014) e Jacob (2014).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### ***5.1 Caracterização físico-química do Efluente Hospitalar – Avaliação de dados secundários***

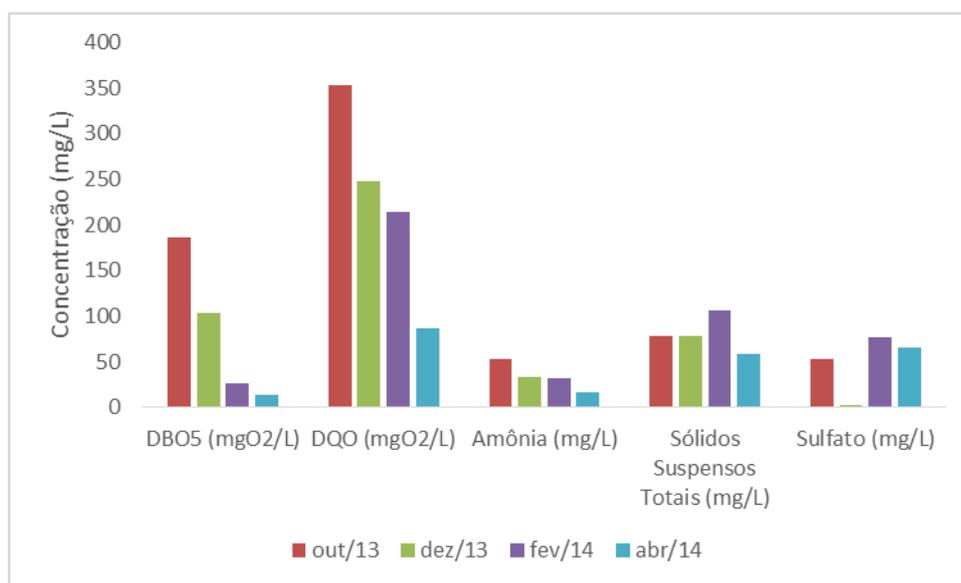
O Programa de Recebimento e Controle de Efluentes para usuários não domésticos (PRECEND) COPASA estabelece uma série de parâmetros que devem ser monitorados, caso os padrões de lançamento, estabelecidos internamente por essa concessionária, não sejam atendidos a instituição responsável pagará multa referente a conta de água. Com o intuito de atender os objetivos propostos pelo PRECEND a caracterização do efluente é de grande valia.

Os dados secundários obtidos, apresentados na tabela 8 foram fundamentais na determinação dos parâmetros de investigação da pesquisa em questão. Esses dados foram gerados pelo Hospital das Clínicas, de acordo com a demanda do PRECEND. A amostragem foi composta, para os dois pontos de coleta (amostra 1 e 2), no período de 24 horas, de acordo com as orientações apresentadas no termo de referência da COPASA, para empreendimentos de tipologia hospitalar. As coletas eram feitas a cada dois meses, sendo que os dados apresentados incluem os meses de outubro de 2013 a abril de 2014.

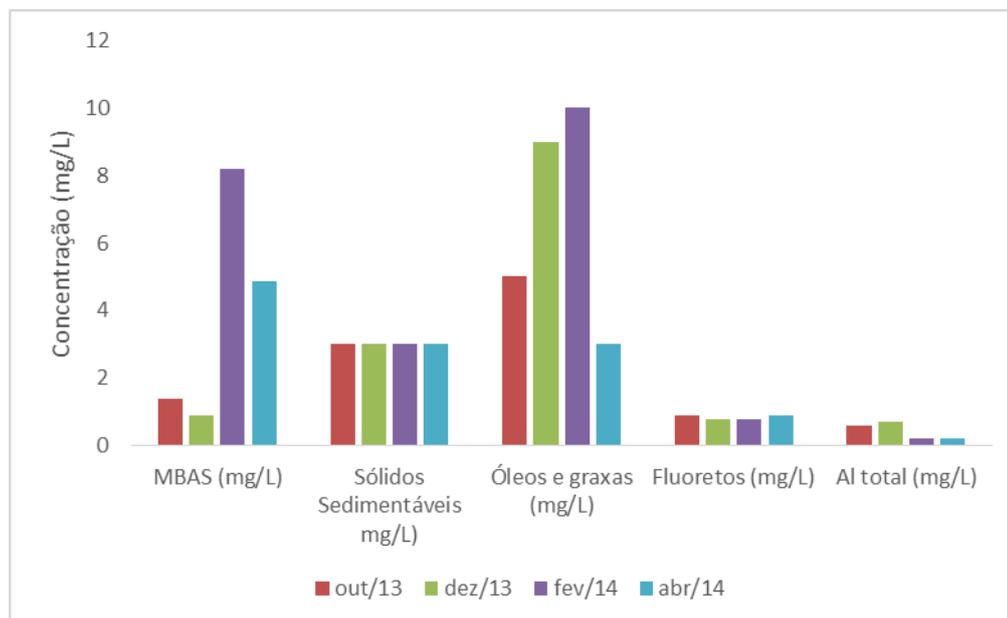
**Tabela 8:** Caracterização físico-química do efluente hospitalar, período de outubro de 2013 a fevereiro de 2014.

Parâmetro	Período da Campanha							
	Outubro/2013		Dezembro/2013		Fevereiro/2014		Abril/2014	
	<i>Amostra 1</i>	<i>Amostra 2</i>	<i>Amostra 1</i>	<i>Amostra 2</i>	<i>Amostra 1</i>	<i>Amostra 2</i>	<i>Amostra 1</i>	<i>Amostra 2</i>
<b>DBO<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	186	773	104	269	26,3	428	13,8	144
<b>DQO (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	353	1500	248	493	214	600	86	1810
<b>DQO/DBO</b>	1,9	1,9	2,3	1,8	8,1	1,4	6,2	12,6
<b>Amônia (mg/L)</b>	52,6	53,6	33,5	33,3	32,7	76,4	16,7	64,4
<b>MBAS (mg/L)</b>	1,4	2,8	0,9	5,6	8,2	4,9	4,88	7,2
<b>Al total (mg/L)</b>	0,6	1,2	0,7	0,4	0,2	0,3	0,2	0,7
<b>Boro total (mg/L)</b>	0,02	0,03	0,07	0,03	2,1	0,11	2,9	< 0,01
<b>Cianeto total (mg/L)</b>	0,009	0,021	0,003	< 0,002	< 0,002	0,005	< 0,002	< 0,002
<b>Sólidos Sedimentáveis mg/L)</b>	3	3	3	3	3	6	3	4,5
<b>Sólidos Suspensos Totais (mg/L)</b>	78	14	78	216	107	302	58	316
<b>Cu total (mg/L)</b>	0,014	0,023	0,024	0,026	0,018	0,026	0,011	0,031
<b>Cr total (mg/L)</b>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Cr Hexavalente (mg/L)</b>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Fenol total (mg/L)</b>	0,26	0,12	0,3	< 0,05	0,4	< 0,05	0,3	< 0,05
<b>Fe dissolvido</b>	0,09	0,7	0,09	0,5	0,04	0,1	0,09	1,7
<b>Fluoretos (mg/L)</b>	0,9	0,6	0,8	0,7	0,8	0,1	0,9	1,5
<b>Merúrio total (mg/L)</b>	0,0002	0,0003	<0,0002	< 0,0002	<0,0002	< 0,0002	<0,0002	< 0,0002
<b>Níquel total (mg/L)</b>	0,001	0,005	0,006	0,004	0,003	0,004	0,004	0,004
<b>Óleos e graxas (mg/L)</b>	5	29	9	11	10	33	3	34
<b>Prata total (mg/L)</b>	< 0,002	<0,002	< 0,002	<0,002	< 0,002	<0,002	< 0,002	<0,002
<b>Sulfato (mg/L)</b>	53,6	26,6	2,3	29,8	76,9	28,2	65,3	52
<b>Sulfeto total (mg/L)</b>	< 0,001	0,002	0,002	0,016	0,002	0,005	0,001	0,003
<b>Zinco total (mg/L)</b>	< 0,05	0,07	0,019	0,1	< 0,05	0,006	< 0,05	0,09

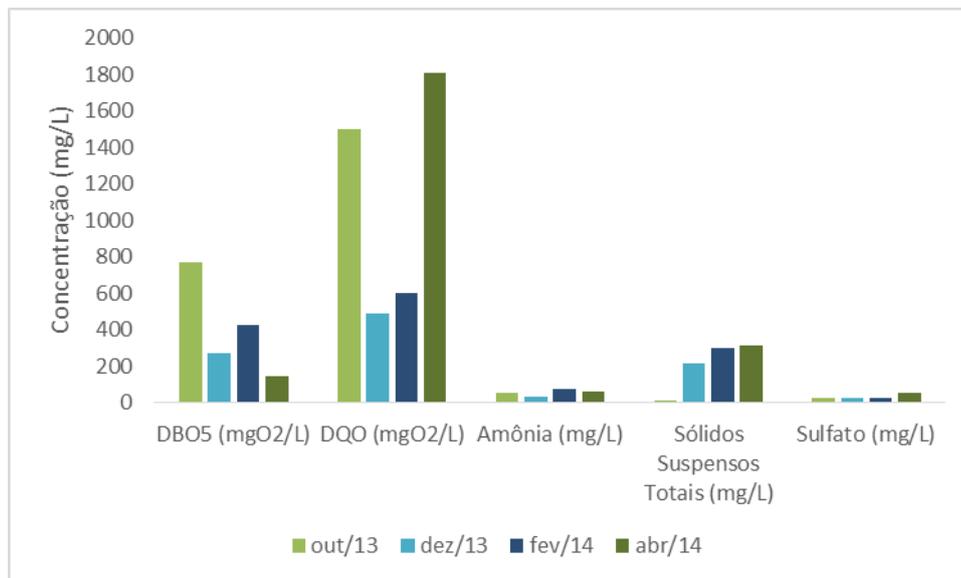
Para a maior compreensão dos dados, foram elaborados os gráficos, figuras 6 a 10. Neles são destacadas as flutuações de carga bem como a amostra de maior impacto poluído.



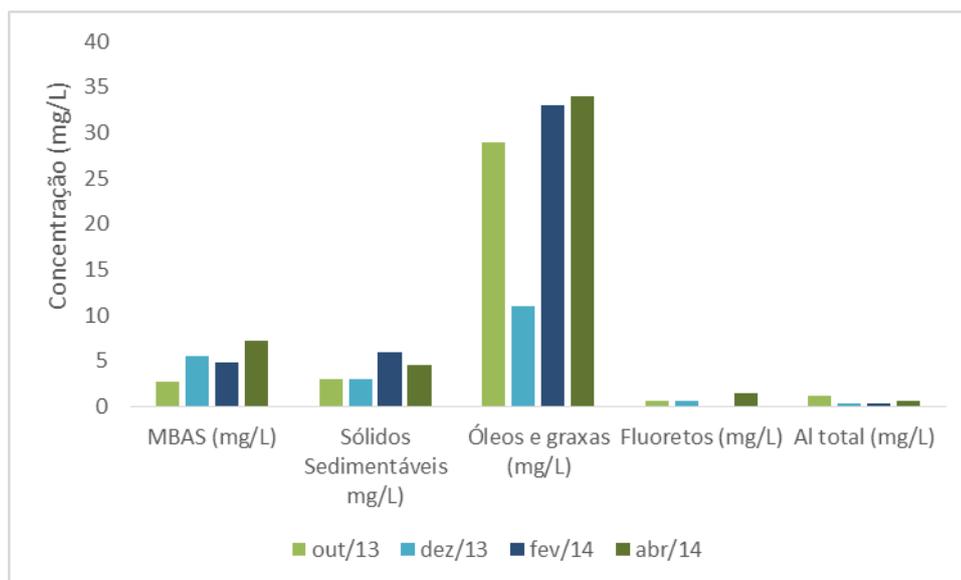
**Figura 6:** Caracterização físico-química do efluente hospitalar, *amostra 1*, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: DBO<sub>5</sub>, DQO, Amônia, Sólidos Suspensos Totais e Sulfato- Dados secundários.



**Figura 7:** Caracterização físico-química do efluente hospitalar, *amostra 1*, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: MBAS, Sólidos Sedimentáveis, óleos e Graxas, Fluoretos, Al total- Dados secundários.



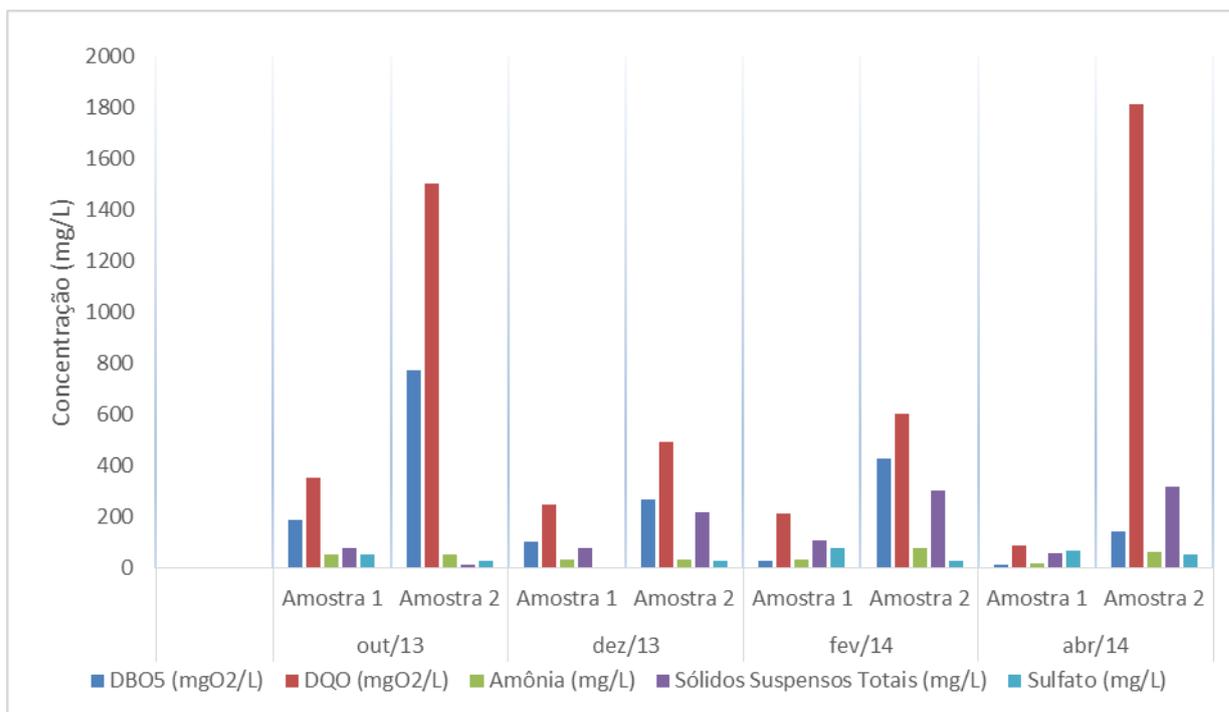
**Figura 8:** Caracterização físico-química do efluente hospitalar, *amostra 2*, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: DBO<sub>5</sub>, DQO, Amônia, Sólidos Suspensos Totais e Sulfato- Dados secundários.



**Figura 9:** Caracterização físico-química do efluente hospitalar, *amostra 1*, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: MBAS, Sólidos Sedimentáveis, óleos e Graxas, Fluoretos, Al total- Dados secundários.

Como podemos visualizar não há uma tendência ou padronização na caracterização das duas amostras. Há uma flutuação na característica do efluente em cada campanha o que por si só já inviabiliza qualquer tratamento biológico. Isso porque os microorganismos utilizados nessa técnica podem não responder de forma satisfatória há prováveis choques de carga do efluente.

Objetivando avaliar qual amostra apresenta maior impacto poluidor foi gerado o gráfico seguinte.



**Figura 10:** Comparação entre a caracterização físico-química do efluente hospitalar, amostra 1 e 2, campanhas de out/2013 a abr/2014 para os parâmetros: DBO<sub>5</sub>, DQO, Amônia, Sólidos Suspensos Totais e Sulfato- Dados secundários.

Além da variação entre as diversas campanhas, já discutidas anteriormente, é possível perceber que a amostra 2 apresenta o maior impacto poluidor, uma vez que exibe maiores valores para os principais critérios avaliados tais como, DQO, DBO<sub>5</sub>, Sólidos suspensos totais, sendo portanto, uma amostra que merece atenção.

## 5.2 Caracterização físico-química do Efluente Hospitalar – Avaliação de dados primários

### 5.2.1 Caracterização físico-química campanha 1 a 5- Amostra 1 (CME e Lavanderia) e 2 (Ala Norte, Sul, Leste e Oeste)

A caracterização do efluente hospitalar nas 5 campanhas foi feita em triplicata. As tabelas 9 e 10 apresentam os valores médios, mínimo, máximo bem como a mediana das amostras avaliadas. A tabela 11 exibe a relação DQO/DBO<sub>5</sub> de ambas amostras para as campanhas 3, 4 e 5. E por fim, a tabela 12 servirá de fonte para a discussão.

**Tabela 9:** Valores médios, mínimos, máximos, mediana e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos para dados obtidos através da caracterização do efluente hospitalar- Amostra 1 campanha 1-5

<b>Amostra 1 (CME e Lavanderia)</b>					
<b>Parâmetro</b>	<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mediana</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>DBO<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	3	173,6	143	55,8	322
<b>DQO (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	5	419,36	434	203,3	617
<b>COT (mg/L)</b>	5	28,8	21	21	49
<b>NT (mg/L)</b>	5	23,8	21	15	34
<b>N-NH<sub>3</sub> (mg/L)</b>	5	13,24	10,6	7	21,3
<b>Nitrito (mg/L)</b>	5	1,52	1,5	1,4	1,6
<b>Sólidos Totais (mg/L)- ST</b>	5	467	464	439	499
<b>Sólidos Totais fixos (mg/L) – STF</b>	5	328,4	349	201	398
<b>Sólidos Totais voláteis (mg/L)- STV</b>	5	138,6	143	66	238
<b>Sólidos Suspensos totais (mg/L) –SST</b>	5	85,6	83	61	116
<b>Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)- SSV</b>	5	39,96	42,7	25	59,2
<b>Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)- SSF</b>	5	45,8	39,2	33,6	91,3
<b>Cor real (mgPt/L)</b>	5	52,6	53	32	77
<b>Cor aparente (mgPt/L)</b>	5	279	216	140	494
<b>Turbidez (NTU)</b>	5	72,2	47	40	173
<b>pH</b>	5	7,26	7,1	7	7,9
<b>condutividade (µS/cm)</b>	5	515,4	525	466	571
<b>Cloreto (mg/L)</b>	5	33,8	30	23	52
<b>Fosfato (mg/L)</b>	5	14,9	14,2	11,7	17,6
<b>Sulfato (mg/L)</b>	5	80,28	97	18,2	104,6

**Tabela 10:** Valores médios, mínimos, máximos, mediana e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos para o obtidos através da caracterização do efluente hospitalar- Amostra 2 campanha 1-5

<b>Amostra 2 (Ala Norte, Sul, Leste e Oeste)</b>					
<b>Parâmetro</b>	<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mediana</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>DBO<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	3	1019,7	1113	361	1585
<b>DQO (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	5	1260,3	1324	811	1637,5
<b>COT (mg/L)</b>	5	174,2	194	121	204,5
<b>NT (mg/L)</b>	5	59,48	59	56	63
<b>N-NH<sub>3</sub> (mg/L)</b>	5	39,56	39,5	34,7	45,4
<b>Nitrito (mg/L)</b>	5	0,9	1,4	0	1,7
<b>Sólidos Totais (mg/L)</b>	5	1292,4	1424	939	1480
<b>Sólidos Totais fixos (mg/L)</b>	5	822,4	756	618	1045
<b>Sólidos Totais voláteis (mg/L)</b>	5	470	429	321	668
<b>Sólidos Suspensos totais (mg/L)</b>	5	234,98	271,3	134	353,8
<b>Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)</b>	5	45,2	27	24,3	90,5
<b>Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)</b>	5	192,44	186,2	88,2	329,5
<b>Cor real (mgPt/L)</b>	5	322,46	205,8	142	594,4
<b>Cor aparente (mgPt/L)</b>	5	1082,54	869,3	688,4	1589,2
<b>Turbidez (NTU)</b>	5	131,62	123,3	72,6	221,6
<b>pH</b>	5	6,34	6,1	6,1	6,8
<b>(Condutividade µS/cm)</b>	5	1590,6	1570	1289	1872
<b>Cloreto (mg/L)</b>	5	434,8	461	257	595
<b>Fosfato (mg/L)</b>	5	15,04	17,3	9,9	18,4
<b>Sulfato (mg/L)</b>	5	26,36	28,3	18,9	33,1

**Tabela 11:** Relação DQO/DBO<sub>5</sub> das amostras 1 e 2 calculada para as campanhas 3,4 e 5.

Relação DQO/DBO <sub>5</sub>		
Campanha	Amostra 1	Amostra 2
3	6,7	1,0
4	1,3	2,2
5	3,2	1,2

**Tabela 12:** Características físico-químicas dos esgotos domésticos brutos.

Características físico-químicas dos esgotos domésticos brutos		
Parâmetro	Concentração (mg/L)	Referência
Sólidos Totais	700-1350	Sperling, 1996
Sólidos em suspensão	200-450	Sperling, 1996
-fixos	40-100	Sperling, 1996
-voláteis	165-350	Sperling, 1996
DBO <sub>5</sub>	120-500	Dezotti, 2008
DQO	400-800	Sperling, 1996
COT	170-350	Sperling, 1996
NT	35-70	Sperling, 1996
N-NH <sub>3</sub>	20-40	Sperling, 1996
Nitrito	~0	Sperling, 1996
Nitrato	~0	Sperling, 1996
Cloretos	20-50	Sperling, 1996
Parâmetro	Adimensional	Referência
pH	6,7-7,5	Sperling, 1996
Relação DQO/DBO <sub>5</sub>	1,5-2,0	Dezotti, 2008

Apesar de o efluente ser descartado nas redes coletoras de esgoto sem nenhum tratamento prévio, podemos constatar que suas características são relativamente diferentes do esgoto doméstico convencional. Isso porque as atividades prestadas nas instituições hospitalares bem como os produtos utilizados nesses estabelecimentos são significativamente diferente do que usamos em nossos domicílios.

Segundo Sperling (1996), o valor típico de DBO<sub>5</sub> para esgoto doméstico fica na faixa 120-500, sendo que a relação DQO/ DBO<sub>5</sub> varia de 1,5 a 2,0. A relação DQO/DBO pode trazer informações importantes sobre a natureza do efluente. Para um efluente que contém apenas poluentes biodegradáveis os valores de DQO e DBO<sub>5</sub> devem ser próximos, fato não identificado em todas campanhas de coleta. Valores na faixa de 1,5-2,5 sugerem que os poluentes presentes no efluente sejam majoritariamente biodegradáveis e valores superiores a 5 sugerem a presença de poluentes não biodegradáveis ou recalcitrantes (DEZOTTI, 2008; METCALF e EDDY, 2003).

Para a água residuária avaliada encontramos valores mínimos e máximos para DBO<sub>5</sub> de respectivamente: 55,8-322 (amostra 1) e 361-1585 (amostra 2). Apesar da amostra 1 possuir valores de DBO que se enquadram no padrão de esgoto doméstico a relação DQO/DBO<sub>5</sub> (6,7- campanha 3; 1,3- campanha 4; 3,2- campanha 5) aponta para uma tendência a recalcitrância

do efluente o que inviabilizaria o uso tratamento biológico. Apenas a campanha 4, apresentou valores que enquadraria o efluente como majoritariamente biodegradável. Já para amostra 2, embora a média dos valores de DBO<sub>5</sub> não se enquadrem na faixa citada para esgoto doméstico, a avaliação da relação DQO/DBO<sub>5</sub> sugere que esse efluente seja passível de tratamento biológico (1,1- *campanha 3*; 2,2- *campanha 4*; 1,2- *campanha 5*).

Também é possível perceber através da caracterização que a água residuária apresenta elevada concentração de sólidos totais, sendo a maior fração correspondente a sólidos suspensos. Essa característica pode ser um inconveniente ao se utilizar processos irradiados, uma vez que isso pode interferir na eficiência do sistema. Os sólidos suspensos também impactam na turbidez elevada da amostra 2. A maior parte dos sólidos suspensos são voláteis e, portanto, podem estar associados a matéria orgânica. Outro fato que comprova a presença de sólidos em suspensão é a diferença considerável entre a cor real e a aparente.

Quando se avalia o pH das amostras o único inconveniente é a necessidade de abaixamento do mesmo para otimização do POA. Quanto ao N-NH<sub>3</sub> ambas amostras se assemelham aos esgotos. O ânion encontrado em maior concentração é o Cloreto para amostra 2 e o sulfato para amostra 1.

Temos portanto, para os principais parâmetros avaliados (excetuando aqui alguns ânions, pH e N-NH<sub>3</sub>), uma variabilidade grande de resultados. Fato que pode ser explicado pelas particularidades inerentes de cada campanha (estratégias de limpeza adotada, descartes ocasionais, atividade do hospital, mês de coleta entre outros fatores). Além do mais as atividades realizadas nos hospitais, bem como o número de leitos ativos não seguem uma padrão cronológico ou sazonal. Dessa forma, o efluente sofre grande flutuação, tanto de volume, quanto de características físico-químicas. Comprova-se dessa forma que o efluente hospitalar é extremamente variável, fator dificultador de uma caracterização homogênea desse despejo. Essa flutuação deve ser levada em conta na determinação da estratégia de tratamento do efluente.

### ***5.2.2 Caracterização físico-química Amostra 3 (CME e Lavanderia + Ala Norte, Sul, Leste e Oeste)***

Após a caracterização das amostras 1 e 2 de forma individualizada, optou-se pela estratégia de junção das amostras. Obtivemos desse modo, a amostra 3, (junção de 15% da amostra 1 com

85% da amostra 2), cuja caracterização será apresentada abaixo. Nessa caracterização foi incluído o parâmetro DQO solúvel.

**Tabela 13:** Valores médios, mínimos, máximos, mediana e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos para o obtidos através da caracterização do efluente hospitalar- Amostra 3

Amostra 3 ( CME e Lavanderia + Ala Norte, Sul, Leste e Oeste)					
Parâmetro	n	Média	Mediana	Mínimo	Máximo
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	1	102	*	*	*
DQO total (mgO <sub>2</sub> /L)	3	793,5	794	705	882
DQO solúvel (mgO <sub>2</sub> /L)	3	225,5	235	176,5	264,7
COT (mg/L)	3	140,0	141	137	408
NT (mg/L)	3	62,6	62,7	61	64,2
N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	3	27,3	28	26,3	27,8
Nitrito (mg/L)	3	**	**	**	**
Nitrato (mg/L)	3	**	**	**	**
Sólidos Totais (mg/L)	3	1129,3	1126	1106	1156
Sólidos Totais fixos (mg/L)	3	652,7	652	642	664
Sólidos Totais voláteis (mg/L)	3	476,7	474	464	492
Sólidos Suspensos totais (mg/L)	3	170,8	172	172,5	190
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	3	67,5	68	42,5	72,5
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	3	123,7	124	87,5	130
Cor real (mgPt/L)	3	160,7	165	146	171
Cor aparente (mgPt/L)	3	668,0	659	656	689
Turbidez (NTU)	3	83,0	82	81,3	85,7
pH	3	6,6	7	6,5	6,7
condutividade (µS/cm)	3	1419,3	1411	1362	1485
Cloreto (mg/L)	3	402,3	399,7	399,3	408
Fosfato (mg/L)	3	14,8	14,9	14,4	15
Sulfato (mg/L)	3	35,1	35,1	34,9	35,2

\*\* :abaixo do limite de detecção do equipamento

Como observado houve uma alteração das características da água residuária. Isso porque a estratégia utilizada pode ter ocasionado um efeito de diluição. Dessa forma, a maior parte dos parâmetros de caracterização avaliados previamente passaram a ser semelhantes aos valores encontrados na literatura para os esgotos domésticos. Entretanto, como reportado em diversos artigos (FRÉDERIC E YVES, 2014; GAUTAM, 2007; FARRÉ *et al.* 2008; TERNE, 1998; LAJEAUNESSE *et al.* 2012), esse efluente apresenta particularidades, como por exemplo a presença de poluentes emergentes, que demandam uma atenção especial para a escolha da melhor técnica de tratamento.

A mistura das duas amostras não provocou alterações no pH das amostras. Dessa forma, permaneceu a necessidade de ajuste do pH para realização do POA. Quanto ao N-NH<sub>3</sub> a amostra permanece semelhante ao esgoto. O ânion encontrado em maior concentração é o cloreto, seguido pelo sulfato e fosfato. Os sólidos totais permanecem elevados. A maior parcela dos sólidos suspensos são voláteis e portanto pode estar associados a matéria

orgânica. Um fato que indica a presença de sólidos em suspensão é a diferença considerável entre a cor real e a aparente.

### **5.2.3 Avaliação de toxicidade aguda- Amostra 1, 2 e 3**

A toxicidade é um parâmetro importante de avaliação, uma vez que fornece informações a respeito da qualidade do efluente. Para essa análise, apenas as amostra coletadas na última campanha passaram por essa caracterização. As amostras brutas (amostra 1, 2 e 3) passaram por teste ecotoxicológicos com a bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri*, utilizando o equipamento MICROTOX® Modelo 500 Analyzer (SDI).

As análises ecotoxicológicas realizadas com o efluente bruto (amostra 1, 2 e 3) mostraram que apenas a amostra 2 é tóxica. A mistura dos efluentes oriundos do CME e Lavanderia com os gerados na Ala Norte, Sul, Leste e Oeste causaram um efeito de diluição e atenuaram os parâmetros de caracterização e também abrandaram toxicidade aguda do efluente.

Vale ressaltar que o teste utilizado e já padronizado emprega uma bactéria marinha, o que não reproduz de forma precisa o que aconteceria no local de descarte desse efluente. Além do mais, por ser um teste de toxicidade aguda, nada pode ser concluído sobre o efeito de exposição dessas amostras a longo prazo.

A toxicidade encontrada pode inviabilizar o uso de um tratamento biológico pela possibilidade de matar os microorganismos responsáveis pela degradação dos contaminantes. Além do mais, como relatado no tópico de caracterização das amostras, a flutuação de carga e vazão dessas amostras podem impactar no choque e morte dos organismos responsáveis pela biodegração do efluente.

## **5.3 Planejamento de experimentos**

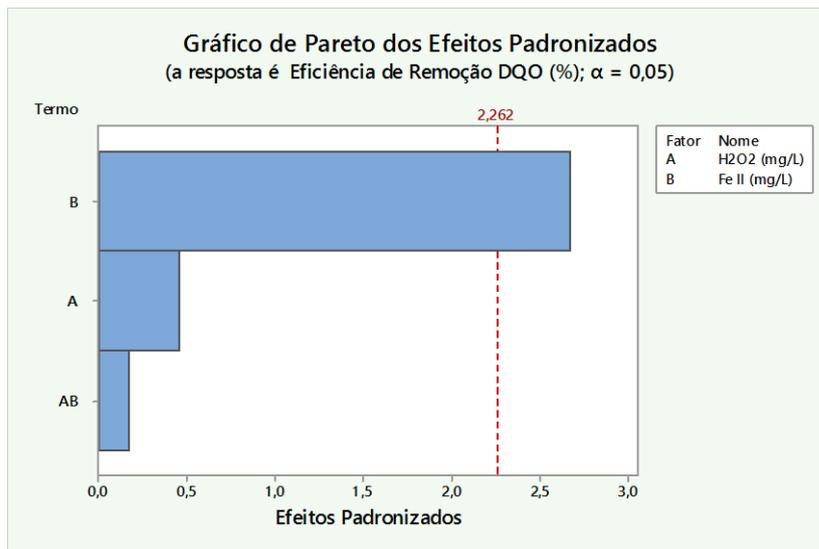
Os ensaios com reagente de Fenton objetivaram avaliar a melhor dosagem de reagentes, peróxido de hidrogênio e ferro II, para o tratamento do efluente hospitalar. A partir desse ponto adotamos a amostra 3 como a amostra bruta do efluente hospitalar investigado. Os resultados são apresentados na tabela 14. Observa-se que as eficiências de remoção de DQO obtidas foram na ordem de 60-90%, com destaque no ensaio 12 onde a remoção de DQO foi a maior observada (93%). Em relação a remoção de COT, a eficiência de remoção foi na ordem de 35-70%, sendo que o ensaio 9 apresentou maior eficiência de remoção (70%).

**Tabela 14-** Matriz de planejamento de experimentos contendo eficiência de remoção de DQO, COT e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para pH 3- amostra 3.

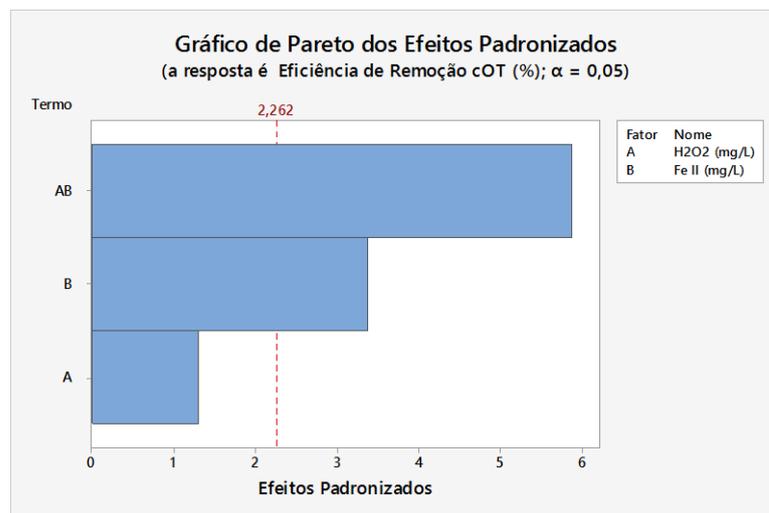
Ensaio	Condições experimentais			Variável resposta		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg/L	[Fe <sup>2+</sup> ] mg/L	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	Remoção DQO (%)	Remoção COT (%)	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
1	1500	500	3:1	79	46	91
2	1000	100	10:1	89	35	67
3	1500	100	15:1	64	55	53
4	1250	300	4,2:1	79	46	67
5	1500	100	15:1	78	60	67
6	1000	100	10:1	61	28	61
7	1000	100	10:1	61	35	64
8	1500	100	15:1	64	55	60
9	1000	500	2:1	89	70	91
10	1500	500	3:1	93	53	92
11	1000	500	2:1	78	52	90
12	1000	500	2:1	94	69	93
13	1500	500	3:1	78	46	89

Percebe-se que a dosagem estipulada como adequada: 1000 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 500 mg/L de Fe<sup>2+</sup>, foi ideal, uma vez que o peróxido de hidrogênio foi consumido de maneira adequada (consumo de 90-93%). Um processo bem otimizado aumenta a eficiência do sistema bem como reduz o gasto desnecessários com uma quantidade inadequada de reagentes.

De acordo com o diagrama de Pareto podemos inferir qual parâmetro (ferro II, peróxido e a combinação dos dois) tem maior contribuição na remoção de DQO e COT, figuras 11 e 12 respectivamente. No caso da DQO o diagrama, figura 11, mostra que para um nível de significância de 95%, na faixa de reagentes estudadas, a dosagem de Fe II foi significativa para a remoção deste parâmetro. Já para a remoção de COT, figura 12, o Fe II sozinho bem como a associação de Fe II e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a um nível de confiança de 95%, tiveram impacto na remoção desta variável.

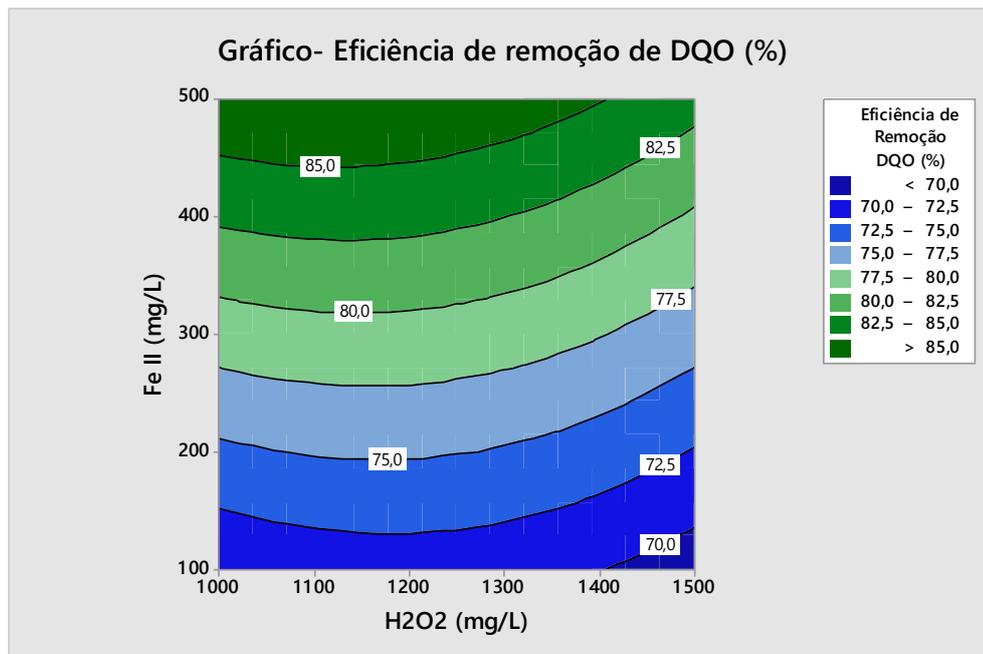


**Figura 11-** Gráfico de pareto para avaliação do impacto da concentração de ferro, peróxido de hidrogênio e a associação desses na remoção de DQO- amostra 3.

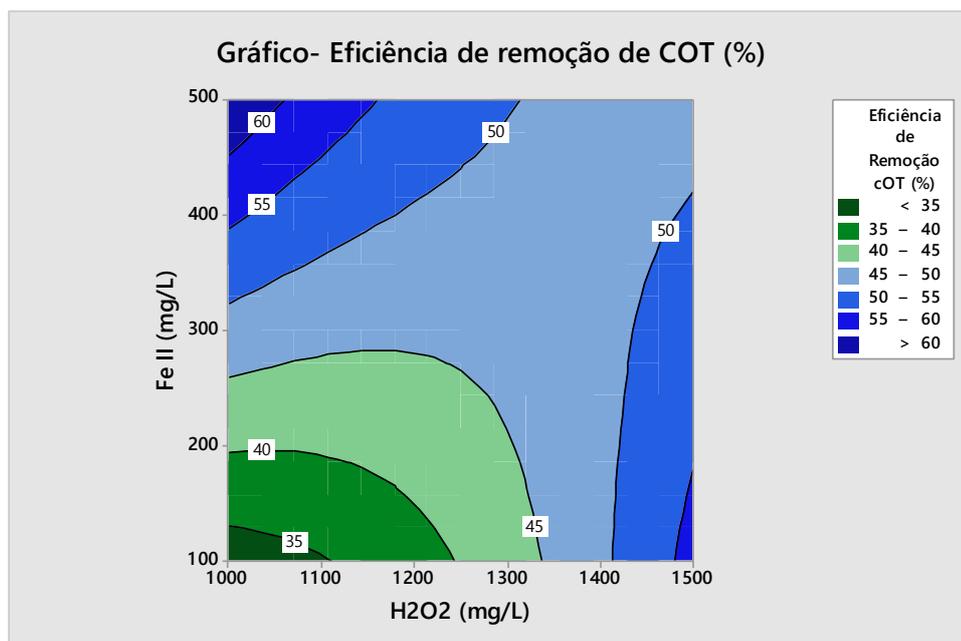


**Figura 12-** Gráfico de pareto para avaliação do impacto da concentração de ferro, peróxido de hidrogênio e a associação desses na remoção de COT- amostra 3.

Outra ferramenta utilizada para subsidiar a escolha da melhor dosagem de reagentes foi o gráfico de contorno. Nesse foi avaliado a influência de concentração dos reagentes na remoção de DQO e COT. A figura 13, representa a remoção de DQO (%), e a figura 14 a remoção de COT para o planejamento de experimentos em questão



**Figura 13-** Gráfico de contorno do planejamento de experimentos para a eficiência de remoção de DQO- amostra 3.



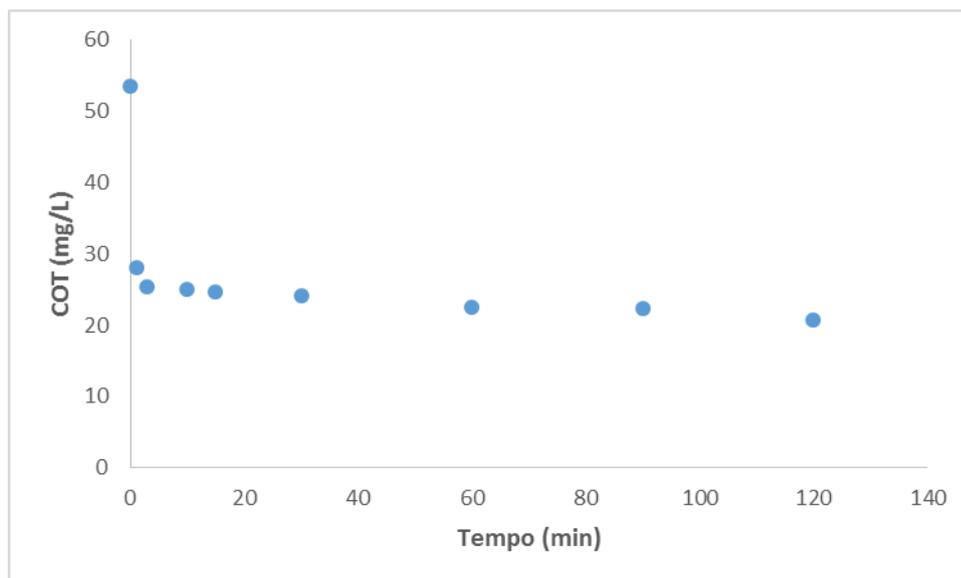
**Figura 14-** Gráfico de contorno do planejamento de experimentos para a eficiência de remoção de COT- amostra 3.

Baseados nesses dois gráficos, tendo em vista o ponto de vista a maior eficiência de remoção dos parâmetros avaliados, optou-se por adotar a seguinte dosagem de reagentes: Concentração de Peróxido de Hidrogênio 1000 mg/L e 500 mg/L de Fe II.

## 5.4 Tratamento do efluente hospitalar

### 5.4.1 Reagente de Fenton

A melhor condição apontada pelo planejamento de experimentos (1000 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 500 mg/L de Fe II) foi repetida em triplicata visando o tratamento do efluente. A reação foi acompanhada durante 120 minutos, onde monitorou-se COT, DQO e peróxido de hidrogênio residual. O decaimento de COT está apresentado na figura 15.



**Figura 15-** Decaimento do Carbono Orgânico Total com o tempo de reação (tempo máximo, 120 min)- Fenton.

É possível perceber um rápido decaimento, ainda no primeiro minuto da reação. Após essa primeira queda (de aproximadamente 52%) a remoção de COT é desacelerada chegando a um valor máximo de aproximadamente 61%. Isso provavelmente devido a rápida remoção de compostos de fácil degradação na fase inicial da reação que são gradativamente substituídos por compostos de difícil degradabilidade.

O efluente tratado também passou pela etapa de caracterização. Os principais parâmetros investigados estão apresentados na tabela 15, que apresenta os dados das réplicas bem como a mediana e desvio padrão.

**Tabela 15-** Caracterização contendo réplicas, mediana e desvio padrão do efluente após tratamento por Fenton.

<b>Efluente pós Fenton</b>					
<b>Parâmetro</b>	<i>Réplica 1</i>	<i>Réplica 2</i>	<i>Réplica 3</i>	<b>Mediana</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>DBO<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/L)*</b>	2,2				
<b>DQO (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	95	118	71	95	19
<b>COT (mg/L)</b>	24,7	17,3	26,1	24,7	4
<b>NT (mg/L)</b>	36	40	38	38	2
<b>N-NH<sub>3</sub> (mg/L)</b>	66	64	67	66	1
<b>Nitrato (mg/L)</b>	1	0,8	0,9	0,9	0,1
<b>Sólidos Totais (mg/L)</b>	2830	2962	2896	2896	54
<b>Sólidos Totais fixos (mg/L)</b>	2592	2516	2554	2554	31
<b>Sólidos Totais voláteis (mg/L)</b>	238	446	342	342	85
<b>Cor real (mg/L)</b>	10,2	6,9	10,6	10,2	2
<b>Turbidez (NTU)</b>	0,5	0,5	0,8	0,5	0
<b>pH</b>	8,5	8,9	8,7	8,7	0
<b>condutividade(µS)</b>	1411	3010	2867	2867	722
<b>Cloreto (mg/L)</b>	62	61	61	61	0
<b>Nitrito (mg/L)</b>	Abaixo do limite de detecção do equipamento				
<b>Nitrato (mg/L)</b>	Abaixo do limite de detecção do equipamento				
<b>Fosfato (mg/L)</b>	2,8	2,8	2,9	2,8	0
<b>Sulfato (mg/L)</b>	324	289	307	307	14
<b>Ecotoxicidade</b>	Detectado Hormesis				

\* A análise de DBO<sub>5</sub>, foi realizada uma única vez para o efluente tratado.

Os sólidos presentes no efluente podem causar danos aos recursos hídricos uma vez que podem reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo decomposição anaeróbia. Altos teores de sais minerais, particularmente sulfato e cloreto, estão associados à tendência de corrosão em sistemas de distribuição, além de conferir sabor às águas. Somado a isso, a elevação da turbidez, desencadeada pelos sólidos em suspensão, também pode interferir na passagem de luz impactando diretamente na atividade fotossintética dos vegetais.

Como apresentado os parâmetros sólidos, condutividade e sulfato aumentaram. Isso provavelmente ocorreu devido a necessidade de adição do sulfato ferroso, como fonte de Fe II, para a melhoria do desempenho da reação (MOREIRA et al, 2015). A maior fração dos sólidos é de sólidos fixos, que estão associados a presença de componentes minerais/matéria inorgânica. Isso comprova o cuidado que deve ser dado ao lodo químico gerado pelo tratamento. A presença de nitrito e nitrato nas águas residuárias indicam um estágio posterior ou final da decomposição do nitrogênio orgânico (SPERLING, 1996 & METCALF, 2003) . Esses parâmetros estão praticamente ausentes no esgoto bruto e essa situação também foi evidenciada no efluente tratado.

Objetivando avaliar a eficiência do tratamento em questão a tabela 16 foi elaborada. Nessa estão apresentados a eficiência de remoção dos principais parâmetros investigados. Para elaboração dessa, utilizou-se a mediana das replicatas.

**Tabela 16**-Eficiência de remoção do tratamento via Fenton para os principais parâmetros avaliados.

<b>Eficiência de remoção Fenton</b>			
<b>Parâmetro</b>	<i>Amostra bruta (3)</i>	<i>Amostra (Pós-Fenton)</i>	<i>Eficiência de remoção (%)</i>
<b>DBO<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/L)*</b>	101	2,2	97,8
<b>DQO (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	621	95	84,7
<b>COT (mg/L)</b>	55,5	24,7	55,5
<b>N-NH<sub>3</sub> (mg/L)</b>	85	66	22,4
<b>Nitrato (mg/L)</b>	1,2	0,9	25,0
<b>Cor real (mg/L)</b>	165	10,2	93,8
<b>Turbidez (NTU)</b>	82	0,5	99,4
<b>Cloreto (mg/L)</b>	419	61	85,4
<b>Fosfato (mg/L)</b>	17,5	2,8	84,0
<b>Ecotoxicidade</b>	N.T	<i>Hormesis</i>	-----

N.T: amostra não tóxica, o nível de inibição da luminescência da bactéria *A.fischeri*, pela amostra bruta do efluente hospitalar, foi inferior a 50% e os resultados não poderiam ser expressos em EC<sub>50</sub>.

\* A análise de DBO<sub>5</sub>, foi realizada uma única vez para o efluente tratado.

Como podemos observar, o tratamento foi eficiente na remoção de carga orgânica, tendo uma eficiência de remoção de DQO de aproximadamente 85 % e 99,5 % para DBO<sub>5</sub>. Entretanto o resultado de DBO<sub>5</sub> pode ter sido mascarado pela provável toxicidade associada ao efluente tratado. Dessa forma, os microorganismos usados nesse teste podem ter sido mortos e assim ocorreu uma interferência no resultado final do teste. É possível perceber a redução da recalcitrância do efluente, assim como elucidado no trabalho de Kajitivichyanukul & Suntronvipart (2006). A remoção de COT ficou em torno de 55% o que indica uma taxa de mineralização satisfatória. Há também uma elevada remoção de cor e turbidez.

O trabalho de Berto e colaboradores (2009) associou tratamento biológico com o Fenton. Através dessa estratégia, foi alcançado eficiência de remoção de DQO de 91% e de DBO<sub>5</sub> de 90%, a relação DBO<sub>5</sub>/DQO foi de 0,46 para 0,48. Esses resultados apontam para uma importante estratégia no atendimento de padrões de lançamento: a associação de processo objetivando um efluente final de melhor qualidade.

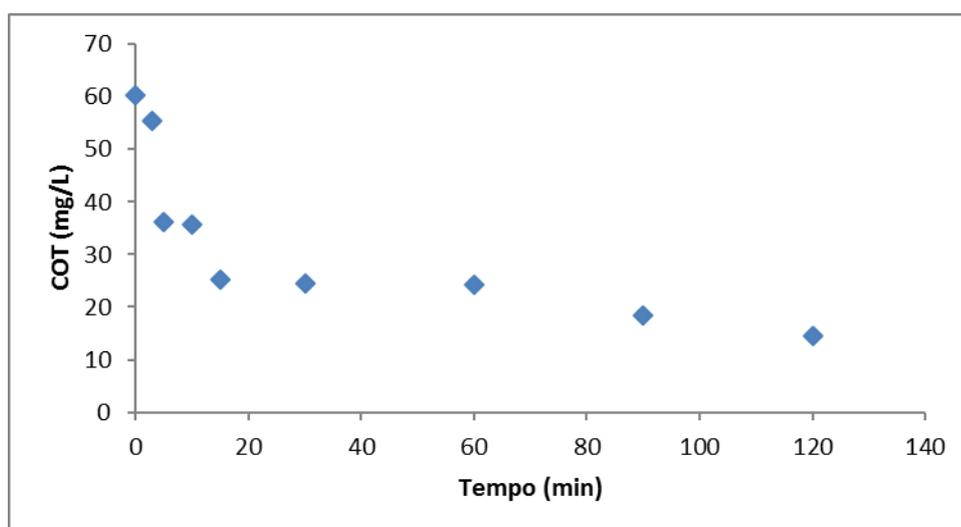
A legislação brasileira, por meio da Resolução 430 do CONAMA (BRASIL, 2011), estipula a concentração de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal como limite para o lançamento de efluentes nos corpos d'água. A Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008) estipula ainda um limite de concentração de DQO de

180 mg/L, ou, quando se trata de efluentes com elevada carga orgânica, podem ser aceitos níveis de remoção desse parâmetro. O limite estipulado para DQO foi atendido, entretanto, o nitrogênio amoniacal ficou fora desse alcance indicando a possibilidade do polimento do efluente. Para a DBO o valor máximo estipulado é de 60mg/L ou um tratamento com eficiência de remoção de no mínimo 60%. Sendo assim, esse padrão também está em conformidade, bem como a ausência de materiais flutuantes.

Quanto a avaliação de ecotoxicidade aguda identificamos *hormesis*, isso é, um desvio positivo apresentado pelo organismo-teste na presença do contaminante. Ressalta-se que a detecção da hormesis não é sinal de que o contaminante seja benéfico ao organismo, ao contrário, pode-se estar diante de contaminante que se apresenta tóxico em testes de toxicidade crônica ou testes de toxicidade aguda em maior concentração (CALABRESE, 2008). Ainda segundo CALABRESE (2008), a hormesis é considerada um mecanismo de evolução, pois gera uma resposta adaptativa dos organismos de forma a evitar a extinção da espécie. Portanto, uma atenção especial tem que ser dada a esse tratamento. Ele foi capaz de remover os diversos parâmetros investigados mas pode conferir uma toxicidade crônica no efluente tratado.

#### 5.4.2 Foto-Fenton

De maneira semelhante ao Fenton, a melhor condição apontada pelo planejamento de experimentos (1000 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 500 mg/L de Fe II) foi repetida em triplicata visando o tratamento do efluente. Monitorou-se a reação durante 120 minutos e avaliou-se COT, DQO e peróxido de hidrogênio residual. O decaimento de COT está apresentado na figura 12.



**Figura 12-** Decaimento do Carbono Orgânico Total com o tempo de reação (tempo máximo, 120 min)- Foto-Fenton.

Nesse caso, o decaimento inicial de COT ocorreu de maneira mais lenta, sendo esse de aproximadamente 8%. Entretanto, a degradação final é superior a 75%, ultrapassando o que ocorreu no processo não irradiado. Isso provavelmente ocorreu devido ao uso de forma mais eficiente dos radicais extras gerados pela fotólise do peróxido de hidrogênio (RIBEIRO, 2009).

A caracterização do efluente tratado está apresentado na tabela 17 que contém os dados das réplicas bem como a mediana e o desvio padrão.

**Tabela 17-**Caracterização contendo réplicas, mediana e desvio padrão do efluente após tratamento por Foto-Fenton.

<b>Efluente pós Foto-Fenton</b>					
<b>Parâmetro</b>	<i>Réplica 1</i>	<i>Réplica 2</i>	<i>Réplica 3</i>	<b>Mediana</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>DBO<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/L)*</b>	1,5				
<b>DQO (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	103	51	43	51	27
<b>COT (mg/L)</b>	14,4	11,6	13,3	13,3	1
<b>NT (mg/L)</b>	25,2	17,2	21,2	21,2	3
<b>N-NH<sub>3</sub> (mg/L)</b>	22	23	28	23	3
<b>Sólidos Totais (mg/L)</b>	2268	1876	2072	2072	160
<b>Sólidos Totais fixos (mg/L)</b>	2144	1752	1588	1752	233
<b>Sólidos Totais voláteis (mg/L)</b>	124	124	484	124	170
<b>Cor real (mg/L)</b>	3,2	1,1	6,5	3,2	2
<b>Turbidez (NTU)</b>	0,5	0,3	1	0,5	0,3
<b>pH</b>	8,5	8,9	8,7	8,7	0,2
<b>condutividade(µS)</b>	2334	2127	1964	2127	151
<b>Cloreto (mg/L)</b>	287,7	247,5	267,6	267,6	16
<b>Nitrito (mg/L)</b>	Abaixo do limite de detecção do equipamento				
<b>Nitrato (mg/L)</b>	Abaixo do limite de detecção do equipamento				
<b>Fosfato (mg/L)</b>	46	42	42	42	1,9
<b>Sulfato (mg/L)</b>	1416	1340	1040	1340	162,3
<b>Ecotoxicidade</b>	Tóxico				

\* A análise de DBO<sub>5</sub>, foi realizada uma única vez para o efluente tratado.

Tal como evidenciado no Fenton observamos que os parâmetros sólidos, condutividade e sulfato aumentaram. A maior fração dos sólidos é de sólidos fixos, que estão associados a presença de componentes minerais/matéria inorgânica. Isso comprova o cuidado que deve ser dado ao lodo químico gerado pelo tratamento, entretanto, é sabido que esse tratamento tem como vantagem a menor geração do lodo químico (RIBEIRO, 2009). Os ânions nitrito e nitrato estão abaixo do limite de detecção do equipamento, assim como o ocorrido com o Fenton.

Objetivando avaliar a eficiência do tratamento em questão a tabela 18 foi elaborada. Nessa estão apresentados a eficiência de remoção dos principais parâmetros investigados. Para elaboração dessa, utilizou-se a mediana das replicatas.

**Tabela 18-** Eficiência de remoção do tratamento via Foto-Fenton para os principais parâmetros avaliados.

<b>Eficiência de remoção Foto- Fenton</b>			
<b>Parâmetro</b>	<i>Amostra bruta</i>	<i>Amostra (Pós-Foto-Fenton)</i>	<i>Eficiência de remoção (%)</i>
<b>DBO<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	101	1,5	98,5
<b>DQO (mgO<sub>2</sub>/L)</b>	550	51	90,7
<b>COT (mg/L)</b>	60,3	13,3	77,9
<b>N-NH<sub>3</sub> (mg/L)</b>	39	23	41,0
<b>Nitrato (mg/L)</b>	1,2	0,8	33,3
<b>Cor real (mgPt/L)</b>	333,2	3,2	99,0
<b>Turbidez (NTU)</b>	52	0,5	99,0
<b>Cloreto (mg/L)</b>	420,0	267,7	36,3
<b>Ecotoxicidade aguda</b>	N.T	Tóxica	

N.T: amostra não tóxica, o nível de inibição da luminescência da bactéria *A.fischeri*, pela amostra bruta do efluente hospitalar, foi inferior a 50% e os resultados não poderiam ser expressos em EC<sub>50</sub>.

Para o processo de Foto-Fenton a remoção de DQO foi superior a 90% e para a DBO<sub>5</sub> uma remoção de 99,8%. De maneira análoga ao ocorrido no Fenton, o efluente tratado via Foto-Fenton pode ser tóxico aos microorganismos utilizados no teste de DBO<sub>5</sub>, o que resulta em um resultado mascarado. Entretanto, é possível evidenciar a eficiência do tratamento na remoção de carga orgânica. O Foto-Fenton também possibilitou a redução da recalcitrância do efluente, assim como elucidado no trabalho de Kajitivichyanukul & Suntronvipart (2006). Avaliando a taxa de mineralização do efluente, conseguimos perceber uma melhora, uma vez que a remoção de COT foi superior a 77%. Observamos também uma elevada remoção de cor e turbidez. Remoções elevadas de carga orgânica mediante uso do Foto-Fenton também têm sido evidenciadas em outros trabalhos. (KAJITIVICHYANUKUL & SUNTRONVIPART, 2006; BERTO et al, 2009; ELMOLLA & CHAUDURI, 2011) bem como o aumento da biodegradabilidade final do efluente.

Tendo como base a legislação brasileira, por meio da Resolução 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) e a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008), apenas o parâmetro nitrogênio amoniacal não atendeu as especificações desses aparatos legais

O tratamento foi capaz de remover os diversos parâmetros investigados, entretanto, conferiu toxicidade aguda ao efluente tratado. A presença da toxicidade após reação do Foto-Fenton sugere constatações importantes: espécies tóxicas estão presentes no efluente final, ou seja, houve oxidação de compostos a subprodutos mais tóxicos. Os estudos de Jimenéz *et al.*, (2011), Trovó *et al.*, (2012) e Prato-Garcia & Buitron (2012), elucidam a variação da toxicidade do Foto-Fenton ao longo do tempo e relação entre maior mineralização do efluente com aumento de toxicidade.

#### 5.4.3 Fenton x Foto-Fenton

A fim de avaliar e comparar qual o melhor tratamento para o efluente hospitalar esse tópico foi elaborado. Os POAs foram comparados em termos de eficiência de remoção, bem como consumo de peróxido de hidrogênio. Devido à realização de testes em triplicata, apresentaremos dados referente a mediana das réplicas. A tabela 19 apresenta os dados para avaliação.

**Tabela 19-** Comparação em termos de eficiência de remoção de DBO<sub>5</sub>, DQO, COT, consumo de peróxido e avaliação de ecotoxicidade aguda para o tratamento via Fenton e Foto-Fenton.

Tratamento do efluente hospitalar	Eficiência de Remoção DBO <sub>5</sub>	Eficiência de remoção (%) - DQO	Eficiência de remoção (%) - COT	Consumo de peróxido de hidrogênio (%)	Ecotoxicidade aguda
Fenton	99,5	84,7	55,5	91,4	Hormesis
Foto-Fenton	99,8	90,7	77,9	97,2	Tóxico

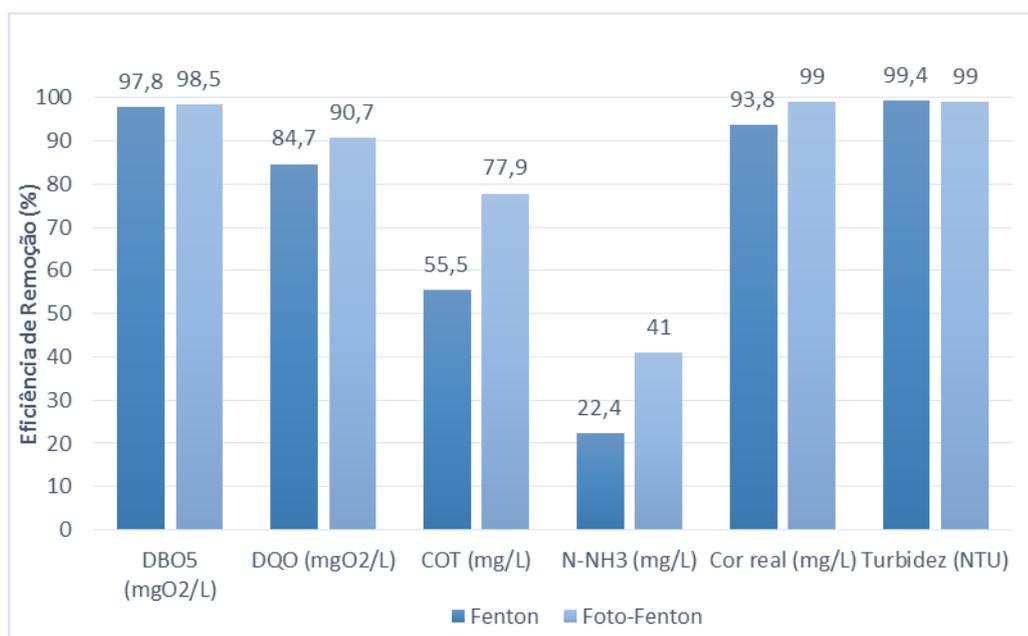
N.T: amostra não tóxica, o nível de inibição da luminescência da bactéria *A.fischeri*, pela amostra bruta do efluente hospitalar, foi inferior a 50% e os resultados não poderiam ser expressos em EC<sub>50</sub>.

A avaliação de peróxido residual, bem como a avaliação do consumo de peróxido é um parâmetro importante na ponderação da eficiência do tratamento, uma vez que a presença de oxidantes residuais pode ser causadores de toxicidade (GOTVAJN *et al*, 2011; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; AMORIM *et al*, 2009). Como podemos observar, o peróxido de hidrogênio foi consumido de maneira eficiente nos dois POAs. Entretanto, o processo irradiado consumiu de maneira mais eficiente, aproximadamente 97%, esse oxidante. Associado a isso observa-se que a relação Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi acertada. Comprova-se dessa forma que a otimização do tratamento, conseguida através da estratégia de planejamento de experimentos, foi alcançada.

O Foto-Fenton também apresentou melhor desempenho na remoção de DQO e na mineralização do efluente. Isso porque a presença da radiação UV possibilita o aumento da taxa de degradação de poluentes, devido a maior formação de radicais hidroxila para o meio reacional (MENDEZ-ARRIAGA *et al*, 2010; MOHAPAPATRA *et al*, 2014; AMORIM,

2007; STASINAKIS, 2008). Entretanto, causou toxicidade ao efluente tratado. Podemos inferir que a oxidação no Foto-Fenton foi mais eficiente deixando no meio reacional principalmente as moléculas de difícil degradação e que apresentam uma maior tendência de serem tóxicas (OLLER *et al.*, 2010; GOTJAN *et al.*, 2011). A hipótese da presença de oxidantes químicos residuais foi descartada através da estratégia adotada do planejamento de experimentos e através da avaliação do consumo de peróxido de hidrogênio.

Para avaliação da eficiência de remoção dos diversos parâmetros investigados optou-se pela comparação apresentada na figura 13.



**Figura 17:** comparação da eficiência de remoção do Fenton e Foto-Fenton para os seguintes parâmetros: DBO<sub>5</sub>, DQO, COT, N-NH<sub>3</sub>, Cor real e Turbidez.

O Fenton, apesar de apresentar bons resultados, teve uma menor eficiência de remoção para os principais parâmetros avaliados. Apesar da maior eficiência ser atribuída ao Foto-Fenton esse conferiu toxicidade ao efluente tratado. Além do mais é sabido que os custos associados aos sistemas irradiados são superiores. Algumas estratégias, como o uso da radiação solar, devem ser avaliadas uma vez que pode acarretar em reduções do custo do processo. Baseados nessa afirmativa, alguns autores têm pesquisado o uso dessa energia como fonte de irradiação para o processo Foto-Fenton (SILVA *et al.*, 2004; LAPERTOT *et al.*, 2006; MOMANI *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2007). Os autores puderam observar que a luz solar é uma excelente fonte de energia em termos de reação Foto-Fenton, promovendo uma completa oxidação da matéria orgânica e garantindo assim um processo mais econômico e ambientalmente vantajoso.

Antes da determinação e escolha do tratamento adequado a determinado efluente deve se pensar na avaliação de custo benefício do processo, bem como a finalidade e objetivo desse tratamento. Ensaio em escala de bancada são extremamente importantes no bom dimensionamento do tratamento e são alternativas atrativas na otimização do processo.

## 6 CONCLUSÃO

O efluente hospitalar é variável por isso demanda atenção. Estratégias que minimizem o impacto desse efluente devem ser utilizadas visando à diminuição dos riscos de contaminação para os diversos ecossistemas. Apesar das características físico-químicas serem inferiores aos demais efluentes industriais, essa água residuária pode ter um impacto face aos grandes volumes envolvidos e a possibilidade de apresentarem um elevado potencial tóxico crônico. Tendo em vista os resultados apresentados nessa dissertação bem como a revisão de literatura, conclui-se que:

- A amostra que apresenta o maior impacto poluidor é a 2, uma vez que apresenta uma elevada carga orgânica, sólidos e foi identificado toxicidade aguda. A mistura dos efluentes oriundos do CME e Lavanderia com os gerados na Ala Norte, Sul, Leste e Oeste causaram um efeito de diluição e atenuaram os parâmetros de caracterização e abrandaram toxicidade do efluente;
- O planejamento de experimentos bem como a avaliação dos gráficos de contorno, gerados pelo software Minitab, apontaram a melhor dosagem de reagentes para o tratamento, em função da remoção de DQO, COT e consumo de peróxido de hidrogênio, sendo 1000 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 500 mg/L de Fe II;
- Tanto o Fenton quanto o Foto- Fenton foram eficientes no tratamento do efluente hospitalar, sendo capazes de remover carga orgânica. Entretanto o Foto-Fenton se mostrou ligeiramente mais eficiente. Enquanto o processo não irradiado removeu aproximadamente 84 % de DQO e 55% de COT o mecanismo irradiado alcançou a seguinte eficiência de remoção: 90,7 % de DQO e 77,9% de COT.
- Quanto à avaliação da toxicidade, foi possível perceber que a amostra 2 permaneceu com maior impacto poluidor e a mistura das duas frentes de efluente (amostra 1 e 2), representado aqui pela amostra 3, desencadeou uma diluição do efluente que culminou com a redução de toxicidade do efluente. Uma atenção especial deve ser dada a amostra tratada via Fenton uma vez que o teste de toxicidade acusou *hormesis*. O tratamento por Foto-Fenton conferiu toxicidade ao efluente tratado. Essa constatação alerta para a necessidade de monitoramento dessas amostras bem como a avaliação da toxicidade crônica desses filtrados.

## 7 RECOMENDAÇÕES

- Recomenda-se a investigação de fármacos e metabólitos nesse tipo de efluente.
- Recomenda-se a realização da avaliação de custo de investimento e de custo operacional dos tratamento em questão;
- Recomenda-se a realização do planejamento de experimentos para o Foto-Fenton a fim de avaliar se há oxidantes residuais causando toxicidade ao sistema;
- Observa-se a necessidade de se realizar testes ecotoxicológicos em outros níveis tróficos, a fim de entender melhor a toxicidade do efluente tratado no meio ambiente;
- Recomenda-se a investigação a avaliação da toxicidade do efluente ao longo do tempo de tratamento;
- Recomenda-se a associação de processos para investigar o comportamento do efluente em questão.
- Finalmente, observa-se a necessidade de se estudar a conjugação de POA com outros processos convencionais, a fim de se facilitar a implementação dessas técnicas em escala industrial. Testar novas rotas (como biológico aeróbio mais Fenton ou Foto-Fenton, usar o Fenton ou Foto-Fenton com conjugação de processos com membrana) e otimizar os dados por meio da realização de mais ensaios em diferentes condições operacionais.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. NBR 15411-3: *Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de VibrioFischeri (ensaio de bactéria luminescente)*. Rio de Janeiro, 2006.
- AMORIM C. C, LEÃO M. M. D, MOREIRA R.F.P.M. Comparação entre diferentes processos oxidativos para degradação do corante azo. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- ANDREOZZI R, CAPRIO V., INSOLA A., MAROTTA R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* v. 53, p. 51-59, 1999.
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
- ARAÚJO, C. V. M.; NASCIMENTO, R. B.; OLIVEIRA, C. A.; STROTMAN, U. J.; SILVA, E. M. The use of Microtox® to assess toxicity removal of industrial effluents from the industrial district of Camaçari (BA, Brazil). *Chemosphere*, v. 58, p. 1277-1281, 2005.
- ARSAND D.R, KUMMERER K, MARTINS A.F. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. *Science of the Total Environment* v.443, p. 351-357. 2013.
- AY F, KARGI F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials* v. 179, p. 622-627. 2010.
- BABUPONNUSAMI A e 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.
- BACKHAUS T, GRIMME LH. The toxicity of antibiotic agents to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, v. 38, p.291-301. 1999.
- BAUMGARTNER, V.; HOLH, C.; SCHWACK, W. Rolling - A new application technique for luminescent bacteria on high-performance thin-layer chromatography plates. *Journal of Chromatography* v. 1218, p.2692-2699, 2011.
- BERTO J, ROCHENBACH 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.1076–1081.2009.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, p. 651-666, 2007.
- BILA, D. M.; MONTALVÃO, F.; SILVA, A. C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*, B117, p. 235-242, 2005.

BOILLOT C., BAZIN C., TISSOT-GUERRAZ F., DROUGUET J, PERRAUDE M., CETRE J.C, TREPO D., PERRODIN Y. Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities. *Science of the Total Environment*, v. 403, p. 113-129. 2008

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT:NBR 12713: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Aguda – Método de Ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea). Brasil: p. 17. 2004.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT:NBR 15411-3: Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente) - Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. Brasil, 2006.

BRASIL. CONAMA. Resolução 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA." Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 13 de maio de 2011, edição n.92, p.89.

CALABRESE, E. Hormesis: why it is important to toxicology and toxicologists. *Environ. Toxicol. Chem.* V.27. n. 7. P.1451-1474. 2008.

CARBALLEIRA, C.; ORTE, M.R. de; VIANA, I.G.; CARBALLEIRA, A. Implementation of a minimal set of biological tests to assess the ecotoxic effects of effluents from land-based marine fish farms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v.78, p. 48-161, 2012.

CHONG M N & JIN. Photocatalytic treatment of high concentration carbamazepine in synthetic hospital wastewater. *Journal of Hazardous Materials* v.199-200, p. 135-142. 2012.

COELHO, A. D. Degradação dos anti-inflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização. 214f. Tese (Doutorado) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quim. Nova*, v. 31, n. 7, p.1820-1830, 2008.

DAHMS, H-U; HAGIWARA, A.; LEE, J-S. Ecotoxicology, ecophysiology, and mechanistic studies with rotifers. *Aquatic Toxicology* 101, p. 1-12, 2011.

DENG Y, ENGLEHARDT J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, v.40, p. 3683 – 3694. 2006.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 247, n. 0, p. 302-313, 2014.

- ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, n. 3, p. 1418-1426, 2011
- ESCHER B.I, BAUMGARTNER R, KOLLER M, TREYER K, LIENERT J, MCARLDELL C.S. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Research*, v. 45, p. 75-92. 2011.
- FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008.
- FOTH, H. *Ecotoxicology*. Institute of Environmental Toxicology. Martin Luther University of Halle. Chapter 45, p. 1067-1085, 1999.
- FRÉDÉRIC e YVES P. Pharmaceuticals in hospital wastewater: Their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent. *Chemosphere*. 2014.
- FULLADOSA, E.; MURAT, J.C.; MARTÍNEZ, M.; VILLAESCUSA, I. Patterns of metals and arsenic poisoning in *Vibrio fischeri* bacteria. *Chemosphere* v. 60, p. 43-48, 2005.
- GAUTAM A.J, 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.
- HIGA, M.H. Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da adsorção em zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.-USP. São Paulo-SP, 2008
- HUANG, X.; WANG, X.-M. Toxicity change patterns and its mechanism during the degradation of nitrogen-heterocyclic compounds by O<sub>3</sub>/UV. *Chemosphere*, 69, p. 747-754, 2007.
- JACOB R.S, Avaliação Ecotoxicológica por *Aliivibrio Fischeri* de Efluentes Contaminados com Sulfato de Gentamicina e Norfloxacino Brutos e Tratados. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais. 2013.
- JIANG, J.Q; ZHOU, J; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal* v. 110, p. 292–300, 2013.
- 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.
- KANG, Y.W.; HWANG, K. Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.
- KANG, S.-F., C.-H. LIAO, CHEN, M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v 46, n 6, p 923-928, 2002.

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

KIM, S.M.; GEISSEN, S.U.; VOLGELPOHL, A. Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction. *Water Science and Technology*, v. 35, n.4, p. 239-249. 1997.

KLAMERTH N, MALATO S, AGÜERA A, FERNANDÉZ-ALBA A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research* v.47, p.833-840. 2013.

KUNGOLOS, A. et al. Toxic properties of metals and organotin compounds and their interactions on daphnia magna and vibrio fischeri. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 4, p.101–110. 2004.

JIANG, J.Q; ZHOU, J; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal* v. 110, p. 292–300. 2013.

JIMÉNES M, OLLER I, MALDONADO M I, MALATO S, HERNANDÉZ- RAMIRÉZ A, ZAPATA A, PERALTA-HERNANDÉZ J M. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catalys today*. v. 161, p. 214-220. 2012

LAJEUNESSE, A.; SMYTH, S. A.; BARCLAY, K.; SAUVE, S.; GAGNON, C.; Distribution of antidepressant residues in wastewater and biosolids following different treatment processes by municipal wastewater treatment plants in Canada. *Water Research* 46, p 5600-5612, 2012.

LANGFORD K. H, THOMAS K.V. Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works. *Environment International*, v.35, p.766-770. 2009.

LARRSON, D. G. J.; PEDRO C.; PAXEUS N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of hazardous materials*, v.148, p. 751-755, 2007.

LIMA, T.M.S.; PROCÓPIO, L.C.; BRANDÃO, F.D.; LEÃO, B.A.; TÓTOLA, M.R.; BORGES, A.C. Evaluation of bacterial surfactant toxicity towards petroleum degrading microorganisms. *Bioresource Technology* v.102, p. 2957-2964, 2011.

LIN, S. H. e LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, v 31, n 8, p 2050-2056, 1997.

LOPEZ A, PAGANO A. VOLPE, A.; DI PINTO, A. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, n. 54, p. 1005-1010. 2004.

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

LIN A.Y.C, LEE W.N, WANG X.H. Ketamine and the metabolite norketamine: Persistence and phototransformation toxicity in hospital wastewater and surface water. *Water Research* v.53, p.351-360. 2014.

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

MACKEN, A. A test battery approach to the ecotoxicological valuation of cadmium and copper employing a battery of marine bioassays. *Ecotoxicology*, v.18, p.470–480, 2009.

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A S. A ecotoxicologia como ferramenta para o biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecol. Bras.* v.13, n.3, p.355-381, 2008.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MANFRA, L. et al. Metal Content and Toxicity of Produced Formation Water (PFW): Study of the Possible Effects of the Discharge on Marine Environment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v.53, p.183–190, 2007.

MARQUES, C. R. et al. Ecotoxicological effects of MIKADO and VIPER on *Algae* and *Daphnids*. *Environmental Toxicology*, Março 2011.

MEDEIROS, A. Os perigos ocultos na água. *Bio: Revista Brasileira de Saneamento e Meio ambiente*. v.64, p. 24-29, 2012.

MÉNDEZ-ARRIAGA F, ESPLUGAS S, GIMÉNEZ J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research* v.44, p. 589-595. 2010.

METCALF e EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill International Editions, 1408 p.2003.

MINAS GERAIS (Estado). Secretaria do Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG no 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Diário do Executivo, Belo Horizonte, MG, 13 maio de 2008.

MIRALLES-CUEVAS S, AUDINO F, OLLER I, SÁNCHEZ-MORENO R, PÉREZ J.A.S, MALATO S. Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)–EDDS Complex and ozonation). *Separation and Purification Technology* v. 122, p. 515-522. 2014.

MOHAPATRA D.P, BRAR S.K, TYAGI R.D, PICARD P, SURAMPALLI R.Y. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment* v. 470-471, p.58-75. 2014.

MORO G.D., MANCINI A., MASCOLO G., IACONI C.D. Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates. *Chemical Engineering Journal* v. 218, p.133–137, 2013.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)–carboxylate complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 162, n. 0, p. 34-44, 2015.

MUBEDI J.I, DEVARAJAN N, Le FAUCHEUR S, MPUTU J.K, ATIBU E.K, SILVALINGAM P, PRABAKAR K, MPIANA P.T, WILD W, POTÉ J. Effects of untreated hospital effluents on the accumulation of toxicmetals in sediments of receiving system under tropical conditions: Caseof South India and Democratic Republic of Congo. *Chemosphere* - v.93, p.1070-1076. 2013.

NEYENS E., BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* p. 33–50. 2003.

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 photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005. ISSN 0039-9140. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914004006186>>.

OECD. Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph N° 98, 1995.

OECD. *Lemnasp.* Growth Inhibition Test. N° 221, 2006.

OLLER I., MALATO S., SANCHES-PEREZ J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Science of the Total Environment*. 2010.

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

PALMA, P. et al. Acute Toxicity of Atrazine, Endosulfan Sulphate and Chlorpyrifos to *Vibrio fischeri*, *Thamnocephalus platyurus* and *Daphnia magna*, Relative to Their Concentrations in Surface Waters from the Alentejo Region of Portugal. *Bull Environ Contam Toxicol*, v.81, p.485–489, 2008.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. Toxicity assessment of organic pollutants: Reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared *Vibrio fischeri*. *Toxicology in Vitro*, p.1806-1813, 2008.

PEREIRA, J. O. S.; REIS, A.; NUNES, O.; BORGES, M.; VILAR, V. P.; BOAVENTURA, R. R. Assessment of solar driven TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 2, p. 1292-1303, 2014.

PERRODIN Y., CHRISTINE B., SYLVIE B., ALAIN D., JEAN-LUC B.K., CÉCILE C.O., AUDREY R., ELODIE B. A priori assessment of ecotoxicological risks linked to building a hospital. *Chemosphere* v.90, p.1037-1046. 2013.

PICÃO R.C, CAROSO J.P, CAMPANA E.H, NICOLETTI A.G, PETROLINI F.V.B, ASSIS D.M, JULIANO L, GALES A.C. The route of antimicrobial resistance from the hospital effluent to the environment: focus on the occurrence of KPC-producing *Aeromonas* spp. and Enterobacteriaceae. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease* v. 76, p. 80-85. 2013.

PRATO-GARCIA D, BUITRÓN G. Evaluation of three reagent dosing strategies in a photo-Fenton process for the decolorization of azo dye mixtures. *Journal of Hazardous Materials*. v. 217-218, p. 293-300. 2012.

PIVATO, A.; GASPARI, L. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. *Waste Management*, v. 26, p. 1148-1155, 2006.

RAND, G. M. & S.R. PETROCELLI. *Fundamental of aquatic toxicology*. Hemisphere Publishing Corporation, Washington. 666p, 1985.

REIS B.G, Avaliação Da Eficiência De Processos Avançados Na Remoção De Toxicidade de Lixiviado de Aterro Sanitário. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais. 2013.

RENOU S, GIVAUDAN J.G; DIRASSOUYAN F, MOULIN P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* v.150 p.468–493. 2008.

REUNGOAT J, ESCHER B.I, MACOVA M, KELLER J. Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Research* v.45, p.2751- 2762, 2011.

RIBEIRO, M. C. M. Avaliação da Possibilidade de Reuso de Efluentes Têxteis após Tratamento Complementar com Processos Oxidativos Avançados. 2009. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

RIVAS F J, BELTRÁN F J, FRADES J, BUXEDA P. Oxidation of hidroxybenzoic acid by Fenton´s reagent. *Water Research*. v.35, p. 387-396, 2001.

RIZZO L, MERIÇ S, GUILDA M, KASSINOS D, BELGIORNO V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of na urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Research*, n. 43, p. 4070-4078, 2009.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, v.45, p. 4311-4340, 2011.

ROCHA, P.S.; AZAB, E.A.; SCHMIDT, B.; STORCH, V.; HOLLERT, H.; BRAUNBECK, T. Changes in toxicity and dioxin-like activity of sediments from the Tietê River (São Paulo, Brazil). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73, 550- 558.2010.

ROTOLAB N., CINCINELLI A., ALVES A. KATSOYIANNISA A. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials* v.239– 240, p.1-18. 2012.

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

SANTOS L V S. Utilização de Processos Biológicos e Oxidativos Avançados no Tratamento dos Antibióticos Norfloxacino e Sulfato de Gentamicina Presentes em Meios Aquosos. Tese (doutorado)- Programa de Pós- Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Norma técnica L5.227: "Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibriofischeri*: método de ensaio". São Paulo, 2001

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14, i. 2, p. 88-103, 1995.

SILVA, M.A.R *et al.* Environmental impact of industrial sludge stabilization/solidification products: Chemical or ecotoxicological hazard evaluation? *J. Hazard. Mater.* v.192, n.3, p.1108-1113, 2011.

SIN W.J, LEE J.W, LEE E.S, SHIN S.K, WHANG S.R, OH J.E. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere* v.82, p. 179-186. 2011.

STASINAKIS A.S. Use of selected advanced oxidation process (AOPs) for wastewater treatment- A mine Review. *Global NEST Journal*, v. 10, n.o 3, p. 376-385. 2008.

STOLTE, S.; STEUDT, S.; AREITIOAURTENA, O.; PAGANO, F. THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P.; IGARTUA, A. Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: An ecotoxicity and biodegradability assessment. *Chemosphere* v.89, 1135-1141, 2012.

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.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. Caderno Temático Volume 3 - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 83 p. 2004.

TERNES, T.A.. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3245–3260. 1998.

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

VARELA A.R, ANDRÉ S, NUNES O.C, MANAIA C.M. Insights into the relationship between antimicrobial residues and bacterial populations in a hospital-urban wastewater treatment plants system. *Water Research*, v. 54, p.327-336. 2014.

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

VERLICCHI P, AUKIDY M.A., GALETTI A., PETROVIC M., BARCELÓ D. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment* v. 430, p. 109-118. 2012.

URBANCZYC H., AST J., HIGGINS M., CARSON J., DUNLAP P. Reclassification of *Vibrio fischeri*, *Vibrio logei*, *Vibrio salmonicida* and *Vibrio wodanis* as *Aliivibriofischeri* gen. nov., *comb. nov.*, *Aliivibriologei* com. nov., *Aliivibriosalmonicida* comb. nov. and *Aliivibriowodanis* comb. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, v.57, p. 2823–2829, 2007.

YU X, ZUO J, TANG X, LI R, LI Z, Z F. Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewaters using the alga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vibrio fischeri*. *Journal of Hazardous Materials* v. 266, p.68-74. 2014.

ZAGATTO, P.A. & BERTOLLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. Rima, São Carlos, São Paulo, 486p, 2008.

ZHENG, X.; ZHOU, Y.; CHEN, S.; ZHENG, H.; ZHOU, C. Survey of MBR market: Trends and perspectives in China. *Desalination*, v. 250, p. 609-612. 2010.

ZIYANG L., YOUCAI Z., TAO Y., YU S., HUILI C., NANWEN Z., RENHUA H. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. *Science of the Total Environment*, v.407 p. 3385-3391. 2009.

