

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ROBERSON DAVIS SÁ

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ESTABELECIMENTO DE
APOIO À SAÚDE ATRAVÉS DE REATOR ANAERÓBIO E PROCESSOS
OXIDATIVO AVANÇADO**

**CURITIBA
2021**

ROBERSON DAVIS SÁ

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ESTABELECIMENTO DE APOIO À SAÚDE ATRAVÉS DE REATOR ANAERÓBIO E PROCESSOS OXIDATIVO AVANÇADO

EVALUATION OF EFFLUENT TREATMENT FROM HEALTH SUPPORT ESTABLISHMENTS THROUGH ANAEROBIC REACTOR AND ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz

Coorientadora: Prof. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

**CURITIBA
2021**



Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



ROBERSON DAVIS SA

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE DE ESTABELECIMENTO DE APOIO A SAÚDE
ATRAVÉS DE REATOR ANAERÓBIO E PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 27 de Agosto de 2021

Prof Marcus Vinicius De Liz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fernando Hermes Passig, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Kely Viviane De Souza, Doutorado - Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 27/08/2021.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Professor Doutor Marcus Vinicius de Liz, e Professora Doutora Karina Querne de Carvalho Passig, pela amizade e orientação apresentada por eles em todos os momentos deste projeto, sendo definitivamente fundamental em sua conclusão.

A Mestre e doutoranda Lídia Lima, meu eterno agradecimento pela confiança em abrir as portas do Hospital das Clínicas para que pudéssemos realizar esse projeto, sem sua paciência e esforço, jamais teríamos iniciado esse projeto.

A Professora Doutora Lucia Regina Rocha Martins por ter me direcionado ao Laboratório de Contaminantes Ambientais.

A Professora Doutora Kely Viviane de Souza e ao Professor Doutor Fernando Hermes Passig, por aceitarem participar da banca avaliadora, por suas contribuições e apoio ao desenvolvimento dos objetivos propostos.

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

Ao Professor Doutor Júlio Cezar Azevedo e todos os seus orientados por me permitirem utilizar seus equipamentos e me orientarem nas dificuldades durante a realização de análises.

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

.

A minha mãe e irmãos pelo incentivo e apoio nessa jornada.

Ao Pai Celestial, pela vida e pela conquista.

Obrigado!

RESUMO

Os efluentes provenientes de estabelecimentos de apoio à saúde possuem diversos contaminantes orgânicos recalcitrantes e tóxicos. Estes efluentes são lançados em rede coletora de efluentes, quando existente, para co-tratamento em estações de tratamento de efluentes sanitários. Neste sentido, a combinação de sistemas visando a melhoria da qualidade do efluente e redução da toxicidade é vantajosa. Portanto, este trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho do tratamento de efluente hospitalar na combinação do sistema anaeróbio em reator tipo UASB seguido por processos avançados de oxidação (AOPs) e, também, o tratamento de efluente de equipamento de análises clínicas de hospital pelo AOP foto-Fenton com quatro configurações distintas de radiação. Ambos efluentes foram coletados de um hospital com nível de atenção à saúde de nível terciário. Para isso, no primeiro caso, um reator tipo UASB foi operado em quatro etapas. A Etapa I foi operada com substrato sintético (carga orgânica volumétrica – COV 0,6925 kg DQO m⁻³d⁻¹), a Etapa II foi operada com o efluente sintético:efluente hospitalar 25:50 (v/v) com COV 1,0733 kg DQO m⁻³d⁻¹. A Etapa III (efluente sintético:efluente hospitalar 50:50, v/v) com COV 1,4475 kg DQO m⁻³d⁻¹. Por fim, a Etapa IV foi operada estritamente com o efluente hospitalar (COV 1,8781 kg DQO m⁻³d⁻¹). A fotólise UVC-Vis e os AOPs Fenton, foto-Fenton e fotoperoxidação foram aplicados às amostras do efluente hospitalar bruto e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. Os processos foram realizados em um reator fotoquímico convencional em escala de bancada (500 mL). Para os processos irradiados foi utilizada uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio (125 W) com bulbo protetor de quartzo (UVC-Vis) ou de vidro borosilicato (UVA-Vis). O efluente de equipamento de análises clínicas de hospital foi submetido ao processo foto-Fenton com a lâmpada suspensa à superfície da lâmina d'água (13 cm) ou com a lâmpada submersa, com radiação UVA-Vis ou UVC-Vis. Foram realizados bioensaios para determinar a toxicidade aguda para *Daphnia magna* e fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*. A operação do reator tipo UASB durante as 4 etapas demonstrou robustez do tratamento anaeróbio. Observou-se adaptação da biomassa, sendo que na Etapa IV o reator tipo UASB removeu em média 73(5)% de DQO (DQO média afluente 1095 (129) mg O₂ L⁻¹). As amostras antes e o após o tratamento biológico apresentaram toxicidade aos organismos *D. magna* e *L. sativa*. Para o pós-tratamento do reator tipo UASB, a eficiência global atingida no processo UASB+foto-Fenton foi de 90% (DQO afluente ao sistema de 1219 mg O₂ L⁻¹). Porém, as amostras após os AOPs apresentaram efeito tóxico de inibição do crescimento das sementes de *L. sativa*. Em relação ao tratamento do efluente de equipamento de análise clínica de hospital, o processo foto-Fenton realizado com a lâmpada submersa com radiação UVA-Vis apresentou os melhores resultados, reduzindo a DQO em 96% (decréscimo de DQO de 2365 para 104 mg O₂ L⁻¹), tendo sido constatado que este processo não resultou em nenhum efeito tóxico aos organismos de *D. magna* e *L. sativa*. De modo geral, este trabalho demonstrou a aplicabilidade dos AOPs em matrizes de efluentes hospitalares, tanto de modo isolado, quanto na combinação UASB+AOP.

Palavras-chave: Esgoto Hospitalar. POA. UASB. Ecotoxicidade.

ABSTRACT

Wastewater from health care facilities is composed by several recalcitrant and toxic organic contaminants. These effluents are discharged into an effluent collection network, when it exists, for co-treatment in municipal wastewater treatment plants. In this sense, the combination of systems aimed at improving effluent quality and reducing toxicity is advantageous. Therefore, this work aims to evaluate the performance of hospital effluent treatment in the combination of the anaerobic system by a UASB reactor followed by advanced oxidation processes (AOPs). Also, the treatment of clinical analysis hospital laboratory wastewater by the AOP photo-Fenton at four distinct radiation settings. Both wastewaters were collected from a hospital with a tertiary level of health care. For this, in the first case, a UASB type reactor was operated in four stages. Stage I was operated with synthetic substrate (organic loading rate - OLR 0.6925 kg COD m⁻³d⁻¹), Stage II was operated with synthetic effluent: hospital effluent 25:50 (v/v) with OLR 1.0733 kg COD m⁻³d⁻¹. Stage III (synthetic effluent:hospital effluent 50:50, v/v) with OLR 1.4475 kg COD m⁻³d⁻¹. Finally, Stage IV was operated strictly with hospital effluent (OLR 1.8781 kg COD m⁻³d⁻¹). UVC-Vis photolysis and AOPs Fenton, photo-Fenton and UV-C/H₂O₂ were applied to samples of raw hospital effluent and as post-treatment of the effluent from the UASB reactor. The processes were carried out in a conventional bench scale photochemical reactor (500 mL). For the irradiated processes, a high-pressure mercury vapor lamp (125 W) with a quartz (UVC-Vis) or borosilicate glass (UVA-Vis) protective bulb was used. The clinical analysis hospital laboratory wastewater was submitted to the photo-Fenton process with the lamp suspended on the surface (13 cm) or with the lamp submerged, with UVA-Vis or UVC-Vis radiation. Bioassays were performed to determine the acute toxicity in *Daphnia magna* and phytotoxicity in *Lactuca sativa* seeds. The operation of the UASB reactor during the 4 stages demonstrated robustness of the anaerobic treatment. Biomass adaptation was observed, and in Stage IV the UASB reactor removed an average of 73(5)% of COD (average influent COD 1095 (129) mg O₂ L⁻¹). The samples before and after biological treatment showed toxicity to the organisms *D. magna* and *L. sativa*. For the post-treatment of the UASB reactor, the overall efficiency achieved in the UASB+photo-Fenton system was 90% (influent COD to the 1219 mg O₂ L⁻¹). However, samples after AOPs showed a toxic effect of inhibiting the growth of *L. sativa* seeds. Regarding the treatment clinical analysis hospital laboratory wastewater, the photo-Fenton process performed with a submerged lamp with UVA-Vis radiation showed the best results, reducing COD by 96% (COD decrease from 2365 to 104 mg O₂ L⁻¹). It was noted no toxic effect to the organisms of *D. magna* and *L. sativa* for this setting. In general, this work demonstrated the applicability of AOPs in hospital effluent matrices, both in isolation and in the combination UASB+AOP.

Keywords: Hospital wastewater. AOP. UASB. Ecotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Sequência metabólica e grupos envolvidos na digestão anaeróbia .	19
Figura 2 - Desenho esquemático de um reator Tipo UASB.	22
Figura 3 - Representação esquemática da metodologia desenvolvida.	34
Figura 4 - Reator do tipo UASB utilizado no projeto.	41
Figura 5 - Reator fotocatalítico de bancada. a) lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio; b) entrada de água corrente para manutenção da temperatura; c) saída de água corrente para manutenção da temperatura; d, agitador magnético.	44
Figura 6 - Monitoramento das 4 etapas de operação do reator tipo UASB. A, pH; B, Alcalinidade total; C, Alcalinidade intermediária; D, alcalinidade parcial; E, Alcalinidade Bicarbonato; F, relação alcalinidade intermediária por alcalinidade parcial; G, ácidos voláteis	51
Figura 7 - Monitoramento das 4 etapas de operação do reator tipo UASB. A, DQO _{total} ; B, Remoção de DQO _{total} ; C, DQO _{solúvel} , D, remoção de DQO _{solúvel} ; E, COV.	55
Figura 8 - Toxicidade aguda com indivíduos de <i>Daphnia magna</i> antes e após reator tipo UASB.	60
Figura 9 - Fitotoxicidade aguda com sementes de <i>Lactuca sativa</i> antes e após reator tipo UASB.	63
Figura 10 - Aplicação de processos avançados de oxidação em efluente hospitalar bruto. A, decaimento da matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio; B, consumo de reagentes (H ₂ O ₂ e Fe ²⁺) no final dos experimentos.	65
Figura 11 - Monitoramento dos ensaios controle de degradação. A, demanda química de oxigênio; B, decaimento do H ₂ O ₂ ; C, especiação dos íons de ferro para o controle realizado apenas com Fe ²⁺ ; D, especiação dos íons de ferro com o controle realizado com irradiação UVA-Vis na presença de Fe ²⁺	67
Figura 12 - Aplicação do processo Fenton e foto-Fenton na matriz de esgoto hospitalar bruto. A, degradação de matéria orgânica em termos de DQO; B, consumo de H ₂ O ₂ ; C, especiação dos íons de ferro no processo Fenton; D, especiação dos íons de ferro no processo foto-Fenton.	69
Figura 13 - Aplicação da fotólise UV-C e fotoperoxidação na matriz de efluente hospitalar bruto.	71
Figura 14 - Monitoramento dos ensaios controle de degradação no pós-tratamento do efluente hospitalar. A, demanda química de oxigênio; B, decaimento do H ₂ O ₂ ; C, especiação dos íons de ferro para o controle realizado apenas com Fe ²⁺ ; D, especiação dos íons de ferro com o controle realizado com irradiação UVA-Vis na presença de Fe ²⁺	74

Figura 15 - Aplicação do processo Fenton e foto-Fenton na matriz de esgoto hospitalar após reator tipo UASB. A, degradação de matéria orgânica em termos de DQO; B, consumo de H₂O₂; C, especiação dos íons de ferro no processo Fenton; D, especiação dos íons de ferro no processo foto-Fenton.....	76
Figura 16 - Aplicação da fotólise UV-C e fotoperoxidação na matriz de efluente hospitalar bruto.	78
Figura 17 - Efeito fitotoxicológico com sementes de Lactuca sativa nos experimentos controle nas matrizes do efluente hospitalar bruto e após o tratamento em reator tipo UASB.....	82
Figura 18 - Efeito fitotoxicológico com sementes de Lactuca sativa para fotólise UV-C, Fenton e foto-Fenton aplicados nas matrizes do efluente hospitalar bruto e após o tratamento em reator tipo UASB... 	83
Figura 19 – Efeito agudo em organismos de Daphnia magna para fotólise UV-C, Fenton e foto-Fenton aplicados nas matrizes do efluente hospitalar bruto e após o tratamento em reator tipo UASB	84
Figura 20 - Especiação dos íons de ferro no tratamento do efluente de equipamento de análises clínicas de um hospital por processo foto-Fenton. a, radiação suspensa UVA-Vis; b, radiação suspensa UVC-Vis; c, radiação submersa UVA-Vis; d, radiação submersa UVC-Vis.....	88
Figura 21 - Monitoramento de DQO, DBO₅, COD e consumo de H₂O₂ antes e após o processo foto-Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital.	89
Figura 22 - Monitoramento de fenóis, cloretos e consumo de H₂O₂ antes e após o processo foto-Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital.....	90
Figura 23 - Monitoramento de fosfatos, nitrogênio amoniacal total, nitrato e consumo de H₂O₂ antes e após o processo foto-Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital.	92
Figura 24 - Monitoramento da toxicidade aguda com Daphnia magna antes e após o processo foto-Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital.	94
Figura 25 - Monitoramento da fitotoxicidade com sementes de Lactuca sativa antes e após o processo foto Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do Efluente Sintético Utilizado na adaptação.	37
Tabela 2 - Etapas de operação do reator tipo UASB	42
Tabela 3 - Parâmetros e métodos utilizados nas análises físico-químicas.....	46
Tabela 4 - Caracterização físico-química antes e após os processos Fenton, foto-Fenton e experimentos controle.	72
Tabela 5 - Caracterização físico-química antes e após os processos Fenton, foto-Fenton e experimentos controle aplicados como pós-tratamento do efluente hospitalar após reator tipo UASB	79
Tabela 6 – Comparação estatística pareada pelo teste de Mann-Whitney para os processos aplicados isolado e no tratamento combinado.....	80
Tabela 7 - Caracterização do efluente de equipamento de análises clínicas de hospital.....	86

LISTA DE SIGLAS

HO•	Radical Hidroxila
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Alc	Alcalinidade
AOP	Advanced Oxidation Process - Processos Avançados de Oxidação
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CV	Coefficientes de Variação
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQO _{solúvel}	Demanda Química de Oxigênio Solúvel
DQO _{total}	Demanda Química de Oxigênio Total
ETE	Estações de Tratamento de Efluentes
FD	Fator de Diluição
FT	Fator de Toxidade
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
ICR	Índice de Crescimento Relativo
IG	Índice de Germinação
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
PA	Padrão Analítico
ST	Sólido Total
STF	Sólido Total Fixo
STV	Sólido Total Volátil
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UV/H ₂ O ₂	Radiação Ultravioleta com Peróxido de Hidrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Processo anaeróbio no tratamento de esgoto sanitário	17
3.4.1	Reações do processo anaeróbio	18
3.4.1.1	<u>Hidrólise</u>	20
3.4.1.2	<u>Acidogênese</u>	20
3.4.1.3	<u>Acetogênese</u>	21
3.4.1.4	<u>Metanogênese</u>	21
3.4.2	Reator Tipo UASB	21
3.5	Efluente do serviço de saúde	23
3.5.1	Legislação ambiental aplicada a efluentes do serviço de saúde	24
3.2	Tecnologias avançadas de tratamento de efluente	26
3.6.1	Processos Avançados de Oxidação (AOP)	27
3.6.1.2	<u>Reação de Fenton</u>	28
3.6.1.3	<u>Reação foto-Fenton</u>	29
3.6.1.3	<u>Radiação ultravioleta com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) – Fotoperoxidação</u>	29
3.3	Ecotoxicidade em efluentes	30
3.7.1	Ensaio de Fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	31
3.7.2	Ensaio de ecotoxicidade com <i>Daphnia magna</i>	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Insumos, dependências e equipamentos envolvidos	35
4.2	Substrato sintético utilizado no tratamento biológico para ambientação do reator tipo UASB	36
4.3	Efluentes alvo do estudo	38
4.3.1	Efluente do estabelecimento de apoio a saúde	38
4.3.2	Efluente do laboratório de análises clínicas.....	39
4.4	Reator tipo UASB	40
4.4.1	Etapas de Operação do Reator tipo UASB	42
4.5	Processos avançados de oxidação	43

4.6	Metodologia das análises	46
4.6.1	Quantificação de Peróxido de Hidrogênio Residual	47
4.5.2	Quantificação de íons ferrosos e férricos	47
4.7	Ecotoxicidade	48
4.8	Testes estatísticos	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	Tratamento biológico anaeróbio em reator tipo UASB	50
5.1.1	Potencial hidrogeniônico, Alcalinidade e Ácidos Voláteis	50
5.1.2	Demanda química de oxigênio e carga orgânica volumétrica	54
5.1.3	Ensaio de ecotoxicidade do efluente hospitalar	60
5.1.3.1	<u>Teste agudo com <i>Daphnia magna</i> com as amostras do reator tipo UASB.</u>	60
5.1.3.2	<u>Ensaio de fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i> com as amostras do reator tipo UASB.</u>	62
5.2	Tratamentos oxidativos avançados dos efluentes	64
5.2.1	Degradação do efluente hospitalar – Testes preliminares.....	64
5.2.2	Processos avançados de oxidação aplicados no efluente hospitalar bruto	67
5.2.3	Processos avançados de oxidação aplicados no pós-tratamento do reator UASB.....	73
5.3	Toxicidade aguda com sementes de <i>Lactuca sativa</i> e organismos de <i>Daphnia magna</i> antes e após os processos avançados de oxidação aplicados de modo isolado e no tratamento combinado.....	81
5.4	Processo foto-fenton aplicado no tratamento do efluente bruto de equipamento do laboratório de análises clínicas de um hospital de grande porte.....	86
5.4.1	Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	93
5.4.2	Fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i>	95
6	CONCLUSÕES	98
	RECOMENDAÇÕES FUTURAS	100
	APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO	114
	APÊNDICE B – CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO	116

1 INTRODUÇÃO

A falta de esgotamento sanitário adequado é um problema que afeta cerca de 56% da população mundial, e segundo relatório da OMS, 4,2 bilhões de pessoas não têm serviços de esgotamento sanitário gerenciados de forma segura e 3 bilhões não possuem instalações básicas para a higienização das mãos. A existência de serviço básico de saneamento é de vital importância para evitar danos à saúde da população através de doenças como diarreia, cólera, febre tifoide, hepatite A e doenças tropicais negligenciadas, incluindo tracoma e esquistossomose.

Castro *et al.*(2021) realizaram uma revisão sistemática buscando-se artigos que relatassem a detecção do vírus SARS-CoV-2, que causa a doença COVID-19, em efluentes ao redor do mundo, sendo que até março de 2021 98 trabalhos foram publicados indicando a presença deste vírus antes e/ou após os tratamentos convencionais de efluentes. Além disso, os autores abordaram as condições sanitárias dos países em desenvolvimento, com foco no Brasil, e as interrelações do setor de saneamento, a falta de cobertura ao acesso de saneamento ambiental e a relação com as doenças de veiculação hídrica e a possível rota de contaminação da presença do vírus SARS-CoV-2 em matrizes ambientais.

De acordo com os últimos dados divulgados pela OMS (2019), o Brasil obteve melhora no quadro de acesso da população ao tratamento de esgoto. No ano 2000, somente 27% da população brasileira possuía acesso a tratamento de esgoto. Devido ao investimento público nesse setor, houve uma melhoria. Em 2017, 49% da população estava sendo atendida. Esses valores incluem desde latrinas, fossas sépticas à rede de esgoto e estações de tratamento (WHO, 2019).

Em relação ao esgotamento sanitário, a última atualização do atlas de esgoto do Brasil desenvolvido pela Agência Nacional de Águas (ANA) apresentou que 32,4% da população brasileira (57.164.846 pessoas) conta com sistemas individuais de tratamento de efluentes (tanque séptico e sumidouro ou fossa rudimentar). Apenas 46,5% dos brasileiros possuem sistema coletivo de coleta e tratamento de efluentes (82.130.656 pessoas). Este levantamento ainda destaca que as maiores coberturas de coleta e tratamento de efluentes são do Distrito Federal (89,3%), Paraná (80,7%) e São Paulo (71,9%). Ademais, da totalidade de 3.419 Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), 37% são operadas com reatores tipo UASB em sua concepção (37%) (ANA, 2020).

O descarte inadequado de efluentes no ambiente pode gerar desequilíbrios no ecossistema, seja pelo despejo excessivo de nutrientes ou de substâncias recalcitrantes ou tóxicas. Neste contexto, destaca-se o efluente originado nos Estabelecimentos de Apoio a Saúde (EAS) que tem, na última década, levantado interesse na comunidade científica devido a sua diversidade de substâncias contaminantes (VERLICCHI *et al.*, 2012; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015).

Os EAS contêm uma variedade de substâncias usadas com finalidade farmacológica, laboratorial, de pesquisas e também a excreção dos pacientes internados. A composição dos EAS pode incluir produtos farmacêuticos ativos e seus metabólitos (antibióticos, desreguladores endócrinos, analgésicos, antidepressivos, antiepiléticos, matéria orgânica, radionuclídeos, solventes, metais, desinfetantes, detergentes específicos para endoscopia, marcadores radioativos entre outros). Tais substâncias solúveis, insolúveis, orgânicas ou inorgânicas apresentam efeito tóxico à saúde humana e ao ecossistema dos compartimentos ambientais mesmo em baixas concentrações (KUMARI; MAURYA; TIWARI, 2020).

A presença de alta concentração de substâncias recalcitrantes, patógenos, fármacos, produtos laboratoriais e de pesquisa, torna este efluente único. Muitos destes contaminantes são utilizados em análises, tratamentos agressivos e invasivos, enquanto outros são utilizados na desinfecção nas limpezas da edificação (ORIAS; PERRODIN, 2013). Sejam laboratórios de diagnósticos, clínicas médicas ou consultórios odontológicos, não há obrigatoriedade de tratamento prévio destes efluentes de acordo com a legislação brasileira atual. Portanto, estes estabelecimentos podem lançar seus efluentes diretamente na rede coletora de esgotos, quando existente, independentemente de sua composição (PETROVICH *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2013).

Na última década vários trabalhos destacam particularidades destes efluentes, e, portanto, se faz necessário conhecê-los mais detalhadamente para então propor tratamento diferenciado que elimine e/ou minimize os efeitos adversos ao ambiente (KUMARI; MAURYA; TIWARI, 2020; LEE *et al.*, 2014; MAJUMDER *et al.*, 2021; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015).

Apesar da maioria dos países ainda tratar os efluentes provenientes dos Estabelecimentos de Apoio a Saúde (EAS) como efluente doméstico, promover tratamento específico antes do descarte é fundamental para evitar impactos negativos

aos sistemas de tratamento de efluentes, rede de águas pluviais ou corpos hídricos (CARRARO *et al.*, 2016). De maneira geral, Kumari, Maurya e Tiwari (2020) apresentam que a gestão dos EAS ao redor do mundo é deficitária, sobretudo nos países subdesenvolvidos, tal como o Brasil.

Os contaminantes orgânicos recalcitrantes e tóxicos não são degradados por completo nas estações de tratamento compostas por processos biológicos, sendo, o efluente lançado em corpos d'água ainda com elevada concentração destes contaminantes. Assim é necessário que novas tecnologias sejam empregadas para minimizar este descarte (OLLER, I.; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015).

Tendo em vista a complexa composição dos efluentes oriundos de equipamentos laboratoriais, o tratamento desse efluente, na fonte geradora, se torna uma necessidade que deve ser incluída nos programas de gerenciamento de resíduos desses estabelecimentos (KAJITVICHYANUKUL; SUNTRONVIPART, 2006; MACHADO; YOKOYAMA, 2020). De todo modo, ainda são poucos os exemplos *in situ* de tratamento específico, visando remoção de toxicidade e recalcitrância (FILTRATION+SEPARATION, 2015). De todo modo, os exemplos referente à toxicidade desse efluente no ambiente demanda por alternativas tecnológicas de tratamento (KHAN, Afzal Husain *et al.*, 2020; KHAN, Nadeem A. *et al.*, 2020). Desta forma, Antonopoulou *et al.* (2021), apresentaram que a combinação do tratamento biológico seguido por processos avançados de oxidação (AOPs – do inglês, *advanced oxidation processes*)

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é avaliar um sistema de tratamento composto de reator tipo UASB seguido de processo oxidativo avançado para promover a remoção de contaminantes presentes em efluentes de um estabelecimento de apoio à saúde tendo em vista a toxicidade proveniente destes resíduos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o tratamento de efluente proveniente de um hospital de nível terciário de atenção à saúde por meio de um sistema combinado composto por um reator anaeróbio do tipo UASB seguido por processos avançados de oxidação.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a adaptação do tratamento biológico em reator tipo UASB a partir de incrementos graduais da carga orgânica volumétrica afluyente ao sistema, bem como proporções (v/v) distintas de substrato sintético e efluente hospitalar;
- Determinar o potencial de toxicidade para *Daphnia magna* e sementes de *Lactuca sativa* antes e após o tratamento pelo reator tipo UASB para o efluente hospitalar;
- Avaliar a eficiência do tratamento por processos avançados de oxidação de modo isolado e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, avaliando-se a toxicidade anterior e posterior aos tratamentos propostos;
- Verificar a melhor configuração de radiação para o processo foto-Fenton aplicado ao efluente de equipamento de análises clínicas de hospital, bem como as respostas ecotoxicológicas antes e após os tratamentos analisados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo anaeróbio no tratamento de esgoto sanitário

Os primeiros sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto foram desenvolvidos no final do século XIX e início do século XX. Inicialmente seu uso foi direcionado a liquefação dos sólidos presentes no esgoto, o qual era uma combinação de esgoto sanitário, dejetos de animais e vários efluentes industriais gerados localmente. Após receber um primeiro tratamento o efluente poderia seguir para utilização em agricultura, um tratamento subsequente ou ser eliminado.

Segundo Metcalf & Eddy (2016), a primeira tentativa de realizar a liquefação de lodo foi desenvolvida e patenteada por Mouras na França na década de 1880. Na mesma década foi desenvolvido o tanque Dortmund (1887), o qual ainda é utilizado nos dias de hoje. No mesmo ano de 1887 foi construída a Estação Experimental de Lawrence, em Massachussets, EUA. Em 1890 o primeiro relatório com os resultados das atividades desenvolvidas na estação foi publicado e foi considerado como o documento mais importante na história do tratamento de esgotos. Em 1891 surge na Inglaterra o que é considerado o primeiro sistema híbrido para tratamento de esgoto, composto por dois compartimentos, o inferior para o lodo e o superior para um filtro anaeróbio com meio suporte em brita e fluxo ascendente, seguido por filtro percolador aeróbio de bandejas utilizando coque como meio suporte. O marco inicial do tanque séptico é o ano de 1895, data do seu surgimento, composto por uma bacia impermeabilizada e coberta, para tratamento anaeróbio, construída por Donald Cameron. Em 1906 o Dr Karl Imhoff, na Alemanha, criou um dispositivo para tratamento de efluente, baseado no projeto de Travis (1904), utilizado para tratamento anaeróbio, com separação de sólidos da fase líquida, antes do descarte do efluente. Vários estudos para utilização de gás combustível, produzido pela fermentação metanogênica, como fonte de energia foram desenvolvidos nos anos de 1909 a 1929.

Na segunda metade do século XX, iniciaram-se os desenvolvimentos para o tratamento de efluentes com alta carga orgânica, dando destaque ao Professor Gatze Lettinga nas décadas de 70 e 80, onde iniciou o desenvolvimento do processo anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo (UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor).

O sistema de tratamento anaeróbio do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor) é uma opção atrativa para tratamento de efluente domésticos, especialmente em países de clima quente (acima de 20°C).

Algumas das vantagens desse sistema são baixo consumo de energia e baixo custo de implantação e operação, aproveitamento do gás metano como combustível, baixa produção de lodo, pouca manutenção do equipamento. Como fatores negativos podemos citar exalação de odores desagradáveis, sensível a alterações bruscas de pH e temperatura.

Importante se salientar que isoladamente o reator do tipo UASB não atende a legislação, principalmente no tocante a nutrientes e organismos patogênicos, sendo muito bem-vinda a utilização combinada do sistema do tipo UASB com algum outro sistema complementar para polimento capaz de remover o remanescente de sujidade do efluente (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2008).

Devido a sua operação simples e baixo investimento econômico, essa tecnologia ganhou espaço no Brasil, tornando-se o segundo sistema mais utilizado. Seu sucesso e consolidação está diretamente ligado ao Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), iniciado nos anos 90. O PROSAB disseminou o conhecimento sobre os reatores tipo UASB, em seu tema 2 (tratamento de esgotos), financiou projetos de pesquisa direcionados diretamente aos reatores anaeróbios em 2 editais: 1) Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo, sob a coordenação de Campos; e 2) Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios, sob a coordenação de Chernicharo (BORGES; SANTOS, 2018).

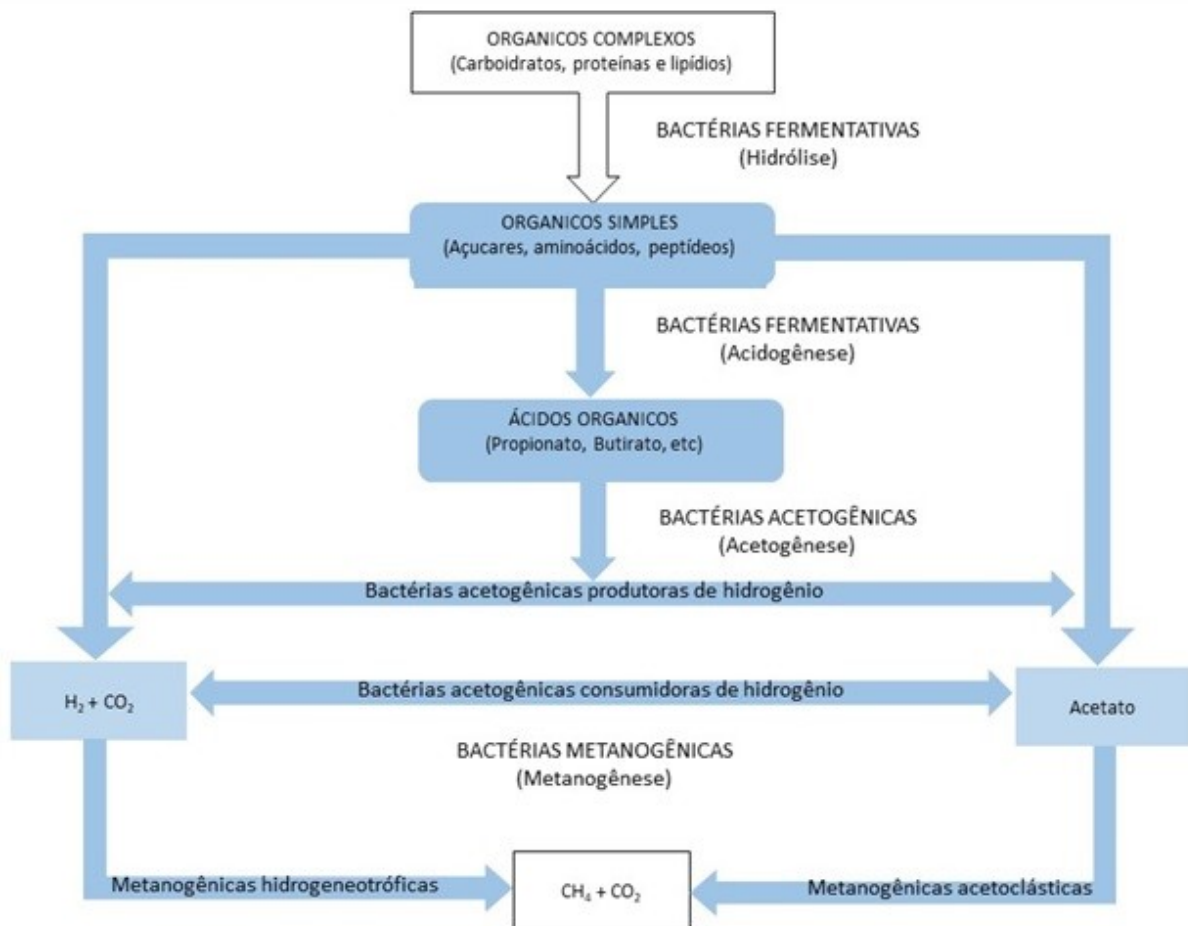
3.4.1 Reações do processo anaeróbio

O processo anaeróbio de tratamento de efluente é baseado na utilização de uma associação de diversos tipos de microrganismos, os quais, realizam a degradação da matéria orgânica carbonada, transformando substâncias complexas em substâncias simples (CHERNICHARO, 2015).

Para que ocorram reações biológicas no meio anaeróbio, ou seja, carente de oxigênio, bactérias especializadas e organismos do reino *Archaea* devem estar presentes. Esses organismos utilizam uma série de aceptores de elétrons na

ausência do oxigênio. Processos de tratamento de efluentes visando a redução de nitrato/nitrito a nitrogênio gasoso, produção de ácidos orgânicos voláteis através da fermentação, para uso na remoção biológica de fósforo assistida, processo anaeróbio para assimilação de acetato e propanoato na remoção biológica melhorada de fósforo, oxidação anaeróbia de compostos orgânicos presentes em efluentes domésticos e industriais, digestão anaeróbia de lodos e outros efluentes orgânicos utilizam esses organismos em suas reações (METCALF & EDDY, 2016). Os três grupos que participam do processo de decomposição anaeróbia estão representados na Figura 1.

Figura 1 - Sequência metabólica e grupos envolvidos na digestão anaeróbia



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2015)

Segundo Chernicharo (2015), a digestão anaeróbia de compostos orgânicos complexos ocorre em dois estágios, no primeiro, um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias (formadoras de ácidos ou fermentativas) hidrolisam,

fermentam e convertem biologicamente carboidratos, proteínas e lipídios, em, compostos orgânicos mais simples, como por exemplo, ácidos voláteis.

O segundo estágio, um grupo especial de bactérias estritamente anaeróbias, conhecidas como formadoras de metano, convertem ácidos orgânicos, gás carbônico e hidrogênio em produtos finais gasosos, metano e gás carbônico. As bactérias metanogênicas dependem do substrato produzido pelas bactérias acidogênicas numa interação comensal.

As quatro fases existentes na digestão anaeróbia (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) de moléculas orgânicas complexas serão vistas individualmente.

3.4.1.1 Hidrólise

As moléculas orgânicas complexas (carboidratos, proteínas, lipídios e ácido nucleico) não podem ser assimiladas pelas bactérias, necessitando que materiais orgânicos complexos sejam dissolvidos em materiais mais simples (açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos) com moléculas menores, podendo atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas.

O processo de hidrólise ocorre devido a ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas (CHERNICHARO, 2015).

Alguns dos fatores mais importantes que podem influenciar a hidrólise são: temperatura operacional do reator, tempo de residência do substrato no reator, composição do substrato, tamanho de partículas, pH do meio, concentração de amônia e concentração de produtos da hidrólise (METCALF & EDDY, 2016).

3.4.1.2 Acidogênese

Os produtos gerados na hidrólise agora passam a ser metabolizados pelas bactérias fermentativas acidogênicas, as quais os convertem em compostos mais simples como ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio (VOOLAPALLI; STUCKEY, 1999).

3.4.1.3 Acetogênese

A acetogênese é responsável pela conversão dos produtos gerados na acidogênese em substrato apropriado para as bactérias metanogênica, sendo esse grupo das acetogênicas considerado um grupo intermediário. Os produtos gerados nessa fase são hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. O valor do pH decresce em função da grande geração de hidrogênio.

Parte do hidrogênio produzido será consumido pelas bactérias metanogênicas durante a geração de metano e outra parte é consumida durante a formação de ácido propiônico e butírico (CHERNICHARO, 2015).

3.4.1.4 Metanogênese

A última fase, metanogênica, ocorre a formação de metano e gás carbônico, realizado pelas *archaea* metanogênicas. As acetotróficas, produzem metano a partir da redução do ácido acético ou metanol, são responsáveis por cerca de 60% a 70% da produção do metano a partir do grupo metil do ácido acético. As hidrogenotróficas produzem metano a partir do hidrogênio e do dióxido de carbono. O crescimento das arqueias que utilizam o hidrogênio para a produção de metano é mais acelerado, se comparado com as arqueias que utilizam o ácido acético. Ambas as bactérias metanogênicas (acetotróficas e hidrogenotróficas) são importantes na digestão anaeróbia, pois são responsáveis por consumir o hidrogênio produzido nas fases anteriores permitindo as reações da fase acidogênicas e acetogênica.

Dependendo da composição do esgoto a ser tratado, pode ser incluída uma quinta fase, chamada sulfetogênese. Despejos que contem compostos de enxofre são submetidos a ela, onde ocorrem as reduções de sulfatos e formação de sulfetos (CHERNICHARO, 2015).

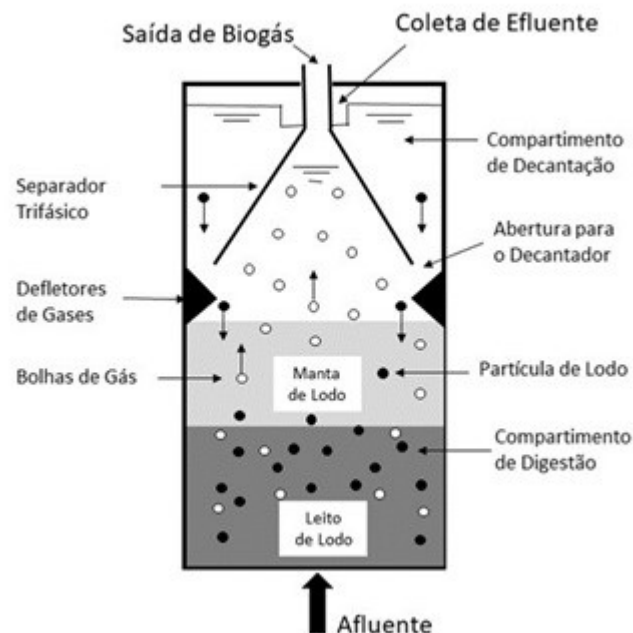
3.4.2 Reator Tipo UASB

Desenvolvido na década de 1980 por Lettinga *et al.* (1984) esse reator utiliza o processo anaeróbio para degradação de matéria orgânica presente em efluentes industriais e domésticos.

No Brasil sua tecnologia está consagrada e se tornou o segundo sistema de tratamento de efluentes mais utilizado para tratamento de efluentes sanitários. O estado do Paraná concentra o maior parque de reatores tipo UASB do país.

Suas principais características são a utilização de uma região com elevada presença de microrganismos anaeróbios em grânulos e flocos sem meio suporte para fixação dessa biomassa e o separador trifásico, utilizado para coletar o gás metano produzido, tornando-se uma barreira que impede que o lodo chegue à superfície, liberando a parte líquida sem impurezas aderidas. Os detalhes podem ser vistos na Figura 2.

Figura 2 - Desenho esquemático de um reator Tipo UASB



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2015)

O princípio de alimentação é o de fluxo ascendente, como o próprio nome sugere, o efluente entra pela parte inferior e entra em contato com o compartimento de digestão, onde está o Leito de Lodo e onde ocorre a maior atividade, logo acima dessa região entra em contato com uma região mais fluidizada e com menor presença de bactérias. Os defletores guiam as partículas de lodo e bolhas de ar para o interior do separador trifásico, responsável por sedimentação de sólidos e separação dos gases produzidos na digestão.

3.5 Efluente do serviço de saúde

Devido as atividades desenvolvidas dentro de um estabelecimento de apoio a saúde o efluente gerado nesses locais é complexo. Salas de cirurgias, exames clínicos, laboratórios clínicos, enfermagem, cozinha, lavanderia, geram desde o efluente comumente intitulado de doméstico até um efluente contendo micro-organismos patogênicos, resíduos de medicamentos e produtos químicos. Essa combinação, quando lançada em excesso no meio ambiente, causa poluição, desequilíbrio ambiental no meio aquático e problemas de saúde pública (KHAN, Afzal Husain *et al.*, 2020; PRAYITNO *et al.*, 2014).

Algumas substâncias presentes nos esgotos de Estabelecimentos de Apoio a Saúde (EAS) são frequentemente tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas e podem comprometer o equilíbrio do ecossistema aquático (FELIS *et al.*, 2020).

A presença de microrganismos patogênicos (bactérias, protozoários, helmintos e vírus) e de agentes infecciosos, acima do existente nos efluentes domésticos e industriais, atribui a esses resíduos nítido risco biológico. São contribuintes notórios de difusão de agentes infecciosos nas fezes de seres humanos infectados e, principalmente, transmitidos pela via fecal-oral (microrganismo entérico) e, em segundo lugar, pela descarga de fluido corporal, geralmente em pequenas quantidades (CARRARO *et al.*, 2016; GHOLIPOUR *et al.*, 2020).

As bactérias geradas nos estabelecimentos de apoio a saúde estão se tornando mais resistentes a antibióticos, conforme estudos realizados em uma amostra de lodo de estações de tratamento de efluentes hospitalares, apresentando de forma clara que o método de tratamento utilizado não está eliminando as bactérias mais resistentes, demonstrando que o esgoto não está recebendo uma tratativa eficiente a suas características. Foi identificada, no lodo de uma estação de tratamento efluente (ETE) de um EAS no estado do Rio de Janeiro, a bactéria *Klebsiella pneumoniae*, produtora de um gene de resistência a antibióticos (GAUTAM; KUMAR; SABUMON, 2007; PRADO *et al.*, 2008).

O descarte conjunto de diferentes tipos de efluentes gerados em EAS diretamente na rede coletora de esgotos se associa a problemas como o aumento de organismos resistentes a antibióticos (STARLING; MENDONÇA NETO; *et al.*, 2021). O problema relacionado aos efluentes hospitalares ou a tratamentos pontuais realizados nestes estabelecimentos ainda é pouco abordado na maioria dos países.

O descarte de efluente originado em EAS sem tratamento prévio, torna-se preocupante pois pode acarretar desequilíbrio ambiental e riscos à saúde pública (AYDIN *et al.*, 2019; MUBEDI *et al.*, 2013).

Verlicchi, Al Aukidy e Zambello (2015) realizaram um levantamento dos estudos de tratamento de efluentes hospitalares em todo o mundo durante 20 anos (1995-2015). Os autores demonstraram que 53% foram conduzidos em países europeus, 27% em países asiáticos, 16% na América do Sul, especificamente no Brasil, e 4% na África. Foi possível constatar que todos os trabalhos levantados tinham por objetivo reduzir variáveis físico-químicas convencionais como demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos (SS), nitrogênio, fósforo, indicadores de contaminação fecal ou fármacos.

Neste sentido, propostas para o tratamento do efluente hospitalar foram previamente indicados, sendo o tratamento prévio antes do despejo na rede coletora de esgotamento sanitário (esgoto sanitário contendo efluente hospitalar) em uma estação de tratamento de esgotos (ETE) municipal; tratamentos biológicos secundários convencionais ou modificados seguido de etapa de polimento, as quais destacam-se os AOPs. Além disso, a literatura aponta que as tecnologias do tipo MBR (reatores biológicos de membranas), lodos ativados, CAP (carvão ativado em pó), ozonização e UV são as mais empregadas nas etapas de tratamento secundário e terciário visando à remoção de compostos farmacêuticos e/ou toxicidade (MAJUMDER *et al.*, 2021; VERLICCHI *et al.*, 2012; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015).

3.5.1 Legislação ambiental aplicada a efluentes do serviço de saúde

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

Países como Brasil, França, Índia, Suíça, Taiwan, Argentina e Itália lançam a maior parte de seus resíduos líquidos hospitalares diretamente no esgoto (ZOTESSO *et al.*, 2017). Importante observar que nos diversos países citados, o tipo de tratamento ou cobertura de tratamento ofertada a população são diferentes, sendo tecnologias mais modernas em países mais desenvolvidos, com redes de esgoto próximo a totalidade da população, e tecnologias mais clássicas em países emergentes, com redes coletoras de esgoto precárias ou inexistentes.

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

A Resolução CONAMA, 357/2005, em seu Artigo 21, estabelece que os resíduos líquidos com características de periculosidade, quando não forem submetidos a processo de reutilização, recuperação ou reciclagem, devem receber tratamento específico para sua disposição final, e salienta no § 3º que em estado líquido não devem ser encaminhados para disposição final em aterros.

O Artigo 22, § 2º, da mesma Resolução, também determina que, se os resíduos em estado líquido não possuem características de periculosidade, podem ser lançados em corpo receptor ou na rede pública de esgoto, desde que atendam respectivamente as diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento competentes, passando a responsabilidade de fiscalização e exigências aos órgãos ambientais locais e concessionárias de saneamento, ocorrendo de fato, que os casos são estudados individualmente, através de critérios estipulados por cada um de seus técnicos (BRAZIL, 2011).

Uma notória recomendação dos técnicos é a adição de hipoclorito de sódio para vários estabelecimentos, visando à inativação biológica do efluente. Devido ao seu custo baixo, o tratamento se torna largamente empregado. A reação do cloro livre com a matéria orgânica pode formar subprodutos orgânicos halogenados, além de outros compostos inorgânicos em função do oxidante empregado. Os trihalometanos foram os primeiros detectados na água, seguidos pelos haloacéticos, haloacetoneitrilas, haloacetonas e halopicrinas. Pesquisas realizadas durante oito anos, identificaram mais de 200 subprodutos de desinfecção utilizando ozônio, dióxido de cloro, cloraminas e cloro (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

3.2 Tecnologias avançadas de tratamento de efluente

A implantação de um sistema de tratamento diferenciado e pontual nos efluentes gerados nos estabelecimentos de apoio a saúde (EAS) traria benefícios como redução da concentração de substâncias farmacêuticas, redução das altas concentrações de contaminantes orgânicos e recalcitrantes e inertização de microrganismos patogênicos às Estações de Tratamento de Esgotos convencionais (ETE municipais) e atenderia estabelecimentos que não são contemplados com sistema de rede de esgotos (ESCHER *et al.*, 2011), evitando interferência nos sistemas de tratamento convencionais, os quais são sensíveis a temperatura, pH, microrganismos, presença de metais pesados, dentre outros fatores, comumente alterados pela descarga de resíduos químicos (PRAYITNO *et al.*, 2014).

O tratamento de água oriunda do setor de lavanderia dos EAS está recebendo atenção especial devido ao volume expressivo de efluente gerado neste processo (ZOTESSO *et al.*, 2017). A especificidade de resíduos de setores dentro do próprio hospital sugere um tratamento específico e diferenciado para cada gerador, de acordo com um plano de gerenciamento de resíduos, acompanhando os modernos princípios de sustentabilidade ambiental (MACHADO; YOKOYAMA, 2020).

A utilização de tecnologias não clássicas para o tratamento de efluentes estão sendo largamente estudadas. Sua aplicação em efluentes de EAS é uma das vertentes atuais. Os AOPs vêm obtendo resultados satisfatórios em grande parte das pesquisas (COSTA, Elizângela P; STARLING; AMORIM, 2021; STARLING; MENDONÇA NETO; *et al.*, 2021), seja individualmente ou como pré ou pós-tratamento em sistema combinado, tornando-se uma rota viável, juntando o baixo custo dos sistemas convencionais com a potência de degradação dos AOPs, obtendo-se um efluente com baixa concentração de matéria orgânica carbonácea, macro nutrientes, fármacos ou redução dos efeitos ecotoxicológicos (OLLER, Isabel; MALATO, 2021)

Segundo Malato *et al.* (2007), os AOPs têm a capacidade de mineralizar ou diminuir a recalcitrância dos compostos orgânicos mais complexos, de modo a convertê-los em substâncias biodegradáveis ou inertes, como dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, diferentemente dos métodos que envolvem somente transferência de fase.

3.6.1 Processos Avançados de Oxidação (AOP)

A aplicação de tecnologias baseadas na utilização de AOP vem ganhando destaque devido sua eficiência em degradar micro poluentes emergentes, inibidores microbiológicos, compostos recalcitrantes, alta carga de contaminantes orgânicos presentes em efluentes de difícil tratamento. Os efluentes dos EAS não são completamente inertizados quanto a seus contaminantes, e, constantemente causam prejuízo nos tratamentos convencionais existentes, ou, em muitos casos, são despejados no ambiente sem qualquer tratamento eficiente (MARMITT; PIROTTA, 2010).

Os AOP são os processos com maior destaque e estão sendo largamente testados e utilizados como pré tratamento ou polimento de efluentes, obtendo-se um ótimo resultado nas experiências onde foram empregados (ARSLAN; VELI; BINGÖL, 2014; PRAYITNO *et al.*, 2014; WILDE; MONTIPÓ; MARTINS, 2014; ZOTESSO *et al.*, 2017). Além disso, o baixo custo de alguns Processos Avançados de Oxidação se torna uma área de interesse para os centros médicos, por, além do tratamento, ofertarem redução de custos com destinação de resíduos (MACHADO; YOKOYAMA, 2020).

Através da geração do radical hidroxila (HO^\bullet), altamente reativo devido ao seu alto potencial de oxidação (2,8 eV), os AOP desencadeiam uma série de reações que têm a capacidade de oxidar completamente muitos poluentes orgânicos. Caso o composto possua característica muito recalcitrante e não se mineralize completamente, o AOP pode transforma-lo em substâncias mais biodegradáveis (TARR, 2003).

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

Com relação à utilização de catalisadores, os AOP podem ser agrupados em duas classes: processos heterogêneos (uso de catalisadores sólidos) e processos homogêneos, ambos podendo utilizar ou não radiação natural ou artificial.

Os impactos ambientais das tecnologias AOPs também devem ser analisados antes de sua implantação. Apesar da ação positiva frente aos

contaminantes emergentes, impactos negativos também fazem parte dessa tecnologia. Estudos apresentam que muitas vezes ocorre a formação de subprodutos tóxicos ao invés de realizar a completa mineralização dos contaminantes. A utilização de energia elétrica e de produtos químicos também deve ser analisada. Como principais vantagens da utilização dos AOPs podem-se incluir a não transferência de fase do contaminante, com a mineralização e ausência de subprodutos com efetividade, mesmo em micros poluentes (RIZZO *et al.*, 2020).

3.6.1.2 Reação de Fenton

O mecanismo envolvido no processo Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas realizadas em meio ácido, que empregam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores da decomposição do H_2O_2 , gerando radicais hidroxila (Eq. 1). Apesar de ter sido descoberto por H.J.H. Fenton em 1894, seu uso como oxidante de matéria orgânica recalcitrante se iniciou nos anos 60 (HUANG; DONG; TANG, 1993).



A utilização da reação de Fenton no tratamento de efluente é atrativa, pois os reagentes envolvidos no processo são de baixo custo, não tóxicos e de simples aplicação (MACHADO; YOKOYAMA, 2020). Algumas das vantagens dessa tecnologia são: alta eficiência no tratamento de diversas substâncias; O ferro possui baixa toxicidade e baixo custo; O peróxido de hidrogênio se decompõe espontaneamente em água e oxigênio, não agredindo o meio ambiente; Reator simples e de fácil operação, podendo ser aplicada com facilidade (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Apesar dos benefícios apresentados, a reação de Fenton, quando não realiza uma oxidação completa dos contaminantes, pode gerar subprodutos tóxicos. A geração de lodo também é um fator negativo da tecnologia, uma vez que o custo de destinação desse subproduto encarece o tratamento, uma vez que uma outra etapa de tratamento, como secagem por filtro prensa ou leito de secagem, deve ser incluída.

3.6.1.3 Reação foto-Fenton

Nessa reação ocorrem dois processos distintos, os quais melhoram a eficiência da reação de Fenton (Eq. 1). A emissão de radiação, que pode ser realizada através de um emissor artificial, normalmente uma lâmpada, ou através de raios solares, realizam a regeneração dos íons ferrosos. Essa fotólise de Fe^{3+} , com a exposição à radiação, propicia a regeneração para Fe^{2+} (Eq. 2), permitindo que o mesmo catalisador possa atuar novamente na reação de Fenton, contribuindo para a formação de radicais hidroxila (HO^\bullet) e, com isso, redução do tempo de reação se comparado a reação de Fenton (MACHADO; YOKOYAMA, 2020).



A reação foto-Fenton torna-se mais eficiente que a Fenton, pois, leva-se à geração de um segundo HO^\bullet , em adição ao radical formado pela fotólise do íon ferroso, o que aumenta a eficiência do processo. De maneira geral, estes dois mecanismos são os fatores principais, a ciclagem do ferro e o dobro de HO^\bullet gerado. Desde que otimizado, o processo pode levar à mineralização completa dos poluentes do meio reacional (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; TARR, 2003).

De todo modo, apesar de possuir o fator positivo de não gerar muito lodo no fim do processo, em decorrência da regeneração dos íons de ferro, deve-se levar em consideração o gasto energético da fonte de irradiação, quando esta for artificial, encarecendo o tratamento.

3.6.1.3 Radiação ultravioleta com peróxido de hidrogênio (UV/ H_2O_2) – Fotoperoxidação

O processo combinado do peróxido de hidrogênio com a radiação UV é denominado de fotólise de peróxido de hidrogênio ou fotoperoxidação. Sob irradiação de raios UV-C (200-280 nm), principalmente no comprimento de onda de 254 nm, ocorre a quebra homolítica da molécula de H_2O_2 , podendo gerar dois HO^\bullet (Eq. 3). A eficiência quântica para a produção de radicais hidroxila pela fotólise do peróxido de hidrogênio está em torno de 98% no comprimento de onda de 254 nm.



No processo UV/H₂O₂, inicialmente, o efluente a ser tratado é misturado com o oxidante para, em seguida, ser submetido à radiação UV em equipamento específico. Normalmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média ou alta pressão de vapor de mercúrio, as quais emitem espectro de radiação no comprimento de onda de 254 nm, além dos demais comprimentos de onda (AL MOMANI; SANS; ESPLUGAS, 2004; BHARDWAJ *et al.*, 2021).

Porém, observa-se que o excesso de HO[•] no meio reacional pode levar ao rearranjo molecular do H₂O₂ (Eq. 4), o que tende a diminuir a efetividade do tratamento. Neste sentido, o excesso de H₂O₂ na matriz a ser tratada também pode levar à formação do radical hidroperoxil (HO₂[•], E⁰ = 1,42 eV) (Eq. 5), que possui menor potencial de redução quando comparado ao HO[•] (E⁰ = 2,8 eV). Ademais, o HO₂[•] pode atuar como sequestrante do HO[•] (Eq. 6) (DENG; ZHAO, 2015).



3.3 Ecotoxicidade em efluentes

Utilizado como um indicador dos efeitos nocivos dos contaminantes nos compartimentos ambientais, os ensaios ecotoxicológicos apresentam em seus resultados os efeitos negativos, ou não, de substâncias presentes nas mais diversas matrizes ambientais. Através dos resultados é possível avaliar a eficiência das mais diversas tecnologias de tratamento de efluentes (COSTA, Elizângela P; STARLING; AMORIM, 2021; RIZZO *et al.*, 2020, 2019).

Devido a possível formação de subprodutos tóxicos durante a degradação de amostras submetidas aos mais diversos AOPs, torna-se muito importante realizar uma avaliação de ecotoxicidade, com a finalidade de descobrir se

o nível de mineralização alcançada resultou em respostas ecotoxicológicas menores, maiores ou se manteve a da amostra antes do processo de tratamento (RIZZO, 2011).

A evolução da toxicidade das amostras durante os tratamentos por AOPs é complexa e ainda incerta. Desta maneira, o monitoramento da toxicidade durante ou antes e após os processos é crucial para averiguar a eficiência do tratamento sob a perspectiva ecotoxicológica. De acordo com Wang e Wang (2021), três situações podem ocorrer durante os AOPs: (i) o decaimento da toxicidade durante o processo; (ii) primeiramente, aumento na toxicidade e, posterior diminuição; (iii) aumento da toxicidade durante os processos. Os autores apontaram que este comportamento das respostas ecotoxicológicas podem ocorrer em função de diversos fatores, tais como as espécies reativas geradas durante o tratamento, a estrutura dos poluentes orgânicos presentes na matriz, o bioensaio utilizado para avaliar as respostas ecotoxicológicas entre outros.

Além disso, os processos fotoquímicos que se baseiam na geração do HO• possuem mecanismos diferentes de degradação dos poluentes orgânicos comparados aos processos fotoquímicos diretos (fotólise). Espera-se que os processos que possuem maior taxa de geração de radicais oxidativos no meio reacional sejam capazes de degradar os poluentes orgânicos e seus subprodutos mais rapidamente, resultando em respostas toxicológicas mais efetivas, por exemplo, o processo foto-Fenton comparado ao Fenton (RODEA-PALOMARES *et al.*, 2015).

3.7.1 Ensaio de Fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

Devido a sua simplicidade de execução, baixo custo e resposta com elevado nível de sensibilidade para variações ambientais, o bioensaio com semente de alface (*L. sativa*) é um teste muito utilizado na verificação de ecotoxicidade no tratamento de diversos tipos de efluentes. O ensaio avalia a interferência do poluente através dos efeitos adversos na germinação da semente e no desenvolvimento do crescimento radicular em seus primeiros dias (ADAMS *et al.*, 2021; SOBRERO; RONCO, 2009; YOUNG *et al.*, 2012).

De acordo com Sobrero e Ronco (2009), embora este organismo não seja aquático, os *endpoints* provenientes deste bioensaio é capaz de demonstrar os efeitos possíveis à aplicação do efluente à fertirrigação e os efeitos na vegetação às margens do corpo hídrico receptor do efluente tratado. Além disso, o ensaio é rápido, não possui complexidade e insumos expressivos associados à técnica. Sendo assim, a fitotoxicidade com sementes de *L. sativa* torna-se aliada à avaliação dos processos de tratamento.

3.7.2 Ensaio de ecotoxicidade com *Daphnia magna*

Os ensaios de ecotoxicidade aguda com *Daphnia* sp. são consolidados no mundo, normatizado internacionalmente por entidades como a *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD), pelo teste agudo de imobilização nº 202 de 2004 da *International Organization for Standardization* (ISO), com a norma nº 6341 de 2012 e no Brasil pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) pela NBR 12.713 de 2016 (ABNT, 2016a).

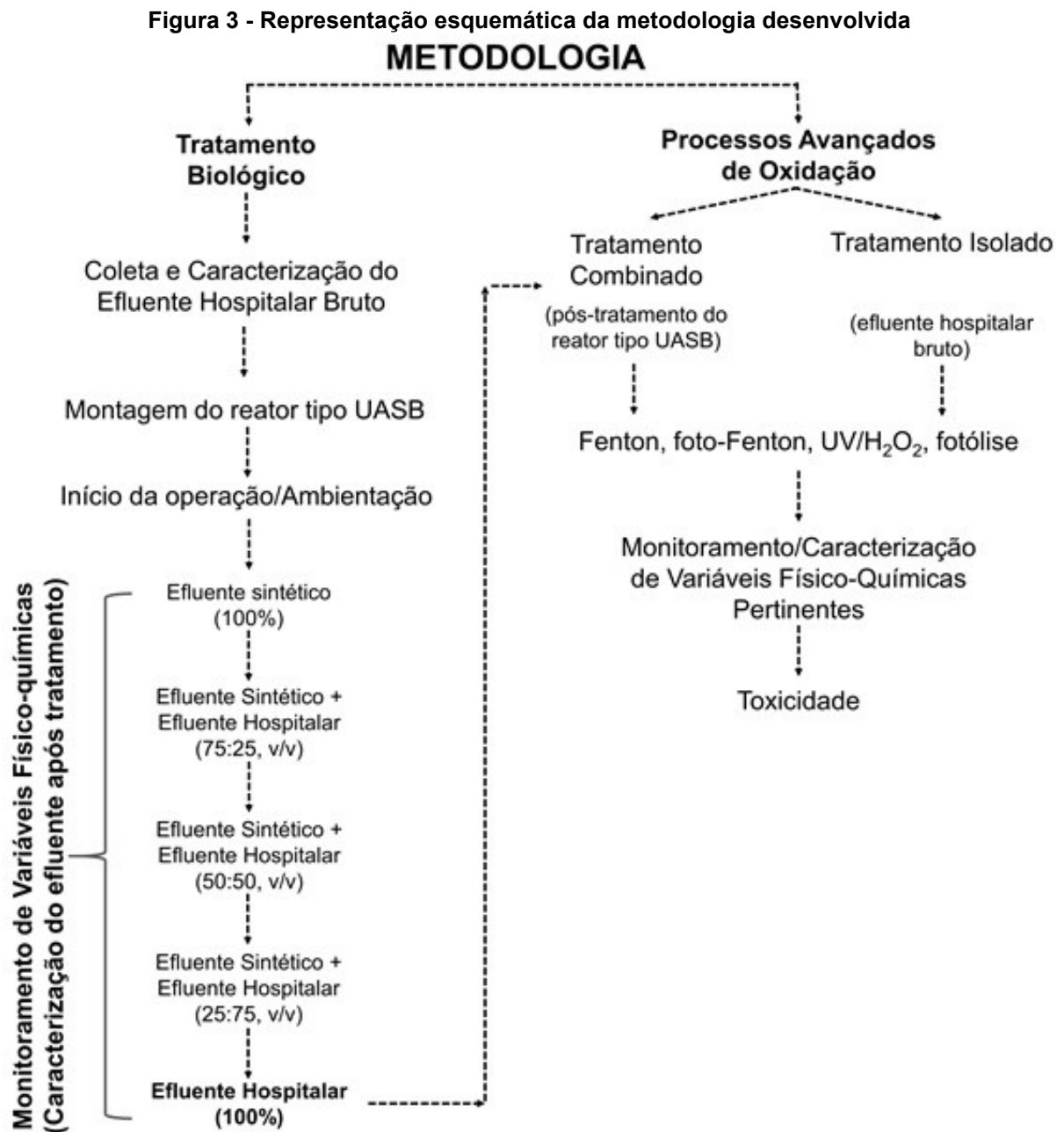
Os ensaios com *Daphnia magna* são regulamentados no Brasil pela NBR 12.713. Largamente utilizados pelo mundo como organismo teste de ensaios toxicológicos para uma grande variedade de contaminantes, os efeitos negativos podem ser observados desde a sua reprodução, afetando número de filhotes, tempo de eclosão, até a paralização dos indivíduos (ABNT, 2016a).

A toxicidade aguda com *Daphnia magna* é uma das mais utilizadas para determinação dos efeitos ecotoxicológicos em ambientes aquáticos, assim como a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* (WANG; WANG, 2021). Os trabalhos que avaliam efeito tóxico agudo em organismos *D. magna* fora do Brasil expressa os resultados em função do percentual de imobilização dos organismos, verificando-se o comportamento antes e após os tratamentos AOPs (FREITAS *et al.*, 2017). No entanto, diferentemente, a NBR n. 12.713 (ABNT, 2016) apresenta fatores de diluições (FD) da amostra, entre 100 (FD 1) e 3,125% (FD 32), que são convertidos em fatores de toxidade (FT) da amostra. Recentemente, estudos vêm abordando os FTs como indicadores das respostas ecotoxicológicas das amostras antes e após os

AOPs (ADAMS *et al.*, 2021; SÁ *et al.*, 2021). De acordo com a Resolução n. 81/2010 do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Paraná (CEMA, 2010) o limite máximo para lançamento de efluentes é FT 2.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas desenvolvidas ao decorrer do presente trabalho podem ser observadas na representação esquemática da Figura 3.



Fonte: Autoria própria (2021)

Pode-se verificar duas etapas principais ao decorrer deste trabalho: o tratamento biológico em reator tipo UASB e os tratamentos por processos avançados de oxidação. Em relação ao tratamento biológico, inicialmente foi realizada sua

montagem e ambientação com proporções de efluente sintético e efluente hospitalar, atingindo-se operação contínua com o efluente hospitalar real. Os AOPs foram aplicados às amostras do efluente do reator tipo UASB operado com 100% do efluente hospitalar, ou seja, realizando-se o seu pós-tratamento/polimento. Além disso, os mesmos AOPs (nas mesmas condições) foram avaliados na matriz do efluente hospitalar bruto (tratamento isolado), a fim de verificar o efeito de matrizes (pós-tratamento do reator tipo UASB x efluente bruto).

4.1 Insumos, dependências e equipamentos envolvidos

A água utilizada no preparo de reagentes, soluções e lavagem de vidrarias foi proveniente de um sistema de filtração por osmose reversa (Quimis, modelo Q842-218). Para a realização das análises e rotinas diárias de operação do reator, todas as vidrarias necessárias, não volumétricas, utensílios e equipamentos de coleta foram lavadas previamente com detergente neutro Extran (10% v/v) e enxaguados com água corrente de torneira por 3 vezes. Após, foram encaminhados para banho em ácido nítrico (10%, v/v) por 24 horas, sendo, em seguida, enxaguados em água corrente por três vezes e, novamente enxaguados por 10 vezes com água filtrada no sistema de osmose reversa. As vidrarias e utensílios foram secos em estufa de secagem e esterilização (SPLABOR, modelo SP-100/100^a) a 100°C.

A balança analítica digital utilizada na pesagem dos reagentes possuía incerteza de $\pm 0,0001$ g (Shimadzu®, modelo AUY220). Os reagentes utilizados nas análises foram de grau padrão analítico (PA) sem purificação anterior ao uso. Para as reações Fenton e foto-Fenton, foi utilizado o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ISOFAR) como catalisador e o oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ; 35% m/v; Peróxidos do Brasil®) foi utilizado como oxidante para todos os AOPs estudados.

Nos casos onde foi necessário realizar o abatimento de H_2O_2 residual da amostra, foi utilizada catalase de fígado bovino 2000-5000 unidades por mg de proteína (Sigma-Aldrich®) (POOLE, 2004). Neste sentido, para verificação do consumo de H_2O_2 residual, foram utilizadas fitas colorimétricas *Peroxide Test* MQuant™ (Merck).

Para a filtração das amostras, utilizou-se um sistema de filtração a vácuo (Tecnal®, modelo TE-0581). Para filtração em menores volumes, realizada a partir de seringa, foi utilizado porta filtro *holder* com diâmetro de 13mm (Sartorius). As membranas utilizadas foram de fibra de vidro GF-3 (MACHEREY-NAGEL) com porosidade 0,4-0,6 µm. Durante o desenvolvimento do trabalho foram utilizadas micropipetas monocanal com faixa de trabalho de 10 a 100 µL, 100 a 1.000 µL e 1.000 a 10.000 µL (Labmate®).

A aferição do pH foi realizada por pHmetro (PHOX; modelo P1000), previamente calibrado antes de cada utilização, com os padrões pH 4, pH 7 e pH 9. Para medição pontual da temperatura durante as análises foi utilizado termômetro (Incoterm, modelo 69641/13).

As análises espectrofotométricas foram realizadas por espectrofotômetro UV-Vis (Varian, modelo Cary 50 Bio). A determinação do carbono orgânico foi realizada por equipamento HiperTOC (Thermo Scientific®). Ambos equipamentos foram disponibilizados pelo Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) câmpus Curitiba, sede Ecoville.

O reator tipo UASB foi montado e operado no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR/UTFPR). Os testes de degradação por AOPs, bem como preparo de soluções e reagentes e análises físico-químicas foram realizados no Laboratório de Contaminantes Ambientais, Grupo de Pesquisa em Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes (GPTec/ UTFPR). Os bioensaios referentes aos testes de ecotoxicidade foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia (UTFPR).

4.2 Substrato sintético utilizado no tratamento biológico para ambientação do reator tipo UASB

O início do tratamento biológico no reator tipo UASB foi realizado a partir de um substrato sintético descrito por Torres e Foresti (1992) preparado especificamente com a finalidade de verificar seu desempenho frente aos demais reatores similares e alimentados com o mesmo efluente sintético e com resultados já conhecidos. A composição deste efluente sintético é amplamente utilizado em

pesquisas científicas (FERRO *et al.*, 2021; MARCELINO *et al.*, 2020; RODRIGUES-SILVA, 2020; ROTH *et al.*, 2021) e a composição deste efluente pode ser verificada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do Efluente Sintético Utilizado na adaptação	
Substância	Concentração (g L⁻¹)
Extrato de carne	0,2000
Amido solúvel P.A.	0,0100
Farinha de trigo	0,2000
Sacarose	0,0175
Cloreto de amônio P.A.	0,0510
Cloreto de sódio P.A.	0,2500
Cloreto de magnésio P.A.	0,0070
Cloreto de cálcio anidro P.A.	0,0045
Fosfato de potássio monohidratado P.A.	0,0264
Bicarbonato de sódio P.A.	0,2000

Fonte: Adaptado de Torres e Foresti (1992)

Essa fase inicial durou 30 (trinta) dias, sendo, após esse período, realizadas análises rotineiras de acompanhamento.

Os parâmetros analisados foram pH, temperatura da amostra coletada, alcalinidade total, alcalinidade intermediária, alcalinidade parcial, ácidos voláteis, DQO_{total} e DQO_{solúvel}. A campanha teve duração de 12 (doze) coletas.

Ao final do período de avaliação, o reator começou a ser alimentado por efluente sintético e efluente hospitalar, numa proporção de 75/25, respectivamente. A aplicação dessa dosagem foi utilizada para acompanhar a evolução da adaptação da biomassa, gradativamente, para que não sentisse um possível choque e perda do inóculo, e com isso, a necessidade de reiniciar todos os processos de partida do reator. Uma campanha de 8 (oito) coletas foi executada, procedendo a mesma rotina para proporção de 50/50 (sintético/hospitalar), e 25/75 (sintético/hospitalar).

Após o período de adaptação apresentado acima, o reator passou a receber exclusivamente efluente hospitalar.

4.3 Efluentes alvo do estudo

Originados em um hospital público de grande porte, situado na cidade de Curitiba, Brasil, dois efluentes do estabelecimento foram selecionados. O primeiro consistia em um mix de substâncias geradas pelas diversas atividades encontradas no estabelecimento, desde a limpeza da edificação que utiliza desinfetantes e sabões, efluente sanitário proveniente dos leitos e consultórios, resíduos líquidos de laboratório, resíduos líquidos provenientes do necrotério, salas de cirurgia e cozinha. O segundo é um efluente gerado no setor de análises clínicas desse estabelecimento, exclusivamente composto por efluente do equipamento SYSMEX XN-3000TM - Sistema de Automatização Compacta em Hematologia.

Para a realização das coletas de efluente necessárias ao presente trabalho o estabelecimento emitiu uma autorização que exigia que fossem atendidas uma série de condicionantes. O projeto de pesquisa foi apresentado ao conselho de pesquisa do empreendimento, para sua avaliação e possível aprovação. Posteriormente, solicitou-se que fosse contratado um seguro de vida para o pesquisador e após a contratação e apresentação da apólice, foi liberada a coleta da amostra.

Após a sua geração, o efluente é despejado na rede de esgotamento interna do hospital, a qual é conectada na rede coletora municipal e direcionada ao tratamento pela concessionária de saneamento do estado do Paraná (SANEPAR).

4.3.1 Efluente do estabelecimento de apoio a saúde

A coleta da amostra foi realizada com uma bomba peristáltica marca Provitec, modelo AWG-5000-A, instalada em uma caixa de passagem do empreendimento. O efluente recalado foi transferido para dentro de um reservatório (material PEAD) com tampa e capacidade para 20 litros. Em seguida, o efluente foi acondicionado em caixa térmica em presença de gelo e transportado ao Laboratório de Contaminantes Ambientais do Grupo de Pesquisa em Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes (GPTec, UTFPR câmpus Curitiba, sede Ecoville). Após homogeneização das amostras coletadas, os frascos foram armazenados em

refrigeração a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo congeladas até 24 horas antes de serem utilizadas para alimentação do reator do tipo UASB ou para aplicação dos AOPs de modo isolado.

Outro fator observado é que as coletas necessitavam ser acompanhadas por um funcionário responsável pela hidráulica da edificação, sendo importante que não interferissem nas rotinas do profissional. A forma de não interferir na rotina da equipe do hospital foi realizando a coleta apenas uma vez por semana.

Devido a logística envolvida na coleta do efluente, ou seja, transporte e armazenamento, o dimensionamento do reator tipo UASB respeitou um limite diário de vazão afluente de $7,2\text{ L dia}^{-1}$, valor esse dentro de uma expectativa de coleta semanal de 60 L. Nessa quantidade foi acrescentado um excedente de 20 L, os quais foram parcialmente utilizados em análises preliminares e testes com processos avançados de oxidação, totalizando 80 litros por semana.

As análises do efluente bruto foram realizadas dentro dos prazos estipulados pela norma específica bem como sua utilização como afluente dos processos de tratamento (ABNT NBR 9898, 1987).

4.3.2 Efluente do laboratório de análises clínicas

Diferente do primeiro caso, a coleta foi realizada diretamente na saída de efluente do equipamento, não causando transtorno para a equipe de manutenção do hospital e podendo ser realizado sem o seu acompanhamento. Para a coleta, a tubulação de saída do equipamento foi desconectada da rede de esgotamento e conectada ao reservatório com tampa e capacidade para 20 litros (material plástico PEAD). Na totalidade, 110 L de efluente foram coletados, sendo em seguida acondicionados em caixa térmica em presença de gelo e transportadas à UTFPR. Após homogeneização da amostra coletada, foram armazenados em refrigeração a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo congeladas até 24 horas antes de serem utilizadas para análises, tratamento biológico ou submetidos aos AOPs.

As análises do efluente bruto foram realizadas dentro dos prazos estipulados pela norma específica bem como sua utilização como afluente dos processos de tratamento (ABNT NBR 9898, 1987).

4.4 Reator tipo UASB

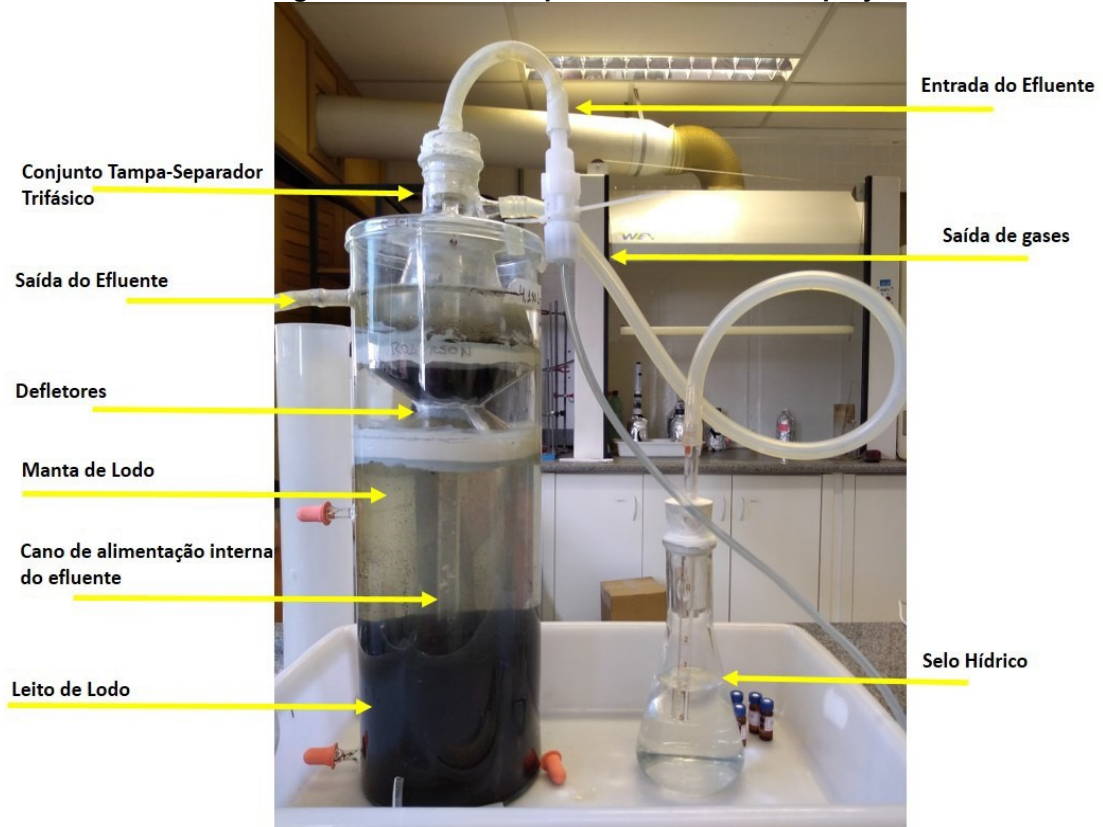
Com base no funcionamento dos reatores tipo UASB, para a montagem do reator seguiram-se os conceitos apresentados por (CHERNICHARO, 2015). Para esgoto sanitário, o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) dos reatores tipo UASB variam de acordo com a temperatura de cada região. Mesmo sendo a matriz de efluente hospitalar diferente aos esgotos sanitários, optou-se por fixar o TDH em 14 horas, tendo em vista durante o experimento ser alcançado um valor ótimo de acordo com as respostas obtidas no andamento do mesmo. Ademais, de acordo com o histórico de temperaturas do município de Curitiba, a temperatura média está abaixo de 20 °C durante o ano, o que justifica o TDH adotado. Deste modo, obtidos os valores de vazão (Q) e tempo de detenção hidráulica (TDH), dimensionou-se o volume (V) do reator em 4,2 L.

A montagem do reator iniciou-se partindo de um tanque cilíndrico em vidro transparente alcalino, diâmetro 12 cm, altura da lâmina d'água de 40 cm, conferindo capacidade volumétrica de 4,2 L. A montagem da estrutura interna do reator utilizou materiais de uso cotidiano e de baixo custo. O reator utilizado pode ser verificado na Figura 4.

Os defletores foram alocados a partir de dois funis (material polipropileno, PP) utilizados em manipulação alimentícia e sem interferentes tóxicos à biomassa a ser inoculada. Estes dispositivos foram fixados com cola selante (material poliuretano, PU), a qual se destaca por sua resistência a água e não toxicidade aos microrganismos.

O separador trifásico utilizado foi confeccionado a partir de um kitasato (material vidro), o qual teve seu fundo cortado com disco diamantado. Em seguida, este aparato foi fixado em uma placa de Petri a qual já havia sido perfurada em seu centro com uma broca diamantada, no intuito de permitir a passagem dos gases coletados pelo separador trifásico e também a entrada de uma cânula de polipropileno que alimentou o reator com o substrato (efluente sintético, efluente sintético com efluente hospitalar e efluente hospitalar).

Figura 4 - Reator do tipo UASB utilizado no projeto



Fonte: Autoria Própria (2020)

Os gases produzidos da digestão anaeróbia foram direcionados pela oliva do Kitasato para o selo hídrico através de mangueiras de silicone. O selo hídrico também foi confeccionado com um kitasato de 500 mL de volume (material vidro), fechado com uma rolha de borracha com furo e uma cânula de vidro conectada a uma mangueira de silicone proveniente da saída de gases do separador trifásico.

A estrutura do reator do tipo UASB foi montada em um reservatório retangular com capacidade de 5 L, simulando uma bacia de contenção, com saída para uma rede de esgoto. O reservatório utilizado para a amostra do substrato afluente ao reator tipo UASB foi fabricado em PEAD com volume 20 L. O reator foi alimentado a partir da matriz (sintética ou efluente de estabelecimento de apoio à saúde) através do recalque propiciado por uma bomba de diafragma modelo Concept Plus (ProMinent®), com capacidade de operação de vazão entre 0,1 e 1 L h⁻¹.

Semanalmente foi realizada a limpeza do sistema de alimentação, composto por tanque de armazenamento de efluente, mangueiras e bomba de alimentação, minimizando ação microbológica que acelerassem a degradação do

efluente do EAS prévio ao reator ou possíveis entupimentos. A saída do reator também foi limpa semanalmente.

Para início da operação do reator, inoculou-se 1,26 L (30% do volume útil do reator), de lodo anaeróbio proveniente de um sistema de tratamento de esgoto municipal de Curitiba operado por reator RALF (Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado) estabilizado e operado por mais de 10 anos. Este lodo possuía concentrações de sólidos totais (ST) 89,1 (1,8) g L⁻¹, sólidos totais fixos (STF) 30,3 (2,6) g L⁻¹, e sólidos totais voláteis (STV) de 58,8 (1,7) g L⁻¹, ou seja, 33,9 e 66,1% de STF e STV em relação aos sólidos totais.

4.4.1 Etapas de Operação do Reator tipo UASB

A esquematização da operação do reator tipo UASB, tendo em vista o início com o substrato sintético e ambientação com a mistura do efluente sintético com o efluente do EAS pode ser verificado na Tabela 2.

Tabela 2 - Etapas de operação do reator tipo UASB

Etapas	Dias de Operação (d)	Matriz	COV (kg DQO m⁻³ d⁻¹)
I	40	Efluente sintético 100%	0,7(0,1)
II	40	Efluente sintético : Efluente hospitalar 75:25 (v/v)	1,1(0,1)
III	40	Efluente sintético : Efluente hospitalar 50:50 (v/v)	1,4(0,2)
IV	80	Efluente hospitalar 100%	1,9(0,2)

Fonte: Autoria Própria (2021)

Todas as etapas do tratamento biológico no reator tipo UASB foram realizadas com o mesmo TDH de 14 horas e, por conseguinte, vazão fixada em 0,3 L h⁻¹. A Etapa I foi conduzida com alimentação do reator estritamente com o

substrato sintético. Após período inicial de 30 dias do início de operação, iniciou-se análises rotineiras de monitoramento. A carga orgânica volumétrica média ($COV_{média}$) afluyente ao reator tipo UASB durante esta etapa foi 0,7 (0,1) kg DQO $m^{-3}d^{-1}$.

Neste sentido, durante todas as etapas, os parâmetros analisados foram pH, temperatura da amostra pontualmente no momento da coleta, alcalinidade total, alcalinidade intermediária, alcalinidade parcial, ácidos voláteis, demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) e demanda química de oxigênio solúvel ($DQO_{solúvel}$). O monitoramento do tratamento biológico no reator tipo UASB foi realizado por campanhas de 8 coletas, exceto para Etapa I, cujo monitoramento foi realizado por campanha de 12 coletas.

As etapas subsequentes foram realizadas por, pelo menos, 40 dias cada com campanhas de monitoramento de 8 coletas. A Etapa II de operação do reator foi realizada a partir da mistura do substrato sintético e efluente hospitalar na proporção efluente sintético:efluente hospitalar de 75:25 (v/v), com $COV_{média}$ de 1,1 (0,1) kg DQO $m^{-3}d^{-1}$. Esta taxa de mistura entre as matrizes foi realizada a fim de acompanhar a evolução de adaptação da biomassa, gradativamente, para que o tratamento biológico não sofresse um choque de carga de substâncias presentes no efluente hospitalar e, também, para que não houvesse perda do inóculo.

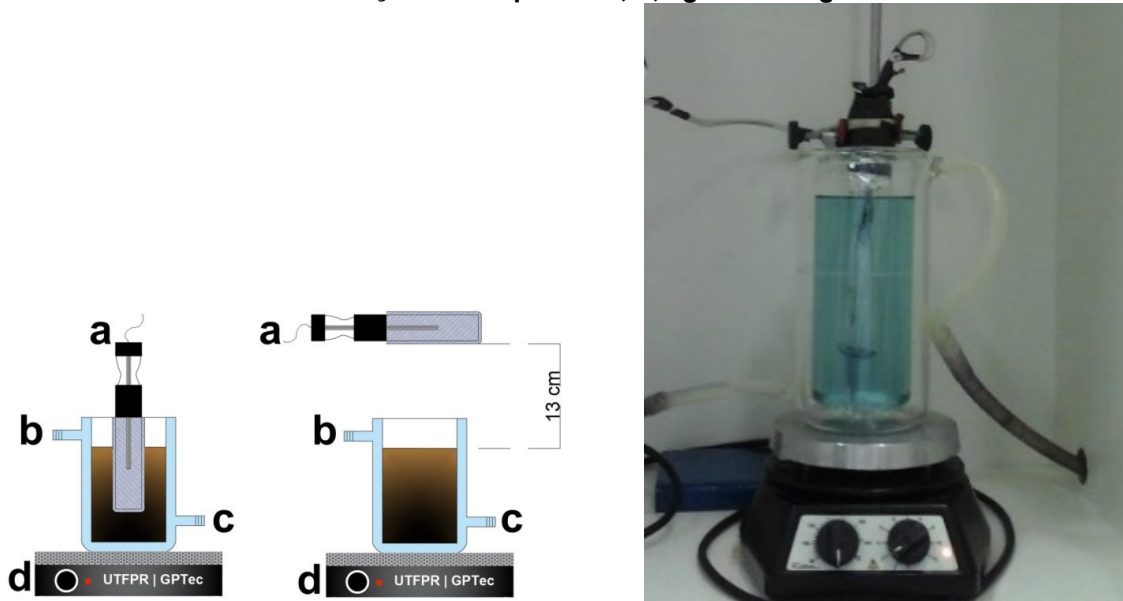
Neste sentido, a Etapa III foi operada com incremento do efluente hospitalar alimentando o reator tipo UASB na proporção efluente sintético:efluente hospitalar de 50:50 (v/v), tendo sido realizada com $COV_{média}$ 1,4 (0,2) kg DQO $m^{-3}d^{-1}$. E, por fim, na Etapa IV o tratamento biológico foi realizado com alimentação apenas do efluente hospitalar (100%), o que resultou em $COV_{média}$ 1,9 (0,2) kg $m^{-3}dia^{-1}$.

4.5 Processos avançados de oxidação

Para a realização dos processos avançados de oxidação, utilizou-se um reator fotoquímico convencional em escala de bancada. O reator foi operado dentro de uma caixa em MDF, isolando a luminosidade para evitar exposição dos operadores aos raios UV. O reator fotoquímico possuía capacidade de 500 mL, equipado com refrigeração por água e agitação magnética. Para os experimentos com irradiação artificial UV, no caso foto-Fenton e UV/ H_2O_2 , utilizou-se de uma lâmpada de alta

pressão de vapor de mercúrio, de 125 W, sem o bulbo protetor. Assim como apresentado por Sá *et al.* (2021), os experimentos foram conduzidos com a fonte de radiação inserida na matriz a ser tratada ou com a lâmpada suspensa a 13 cm da altura da lâmina de água, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Reator fotocatalítico de bancada. a) lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio; b) entrada de água corrente para manutenção da temperatura; c) saída de água corrente para manutenção da temperatura; d, agitador magnético



Fonte: Autoria Própria (2021)

Para os testes de degradação com o efluente proveniente do equipamento de análises clínicas, realizou-se os AOPs em 4 configurações distintas. Dois experimentos foram realizados com a lâmpada suspensa a 13 cm acima da lâmina de água superficial do reator fotoquímico, sendo eles um com radiação UVA-Vis e outro com radiação UV-Vis. Os outros dois experimentos foram realizados com a fonte de radiação artificial submersa na matriz a ser tratada, também com radiação UVA-Vis e outro com radiação UV-Vis.

Tendo sido utilizada a mesma fonte de radiação artificial, o espectro de radiação emitida com comprimento de onda entre 300 e 800 nm (UVA-Vis) foi utilizado um bulbo protetor de vidro boro-silicato. A fim de proporcionar emissão de radiação com comprimento de onda entre 200 e 800 nm (UV-Vis), utilizou-se um bulbo de quartzo

O resultado do processo “suspenso”, lâmpada posicionada 13 cm acima da solução, radiação UVA-Vis e radiação UV-Vis foram denominados de “SP”

(Suspenso e Parcial) e “ST” (Suspenso e Total), respectivamente, e dos processos com lâmpada mergulhada na solução, radiação UVA-Vis e radiação UV-Vis, foram denominados “MP” (Mergulhado e Parcial) e “MT” (Mergulhado e Total), respectivamente.

Cada um dos processos foi conduzido por 330 minutos, a concentração de Fe^{2+} utilizada foi de 15 mg L^{-1} , sem nova adição nos demais tempos, adição inicial de H_2O_2 no tempo 0 (zero) foi de 300 mg L^{-1} , com reinjeção a cada 15 minutos (reinjetado quando necessário). O início do experimento, tempo zero, foi considerado a partir do acionamento da lâmpada de vapor de mercúrio.

O efluente coletado na caixa de passagem do hospital além de ser utilizado para a adaptação do reator tipo UASB, foi utilizado também em 3 (três) processos avançados de oxidação, sendo, um deles o processo Fenton, sem presença de radiação UV e outros dois com irradiação UV.

O primeiro foi o processo com utilização de radiação UV foi o processo foto-Fenton, com lâmpada inserida na solução por meio de um bulbo de vidro borossilicato (radiação UVA-Vis, irradiação constante em $22,3 \text{ mW cm}^{-2}$). O outro tratamento avaliado foi o processo UV/ H_2O_2 , lâmpada inserida na matriz por meio de um bulbo de quartzo (radiação UVC-Vis, irradiação constante de $12,8 \text{ mW cm}^{-2}$).

Nos processos Fenton e foto-Fenton, foram seguidos os dados da literatura que indicam que o pH ótimo se situa na faixa de 2,8 (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; TROVÓ *et al.*, 2012). Dessa forma, realizou-se o ajuste de pH, nas soluções de trabalho, através da adição de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1M e 1M. Após a estabilização do pH procedeu-se a adição do catalisador Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). A concentração de Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) se baseou no limite determinado na NBR 9800 (ABNT, 1987), a qual é utilizada pela concessionária de tratamento de efluente local, dessa forma, não houve re-adição de ferro durante as reações. Ao término das reações Fenton e foto-Fenton, o pH foi ajustado a 7 com adição de NaOH (25%).

O processo UV/ H_2O_2 não necessitou de ajuste de pH, permanecendo o valor original da amostra. A concentração do oxidante (H_2O_2) utilizada no experimento foi determinada a partir da relação DQO inicial: H_2O_2 (KAJITVICHYANUKUL; SUNTRONVIPART, 2006; MACHADO; YOKOYAMA, 2020). Além disso, para proporcionar as condições dos experimentos favoráveis, realizou-se reinjeção de

H₂O₂ para reestabelecer as condições iniciais do processo e dar continuidade na reação

4.6 Metodologia das análises

Os métodos das análises físico-químicas utilizadas para monitoramento do tratamento biológico no reator tipo UASB e acompanhamento da qualidade do tratamento após AOPs estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros e métodos utilizados nas análises físico-químicas

Variável	Unidade	Método	Referência
pH	-	Potenciométrico	-
Alcalinidade total	mg L ⁻¹	Titulométrico	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Alcalinidade intermediária	mg L ⁻¹	Titulométrico	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Alcalinidade parcial	mg L ⁻¹	Titulométrico	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Alcalinidade a bicarbonato	mg L ⁻¹	Titulométrico	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Ácidos Voláteis	mg L ⁻¹	Titulométrico	Dillalo e Albertson (1961)
DQO _{total} e DQO _{solúvel}	mg L ⁻¹	Colorimétrico por refluxo fechado	(APHA, 2017) 5220-D*
Fenol	mg L ⁻¹	Colorimétrico	(APHA, 2017)
Fósforo total	mg L ⁻¹	Redução com Ácido Ascórbico	(APHA, 2017) 4500P-J
Fósforo inorgânico	mg L ⁻¹	Redução com Ácido Ascórbico	(APHA, 2017) 4500P-J
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	Fenato	(APHA, 2017) 4500NH ₃ -F*
Nitrito	mg L ⁻¹	Colorimétrico	(APHA, 2017) 4500NO ₂ -B*
Nitrato	mg L ⁻¹	Redução por Cádmio	(APHA, 2017) 4500NO ₃ -E*

*O número do método se refere ao procedimento no 23rd Edition of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da American Public Health Association (APHA, 2017)

Além disso, a fim de se acompanhar o processo de tratamento das matrizes pelos processos avançados de oxidação, na fotoperoxidação foi monitorado a concentração do oxidante H₂O₂ e nos processos Fenton e foto-Fenton, além da concentração de H₂O₂ também foram monitoradas as concentrações de Fe²⁺ e Fe_{total}.

4.6.1 Quantificação de Peróxido de Hidrogênio Residual

Foram realizadas quantificações do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tanto ao decorrer das reações quando o residual após aplicação dos AOPs. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) residual foi avaliado através de espectrofotometria, conforme adaptação da metodologia descrita por Schick, Strasser e Stabel (1997), onde há formação do complexo peroxotitanio (titânio IV) a partir da reação entre oxalato de titânio e ácido sulfúrico, o qual absorve em comprimento de onda de 395 nm. Para as análises e construção da curva de calibração foi utilizado reagente Allper® (Peróxidos do Brasil). As leituras foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio), utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. As curvas de calibração foram elaboradas a partir de soluções de peróxido de hidrogênio em duas faixas de concentração: de 0,5 a 10 mg L^{-1} e de 10 a 50 mg L^{-1} .

4.5.2 Quantificação de íons ferrosos e férricos

As quantificações de Fe^{2+} e Fe^{total} dissolvidos foram determinadas por espectrometria UV-Vis utilizando-se a metodologia baseada na redução de Fe^{total} à Fe^{2+} na presença de hidroquinona e complexação do Fe^{2+} com 1,10-Fenantrolina. O Fe^{3+} é determinado a partir da diferença entre o Fe^{total} e Fe^{2+} (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). A curva de calibração foi desenvolvida em faixa linear de trabalho de 0,4 a 4 mg L^{-1} . Após repouso de 10(dez) minutos no escuro, as amostras foram lidas no espectrofotômetro, absorvância em 508 nm. Tomando-se a leitura feita no espectrofotômetro, determinou-se a concentração de Fe^{2+} e Fe^{total} , através da equação da reta. As concentrações de Fe^{3+} foram obtidas através da subtração entre Fe^{total} e Fe^{2+} .

4.7 Ecotoxicidade

Os ensaios ecotoxicológicos foram realizados antes e após os tratamentos aplicados ao efluente. O pH das amostras submetidas aos testes de toxicidade estava na faixa da neutralidade. Para amostras da fotoperoxidação não foi necessário o ajuste do pH, mas para os processos Fenton e foto-Fenton o pH foi ajustado para 7, conforme descrito no item 4.5. As amostras foram armazenadas em frasco de vidro âmbar, devidamente preparados para essa finalidade, e congelados a -18°C . Os testes foram realizados dentro do prazo máximo de 60 (sessenta) dias, conforme NBR 15.469 (ABNT, 2016b).

As amostras provenientes dos AOPs passaram por análise de peróxido residual, e, constatando-se necessidade de remoção de residual, utilizou-se a catalase bovina para consumo do oxidante residual (POOLE, 2004).

Os testes de fitotoxicidade com semente de *Lactuca sativa*, variedade Boston Branca (Isla Pak®), foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2009) e Young *et al.* (2012). Neste bioensaio, 15 sementes foram dispostas em placa de Petri (10 cm de diâmetro), colocadas sobre um papel filtro (80 g m^{-2} , Unifil) com 4 mL de amostra. As placas foram envolvidas com filme plástico e incubadas em incubadora de DBO a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, sem foto período, por 120 horas. Solução comercial de glifosato (48% m/v) a 6% foi utilizada como controle positivo e água de osmose reversa (Quimis) foi utilizado como controle negativo. Testes iniciais foram realizados com as amostras diluídas inicialmente a 10%. Todas as amostras e controles foram feitos em triplicata ($n=3$).

Após o período de exposição, o comprimento das radículas foi medido com uma casa decimal. Radículas com crescimento inferior a 0,2 cm foram consideradas não germinadas. Foram calculadas as médias de comprimento de cada replicata, assim como o desvio padrão (DP). Os resultados foram avaliados através do índice de germinação (IG, Eq. 7) e índice de crescimento relativo (ICR, Eq. 8).

$$IG = \frac{\text{Média de germinação de cada réplica da amostra}}{\text{Média de germinação de cada réplica do controle negativo}} \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

$$ICR = \frac{\text{Média do comprimento das radículas das amostras}}{\text{Média do comprimento das radículas do controle negativo}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Os valores do ICR foram divididos em três categorias de acordo com os efeitos de toxicidade observados: (a) inibição do alongamento da raiz: $0 < \text{ICR} < 0,8$; (b) sem efeitos significativos: $0,8 \leq \text{ICR} \leq 1,2$; e (c) estimulação do alongamento radicular: $\text{ICR} > 1,2$.

Os ensaios de toxicidade aguda para *D. magna* foram realizados através da norma NBR 12713/16 (ABNT, 2016a). Organismos neonatos (de 2 a 24h) foram transferidos para 20 mL de amostra teste e da solução controle, em béqueres de 50 mL. As amostras foram diluídas em todos os fatores de diluição (FD) indicados no método. Após, foram incubados por 48h a 20°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), sem luz, sem renovação da solução e sem alimentação. Ao final deste período, o número de organismos imóveis nas amostras e no controle foi registrado. Os ensaios foram realizados em triplicata, com 10 indivíduos em cada béquer. O controle foi preparado com meio de diluição de *D. magna*.

4.8 Testes estatísticos

Todos os testes estatísticos foram realizados com o software livre BioStat 5.0 (Tefé, Amapá). Foram aplicados testes estatísticos não paramétricos com nível de confiança de 95% para todos os testes. As amostras de monitoramento do reator tipo UASB durante as Etapas de operação (I, II, III e IV) foram avaliadas a partir do teste não paramétrico de comparação entre múltiplas amostras independentes Kruskal-Wallis e, verificando-se diferença significativa, aplicou-se o pós-teste não paramétrico de Dunn. Além disso, quando as comparações foram realizadas entre apenas dois conjuntos de dados, foi aplicado o teste não paramétrico de comparação entre amostras independentes Mann-Whitney.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Tratamento biológico anaeróbio em reator tipo UASB¹

Este item abordará a adaptação da biomassa do reator tipo UASB alimentado com efluente sintético (Etapa I); efluente sintético e efluente hospitalar na proporção de 25:75 (v/v) (Etapa II); efluente sintético e efluente hospitalar na proporção de 50:50 (v/v) (Etapa III); e efluente hospitalar (Etapa IV).

Para monitoramento de operação do reator tipo UASB em todas as etapas foram avaliados os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, alcalinidade total, alcalinidade intermediária, alcalinidade parcial, alcalinidade a bicarbonatos, ácidos voláteis, DQO_{total} e DQO_{solúvel}.

5.1.1 Potencial hidrogeniônico, Alcalinidade e Ácidos Voláteis

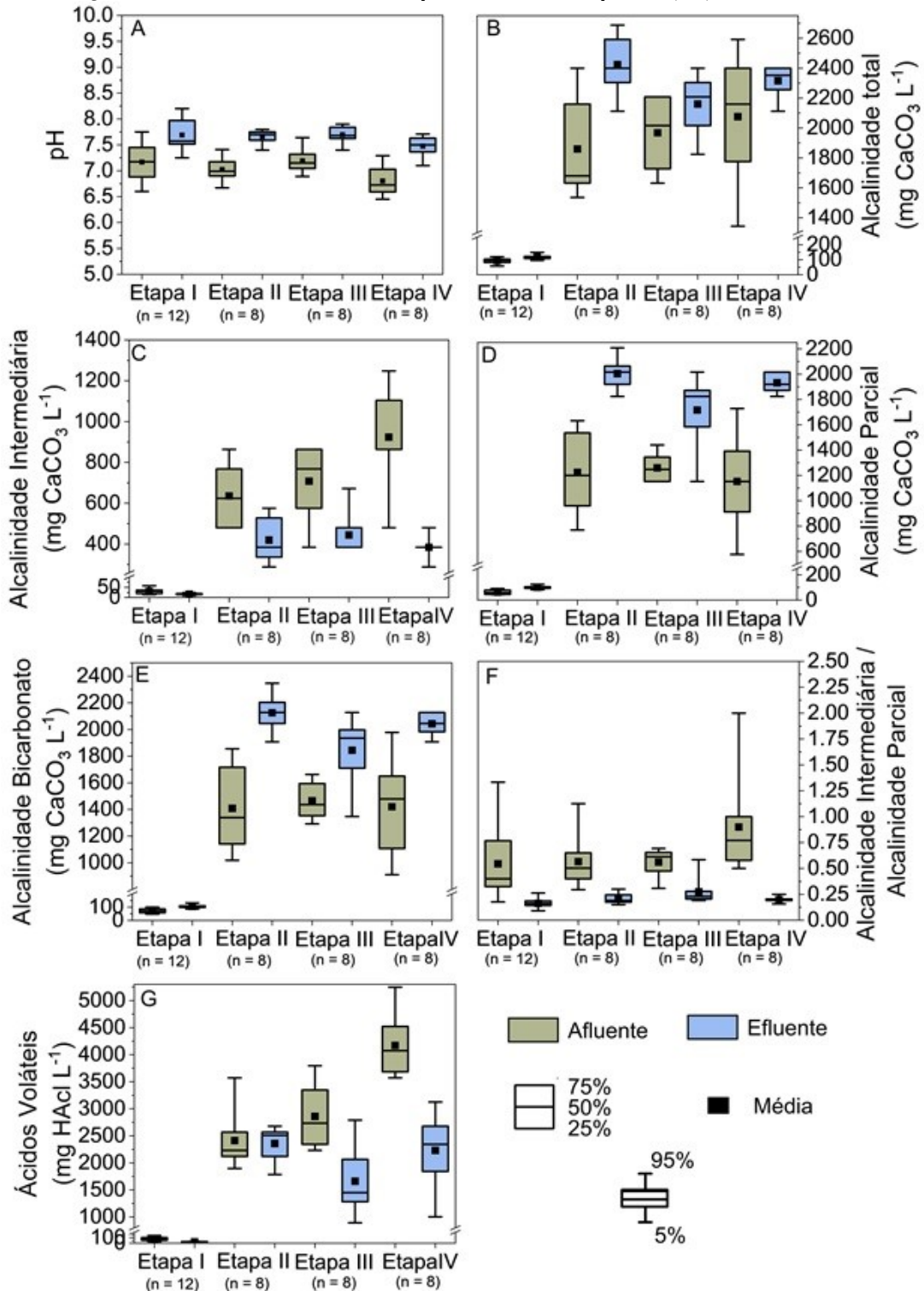
Os resultados obtidos no monitoramento de pH, alcalinidade e ácidos voláteis das 4 etapas de operação do tratamento biológico em reator tipo UASB podem ser visualizados na Figura 6. Para as amostras da Etapa I (operação estritamente com o substrato sintético), os valores de pH das amostras afluente variaram entre 6,6 e 7,8 e para as amostras do efluente os valores foram entre 7,3 e 8,2, não tendo sido verificada diferença significativa ($\alpha = 0,05$; $p = 0,1023$) na medida central das amostras do afluente com o efluente. Na Etapa II, que consistiu na alimentação do reator tipo UASB com efluente sintético e efluente hospitalar 75:25 (v/v), os valores de pH ficaram entre 6,7 e 7,4 para amostras do afluente e 7,4 e 7,8 para o efluente. Nesta etapa foi constatado incremento significativo ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0122$) do pH após o tratamento.

¹ Este item da dissertação gerou como produto um capítulo de livro.

SÁ, R D; RODRIGUES-SILVA, F; PANICIO, P P; MANNES, Y; SANTOS, M A; LIMA, L; CRUZ, L H; PROLA, L D T; RAMSDORF, W A; FREITAS, A M; CARVALHO, K Q; LIZ, M V. Tratamento de Efluente Hospitalar em Reator tipo UASB e Fitotoxicidade. In: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. (Org.). Coleção desafios das engenharias: Engenharia sanitária 2. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021, v. 2, p. 150-163. Disponível em: <https://www.atenaeditora.com.br/post-ebook/4507#4a>.

Foram observados valores de pH entre 6,5 e 7,3 para amostras do afluente e entre 7,1 e 7,7 para amostras do efluente, sem resultar em diferença significativa entre o conjunto de amostras ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0822$).

Figura 6 - Monitoramento das 4 etapas de operação do reator tipo UASB. A, pH; B, Alcalinidade total; C, Alcalinidade intermediária; D, alcalinidade parcial; E, Alcalinidade Bicarbonato; F, relação alcalinidade intermediária por alcalinidade parcial; G, ácidos voláteis



Em relação à Etapa III, cuja operação do sistema foi realizada com proporção efluente sintético e efluente hospitalar 50:50 (v/v), o pH variou de 6,9 a 7,6 para as amostras do afluente e entre 7,4 e 7,9 para o efluente, sem diferença significativa entre as amostras ($\alpha = 0,05$; $p = 0,1056$). Por fim, a Etapa IV foi realizada a partir da alimentação do reator estritamente com o efluente hospitalar. Nesta etapa

Um dos fatores ligados a esse resultado pode ser evidenciado no pH afluente ao reator, o qual possui valor mediano de 7,1, quando considerada todas as etapas de operação. Este valor estava dentro da faixa ótima para o crescimento das arqueias metanogênicas. Caso as bactérias acidogênicas estivessem sendo favorecidas com pH abaixo de 6 e acima de 5, possivelmente se observaria leituras de pH efluente abaixo de 7 (mediana para todas amostras do efluente 7,6), por favorecimento dessas últimas, pois, segundo Chernicharo (2015), poderia ocasionar um colapso no reator, prejudicando a biodigestão do afluente.

O equilíbrio interno do reator anaeróbio é suportado através da capacidade de manter o pH do meio apesar de variações no pH do substrato. Essa é a capacidade de tamponamento do reator. Esse equilíbrio é mantido devido a capacidade de geração de alcalinidade, através da formação de bicarbonatos. Neste sentido, a média dos resultados obtidos de alcalinidade total (Figura 6B) para amostras do afluente e efluente da Etapa I foram 93 (17) e 117 (14) mg CaCO₃ L⁻¹, respectivamente, ou seja, aumento de 27%. A alcalinidade a bicarbonatos (Figura 6E), em termos médios, aumentou de 71 (16) para 106 (12) mg CaCO₃ L⁻¹ (49%). A relação entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) (Figura 6F) apresentou valor médio de 0,54 (0,34) para amostras do afluente e 0,16 (0,05) para amostras do efluente, apresentando diferença significativa entre os valores ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0005$).

A Etapa II de operação resultou em valores médios de alcalinidade total (Figura 6B) de 1860 (328) mg CaCO₃ L⁻¹ para amostras do afluente e 2424 (204) mg CaCO₃ L⁻¹ para o efluente, o que representa incremento de 30%, porém, sem significância estatística ($\alpha = 0,05$; $p = 0,6815$). Os valores de alcalinidade a bicarbonato (Figura 6E), em termos médios, foi 1408 (317) mg CaCO₃ L⁻¹ para o afluente e 2126 (140) mg CaCO₃ L⁻¹ (aumento de 51%). A relação AI/AP (Figura 6F) apresentou valores médios de 0,57 (0,26) e 0,21 (0,05) para amostras do afluente e efluente, respectivamente, demonstrando diminuição significativa ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0006$).

A Etapa III de operação, ou seja, efluente sintético e efluente hospitalar em proporção de 50:50 (v/v), resultou em alcalinidade total média (Figura 6B) de 1968 (251) mg CaCO₃ L⁻¹ para o afluente e 2160 (199) mg CaCO₃ L⁻¹ para o efluente (aumento de 10%). Os valores de alcalinidade a bicarbonato (Figura 6E), em termos médios, foi 1465 (140) e 1845 (250) mg CaCO₃ L⁻¹ para o afluente e efluente, respectivamente (aumento de 26%). A relação AI/AP (Figura 6F) apresentou valores médios de 0,56 (0,14) para o afluente e 0,28 (0,13) para amostras do efluente ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0002$).

A operação do tratamento biológico após ambientação da biomassa com incremento gradual das proporções do efluente hospitalar, atingindo-se alimentação estrita desta matriz (Etapa IV) apresentou valor de alcalinidade total médio (Figura 6B) de 2076 (420) mg CaCO₃ L⁻¹ para o afluente e 2316 (108) mg CaCO₃ L⁻¹ para o efluente (aumento de 12%). Os valores de alcalinidade a bicarbonato (Figura 6E), em termos médios, foi 1420 (365) e 2043 (86) mg CaCO₃ L⁻¹ para o afluente e efluente, respectivamente (aumento de 44%). A relação AI/AP (Figura 6F) apresentou valores médios de 0,90 (0,49) para o afluente e 0,20 (0,03) para amostras do efluente ($\alpha = 0,05$; $p = 0,00004$).

Em termos estatísticos, nenhuma etapa de operação resultou em aumento significativo de alcalinidade total ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$). No entanto, a múltipla comparação entre as etapas, resultou em diferença significativa dos valores observados para amostras do efluente da Etapa I e Etapa II ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0001$); Etapa I e Etapa III ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0207$); Etapa I e Etapa IV ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0010$). O mesmo comportamento foi observado para alcalinidade a bicarbonatos, sendo que as únicas diferenças estatísticas verificadas foram entre amostras do efluente da Etapa I e Etapa II ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0001$); Etapa I e Etapa III ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0097$); Etapa I e Etapa IV ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0002$).

No entanto, em todos os casos a relação AI/AP apresentou valores com diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre as amostras do afluente e efluente. Segundo Ripley, Boyle e Converse (1986), também apontado por Chernicharo (2015), os valores da relação AI/AP superiores a 0,3 indicam distúrbios no processo de tratamento anaeróbio. Neste sentido, para todas as etapas de operação do reator tipo UASB, o valor desta relação ficou inferior a 0,3 em 95% dos casos, indicando adequabilidade da digestão anaeróbia durante o presente estudo.

Na Etapa I a concentração média deste parâmetro foi de 78 (33) e 25 (4) mg HAcL L⁻¹ para amostras do afluente e efluente, respectivamente (diminuição de 687%). Durante a Etapa II os ácidos voláteis diminuíram de 2413 (536) mg HAcL L⁻¹ do afluente para 2357 (360) mg HAcL L⁻¹ para o efluente (redução de apenas 2%).

Já na Etapa III os valores médios para amostra do afluente e do efluente foram 2860 (608) e 1660 (615) mg HAcL L⁻¹, respectivamente, reduzindo 42%. Enquanto na Etapa IV os ácidos voláteis foram reduzidos de 4171 (581) mg HAcL L⁻¹ do afluente para 2232 (677) mg HAcL L⁻¹, o que representou redução de 46%. A comparação pareada entre cada etapa do tratamento foi constatada diferença significativa apenas entre as amostras do efluente da Etapa I e Etapa II ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0009$); Etapa I e Etapa IV ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0023$).

De maneira geral, apesar dos ácidos voláteis ser superior a alcalinidade a bicarbonatos, o sistema de tratamento em reator tipo UASB conseguiu contornar a acidez tamponando o meio através da geração de alcalinidade, mantendo o pH na faixa neutra durante o período observado.

5.1.2 Demanda química de oxigênio e carga orgânica volumétrica

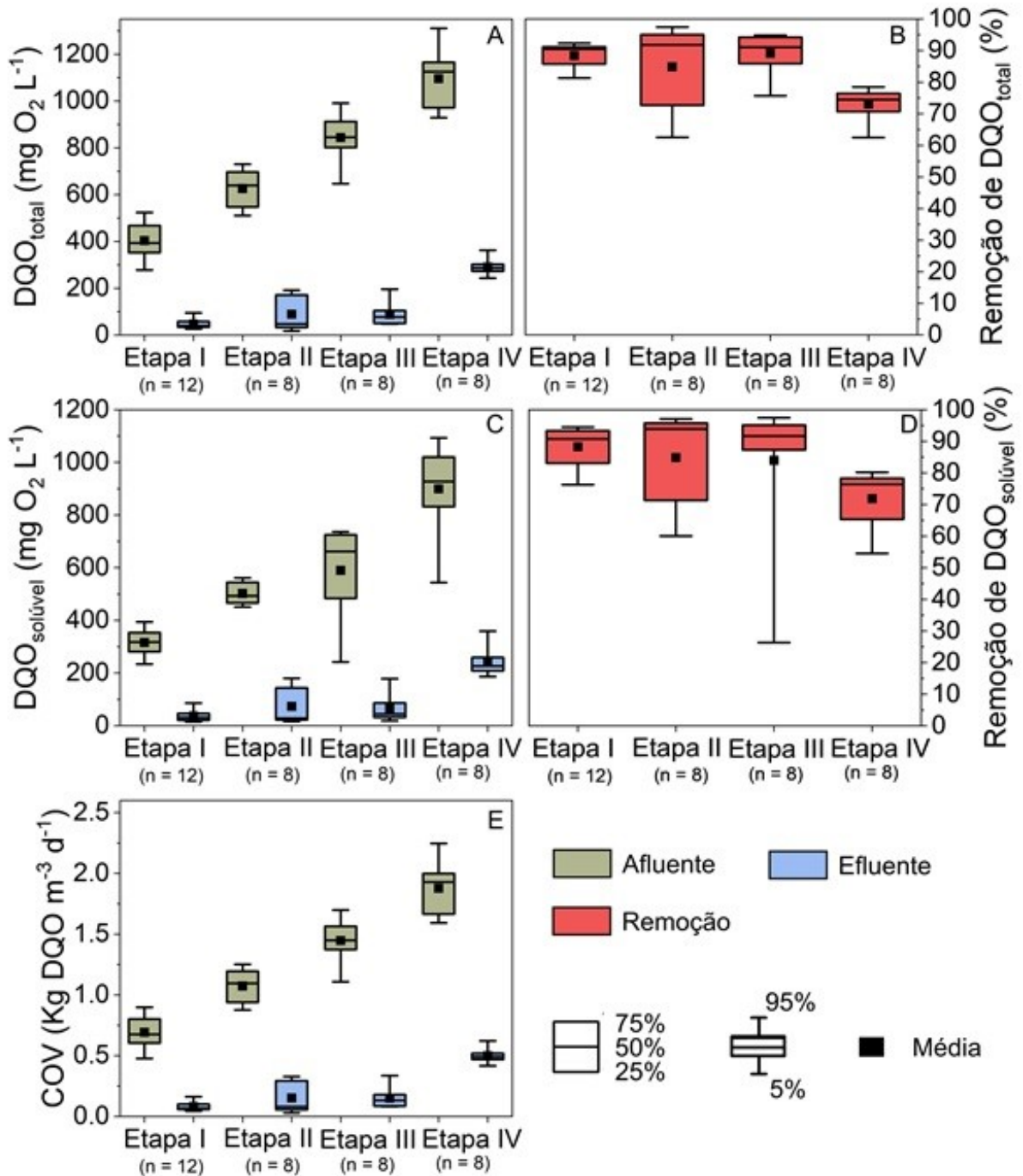
Os resultados do monitoramento dos parâmetros DQO_{total} e DQO_{solúvel} e COV podem ser observados na Figura 7.

Durante a Etapa I o valor médio de DQO_{total} para as amostras do afluente foi de 404 (73) mg O₂ L⁻¹, com valores mínimos e máximos de 278 e 524 mg O₂ L⁻¹, respectivamente, resultando em um coeficiente de variação (CV) de 18%. Para as amostras efluente, a DQO_{total} média foi de 47 (20) mg O₂ L⁻¹, com valores variando entre 26 e 95 mg O₂ L⁻¹ (CV 42%). Foi possível constatar diferença significativa entre os valores do afluente e do efluente ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0100$). Desta forma, obteve-se eficiência de remoção média de 88 (4) %, com valores mínimo e máximo de 81% e 92%, respectivamente.

Durante esta etapa, o reator tipo UASB foi operado com COV (Figura 7E) média de 0,69 (0,13) kg DQO m⁻³ d⁻¹, sendo que o tratamento resultou em COV efluente de 0,08 (0,03) kg DQO m⁻³ d⁻¹. Para o substrato sintético, o parâmetro de DBO_{5,20} foi obtido através de uma coleta apenas, devido a sua complexidade e tempo

de análise, com propósito de classificar a relação da concentração de matéria orgânica do esgoto sintético através da relação DBO/DQO. Tendo o resultado da DBO_{5,20}, afluente do reator tipo UASB retornado o valor de 210 mg O₂ L⁻¹.

Figura 7 - Monitoramento das 4 etapas de operação do reator tipo UASB. A, DQO_{total}; B, Remoção de DQO_{total}; C, DQO_{solúvel}, D, remoção de DQO_{solúvel}; E, COV



Fonte: Autoria Própria (2021)

O valor da relação DBO/DQO do esgoto sintético utilizado na adaptação do reator apresenta resultado de 0,57. Esgotos sanitários com relação DBO/DQO

superiores a 0,5 podem ser considerados de fácil degradação biológica (METCALF & EDDY, 2016). Com base no resultado, podemos afirmar se tratar de um esgoto de fácil degradação, uma vez que corroborando o resultado, a formulação do esgoto sintético foi concebida para reproduzir essa característica do efluente doméstico. Além disso, de acordo com a classificação de esgotos proposta por Metcalf & Eddy (2016), o presente substrato sintético pode ser classificado como intermediário entre fraco e médio.

Ainda para Etapa I, o valor médio observado de $DQO_{solúvel}$ (Figura 7C) para amostras do afluente foi de 316 (49) $mg\ O_2\ L^{-1}$, com valores entre 234 e 394 $mg\ O_2\ L^{-1}$ (CV 15%). Em relação às amostras do efluente, o valor médio foi de 37 (21) $mg\ O_2\ L^{-1}$, com valores mínimo e máximo de 15 e 86 $mg\ O_2\ L^{-1}$ (CV 58%). Quando comparadas as amostras do afluente e efluente, foi observada diferença significativa ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0149$) entre os valores deste parâmetro. Portanto, o tratamento resultou em remoção média de 88 (7) %.

Gonzalez-Gil *et al.* (2018) observaram em escala laboratorial que reatores do tipo UASB operados em temperaturas de 37 °C, TDH de 10 h, e COV média de 1,31 $kg\ DQO\ m^{-3}d^{-1}$ obtiveram eficiência média de remoção da DQO_{total} de 76,1%. Além disso, embora os resultados de remoção de DQO sejam superiores aos valores reportados em ETEs em ampla escala tratando efluente sanitário (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2008), Rodrigues-Silva (2020) obteve eficiências de remoção de DQO_{total} e $DQO_{solúvel}$ semelhantes ao deste trabalho ao se avaliar a remoção de micropoluentes em reator tipo UASB operado com a mesma matriz sintética.

Com os resultados observados entendeu-se que o reator entrou em estado de equilíbrio dinâmico aparente e apresentava-se apto a prosseguir com os experimentos, partindo agora para uma alimentação fracionada de efluente sintético e efluente hospitalar coletado em um hospital de grande porte. Portanto, dando sequência a adaptação da biomassa, após verificar que os resultados estavam estáveis, a Etapa II foi iniciada, sendo que o reator tipo UASB foi alimentado com substrato sintético e efluente hospitalar na proporção de 50:50 (v/v). Conforme ocorrido anteriormente, outras 8 campanhas de análises no afluente e efluente do reator foram realizadas. Nessa fase foi observado que o efluente estava degradando-se ainda no reservatório do sistema, tendo seu pH se tornado mais ácido. Para evitar esse problema, a alimentação do reator passou a ser preparada a cada dois dias,

evitando uma permanência prolongada no tambor e evitando sua degradação espontânea.

A Etapa II resultou em DQO_{total} (Figura 7A) média afluyente de 626 (84) $mg\ O_2\ L^{-1}$, com valores entre 511 e 730 $mg\ O_2\ L^{-1}$ (CV 13%). As amostras do efluente resultaram em DQO_{total} média de 89 (75) $mg\ O_2\ L^{-1}$, com mínimo e máximo de 17 e 191 $mg\ O_2\ L^{-1}$, respectivamente, com CV de 85%. Mesmo tendo sido observada essa variação nos valores de DQO_{total} efluente, estatisticamente foi constatada diferença significativa ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0062$) entre os grupos afluyente e efluente. A eficiência média de remoção (Figura 8B) deste parâmetro foi de 85 (14) %, variando entre 62% e 97% (CV 16%). Deste modo, a operação desta etapa foi realizada com COV (Figura 7E) média afluyente de 1,07 (014) $kg\ DQO\ m^{-3}\ d^{-1}$, enquanto que a COV efluente média foi de 0,15 (0,13) $kg\ DQO\ m^{-3}\ d^{-1}$.

Em relação à $DQO_{solúvel}$ (Figura 7C), o valor médio do afluyente foi de 502 (44) $mg\ O_2\ L^{-1}$, variando entre 451 e 560 $mg\ O_2\ L^{-1}$ (CV 9%). Para o efluente, foi atingido valor médio de 73 (71) $mg\ O_2\ L^{-1}$, sendo o mínimo e máximo de 16 e 180 $mg\ O_2\ L^{-1}$, respectivamente, valores significativamente diferentes ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0036$). Com isso, a eficiência de remoção média obtida foi de 85 (15) %, com valores entre 60% e 97% (CV 18%).

Em ambos os casos, DQO_{total} e $DQO_{solúvel}$, a eficiência apresentada pelo reator foi superior à quando alimentado somente com efluente sintético. Salienta-se que os valores de DQO_{total} afluyente estavam próximos aos valores obtidos no efluente sintético. Neste sentido, o teste estatístico não paramétrico de Dunn para múltiplas comparações ($\alpha = 0,05$) retornou em valores de p superiores a 0,05, indicando não haver diferença significativa entre as amostras do efluente das Etapas I e II.

Tratando-se da Fase III, os resultados apresentaram DQO_{total} (Figura 7A) média do afluyente 844 (102) $mg\ O_2\ L^{-1}$, com mínima de 647 $mg\ O_2\ L^{-1}$ e máxima de 991 $mg\ O_2\ L^{-1}$ (CV 12%). A DQO_{total} efluente obteve valor médio de 88 (50) $mg\ O_2\ L^{-1}$, mínima de 47 $mg\ O_2\ L^{-1}$ e máxima de 196 $mg\ O_2\ L^{-1}$, obtendo-se CV de 57%. Desta maneira, os valores do afluyente e efluente apresentaram diferença significativa ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0026$), atingindo-se eficiência de remoção de DQO_{total} de 89 (7) %, com valores mínimo e máximo de 76% e 95%, respectivamente (CV 7%).

A COV (Figura 7E) média afluyente ao sistema foi de 1,45 (0,18) $kg\ DQO\ m^{-3}\ d^{-1}$, variando entre 1,1 e 1,7 $kg\ DQO\ m^{-3}\ d^{-1}$ (CV 12%). O tratamento no reator tipo UASB resultou em COV efluente média de 0,15 (0,09) kg

DQO $\text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$, com valores mínimo e máximo de 0,08 e 0,34 kg DQO $\text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$, com CV de 57%.

A análise da DQO_{solúvel} (Figura 7C) afluyente obteve os seguintes resultados médios: 590 (182) mg O₂ L⁻¹, com mínima de 242 mg O₂ L⁻¹ e máxima de 737 mg O₂ L⁻¹ (CV 12%), enquanto o efluente obteve valor médio de 65 (53) mg O₂ L⁻¹, mínima de 19 mg O₂ L⁻¹ e máxima de 178 mg O₂ L⁻¹, resultando em CV de 81%. Mesmo assim, os valores de tendência central do afluyente e efluente apresentaram diferença significativa ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0030$). Desta maneira, foi obtida eficiência de remoção média de DQO_{solúvel} (Figura 7D) de 84 (23) %, com valores variando entre 26% e 97% (CV 28%).

A Etapa IV de operação do reator tipo UASB foi realizada com a alimentação sendo exclusivamente realizada com efluente hospitalar. Tendo em vista o ocorrido na fase 3, onde o efluente passou a ser disponibilizado a cada dois dias, na Fase IV a alimentação do reator foi realizada em quantidade para consumo diário, evitando a degradação no reservatório de alimentação e uma possível acidificação do pH efluente ao reator. A nova rotina surtiu efeito e o pH se estabilizou.

Para a Etapa IV de operação, os valores de DQO_{total} (Figura 7A) média do afluyente foi de 1095 (129) mg O₂ L⁻¹, com mínima de 929 mg O₂ L⁻¹ e máxima de 1311 mg O₂ L⁻¹, apresentando CV de 12%. A DQO_{total} efluente obteve valor médio de 291 mg O₂ L⁻¹, mínima de 243 mg O₂ L⁻¹ e máxima de 363 mg O₂ L⁻¹ (CV 12%), tendo sido verificada diferença significativa entre as amostras do afluyente e efluente com valor de $p = 0,0274$. A eficiência média de remoção de DQO_{total} (Figura 7B) foi de 73 (5) %, com valores variando entre 62% e 78% (CV 7%).

Durante esta etapa de operação com efluente estritamente hospitalar a COV (Figura 8E) média afluyente foi 1,88 (0,22) kg DQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, com mínima de 1,6 kg DQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ e máxima de 2,2 kg DQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$. O tratamento desta matriz complexa no reator tipo UASB resultou em COV efluente média de 0,50 (0,06) kg DQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, com valores mínimo e máximo de 0,42 e 0,62 kg DQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, respectivamente.

A análise da DQO_{solúvel} afluyente obteve os seguintes resultados médios: 894 (173) mg O₂ L⁻¹, com mínima de 543 mg O₂ L⁻¹ e máxima de 1093 mg O₂ L⁻¹, com CV de 19%, enquanto o efluente obteve valor médio de 242 (54) mg O₂ L⁻¹, mínima de 186 mg O₂ L⁻¹ e máxima de 359 mg O₂ L⁻¹ (CV 22%). O teste estatístico demonstrou que os conjuntos de amostras eram significativamente ($\alpha = 0,05$) diferentes entre si, com valor de $p = 0,0451$. Esta etapa de operação resultou em eficiência média de

remoção de $DQO_{\text{solúvel}}$ (Figura 7D) de 72 (10) %, sendo os valores mínimo e máximo de 54% e 80%, respectivamente (CV 14%).

Ao se realizar a comparação estatística através do teste não paramétrico para múltiplas amostras independentes Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$), foi verificado que não há diferença estatística entre os níveis de remoção da matéria orgânica carbonada em termos de DQO_{total} e $DQO_{\text{solúvel}}$ entre nenhuma das etapas de operação do reator tipo UASB, retornando-se o valor de $p = 0,1547$.

Os resultados obtidos neste estudo, operando-se com matriz de efluente hospitalar, foram superiores aos resultados observados por Campos *et al.* (2004), onde a remoção de DQO atingiu eficiência de aproximadamente 35% no tratamento de efluente de uma empresa de laticínios. Resultados próximos foram apresentados em um reator do tipo UASB tratando efluente de suinocultura, atingindo eficiência de aproximadamente 90% (RODRIGUES *et al.*, 2010). O mesmo pôde ser verificado no estudo de Fountoulakis *et al.* (2016), ao qual os autores reportaram eficiência de remoção de DQO de 87%.

O reator em estudo atingiu na Etapa IV eficiência média de remoção de DQO de 73%, que vai de encontro a estudos realizados por Oliveira e Von Sperling (2008) que, durante avaliação de 153 ETEs tratando efluente sanitário encontrou remoção média de DQO de 59% por reatores tipo UASB. Além disso, Sharma e Kazmi (2016) obtiveram eficiência média de remoção de DQO de 71%, abaixo da melhor média do reator desse estudo, mas ainda dentro do esperado para tratamentos anaeróbios.

Um biorreator de leito fixo, em escala de bancada, foi utilizado para tratamento experimental em efluente hospitalar (FARROKHI *et al.*, 2016). O processo conseguiu atingir remoções de DQO na faixa entre 87% e 97%, valores também acima do esperado para esse tipo de tratamento. Valores superiores aos encontrados na literatura podem ser possíveis devido às variações serem mais controladas que em ambiente aberto. A oferta de um efluente mais equilibrado, homogêneo e com temperatura constante, também são fatores que contribuem para um melhor desempenho da biomassa.

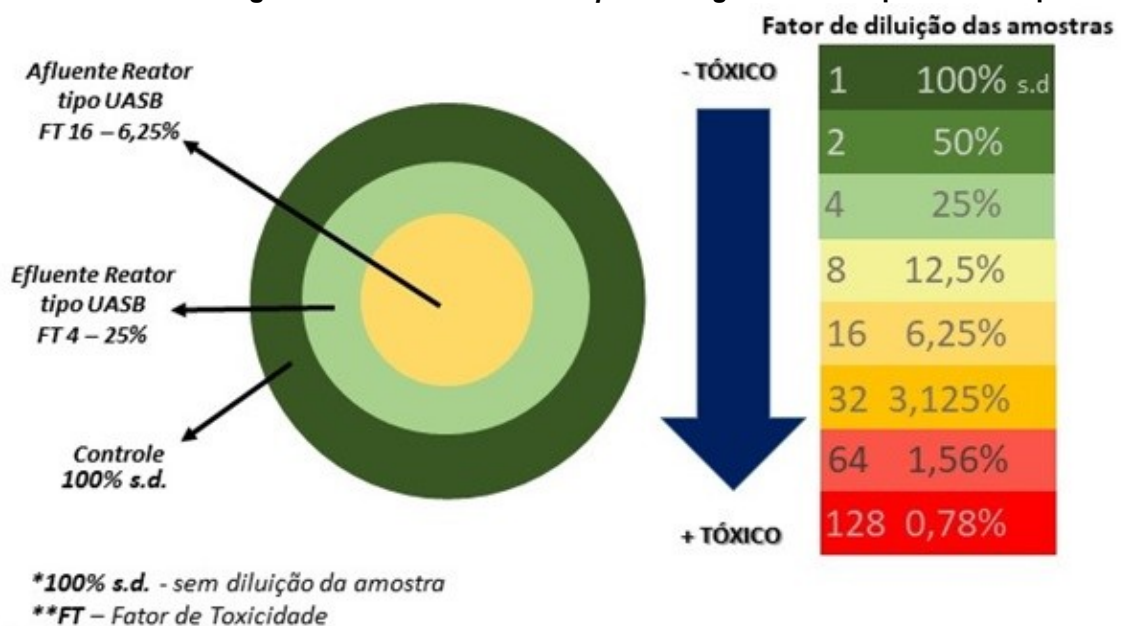
5.1.3 Ensaios de ecotoxicidade do efluente hospitalar

Os resultados da amostra afluente ao reator durante a Etapa IV de operação, ou seja, efluente hospitalar bruto, apresentaram toxicidade existente no esgoto gerado no estabelecimento de apoio à saúde, podendo o fato estar relacionado com a especificidade dos tratamentos e/ou a gravidade dos pacientes encontrados convalescentes nesta instituição. Os resíduos de análises laboratoriais e produtos de limpeza também podem ser contribuintes tóxicos dessas matrizes de estudo (KUMARI; MAURYA; TIWARI, 2020). Deste modo, a análise das respostas ecotoxicológicas antes e após o tratamento biológico deste estudo é de vital importância para verificar, além dos efeitos tóxicos desta matriz, a capacidade de amortecimento do nível de toxicidade no tratamento biológico (WANG; WANG, 2020).

5.1.3.1 Teste agudo com *Daphnia magna* com as amostras do reator tipo UASB

Os resultados de toxicidade aguda com indivíduos *Daphnia magna* antes e após o tratamento biológico no reator tipo UASB (Etapa IV) podem ser verificados na Figura 8.

Figura 8 - Toxicidade aguda com indivíduos de *Daphnia magna* antes e após reator tipo UASB



Fonte: Aatoria Própria (2021)

O teste agudo com *D. magna* para amostra do efluente hospitalar bruto (afluente ao reator tipo UASB) resultou em um elevado grau de toxicidade com fator de toxicidade (FT), ou seja, foi necessário diluir o efluente 16 vezes (meio de cultivo : efluente 93,75:6,25; v/v) para que não fosse observado efeito de imobilidade nos organismos teste em mais que 10%, que é o limite apresentado pela NBR n. 12.713 (ABNT, 2016a).

Rodrigues-Silva (2020) demonstrou que o efluente sintético (DQO_{total} média 697(196) mg O₂ L⁻¹) com composição análoga ao utilizado neste estudo, ou seja, preparado a partir dos mesmos reagentes listados no item 4.2 (Tabela 1) resultou em FT 8 (meio de cultivo:efluente 87,5:12,5; v/v) aos organismos *D. magna*, valor inferior ao observado neste estudo.

Em relação aos efluentes hospitalares, a avaliação de risco ecotoxicológico de efluentes hospitalares da França durante 2 anos demonstrou elevado potencial tóxico deste tipo de efluente aos organismos *D. magna*, tendo sido observado toxicidade de até 71 unidades de toxicidade (UT), com valor médio de 58 (9) UT, sendo que o limite máximo da legislação francesa é 2 UT para *D. magna* (EMMANUEL *et al.*, 2005). Ademais, os autores argumentaram que, a depender da carga afluente à ETEs municipais para co-tratamento com esgoto sanitário, há possibilidade de efeitos adversos na comunidade microbológica atuante nos processos de tratamento de efluentes.

Após o tratamento biológico do efluente hospitalar (Etapa IV), foi possível verificar redução de toxicidade aos organismos teste, tendo sido observado FT 4 (meio de cultivo:efluente 75:25; v/v). Desta maneira, nota-se que mesmo tratando uma amostra tóxica à *D. magna*, o reator tipo UASB apresentou níveis satisfatórios de remoção do teor de matéria orgânica em termos de DQO e foi capaz de reduzir a toxicidade aos organismos *D. magna*.

O mesmo estudo de Rodrigues-Silva (2020) relatou que após o tratamento anaeróbio em reator tipo UASB com substrato sintético a toxicidade foi totalmente removida (FT 1, ou seja, não houve imobilização dos organismos em mais que 10% dos indivíduos nas amostras sem diluição). Estes resultados podem estar atrelados ao fato de a matriz sintética apresentar menor complexidade quando comparada à matriz de efluente hospitalar. Em relação ao tratamento de esgoto sanitário, Freitas *et al.* (2017) relatou imobilização de 20% dos organismos *D. magna* submetidos à amostra de efluente secundário após tratamento por lodos ativados convencional de

uma ETE localizada em Almeria, na Espanha. Embora amostras do afluente a 3 ETEs operadas por lodos ativados em Toscana na Itália tenham apresentado 100% de imobilização dos organismos de *D. magna*, após o tratamento biológico não foram verificadas imobilizações desses organismos (PALLI *et al.*, 2019). Neste sentido, pode-se verificar que o tratamento biológico de matrizes menos complexas (efluente sintético e esgoto sanitário), em comparação aos efluentes hospitalares, são capazes de remover mais consideravelmente a toxicidade aos organismos de *D. magna*.

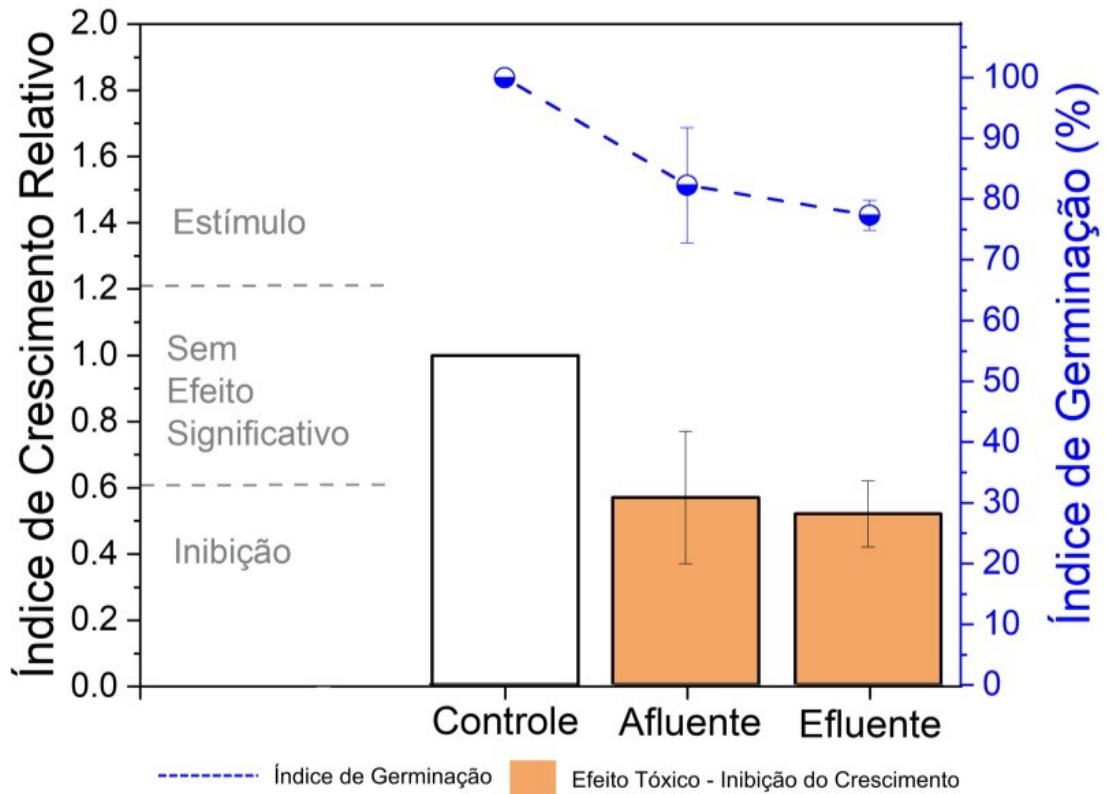
De todo modo, embora tenha sido observado redução da toxicidade após o tratamento no reator tipo UASB, deve-se levar em consideração que o efluente tratado biologicamente ainda é tóxico a estes organismos teste e pode acarretar em desequilíbrio ecotoxicológicos. Ademais, de acordo com a Resolução n. 81/2010 do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Paraná (CEMA, 2010), o limite máximo para lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores é FT 2, valor inferior ao alcançado no tratamento biológico do efluente hospitalar.

5.1.3.2 Ensaio de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* com as amostras do reator tipo UASB

Segundo Wang e Wang (2021), é importante que a avaliação ecotoxicológica seja realizado com pelo menos 2 organismos teste de diferentes níveis tróficos, sobretudo em matrizes complexas como efluentes, a fim de obter uma resposta mais fidedigna do possível efeito tóxico que a solução-teste terá nos compartimentos ambientais. Deste modo, os resultados do bioensaio com sementes de *Lactuca sativa* (fitotoxicidade aguda) submetidas ao efluente hospitalar antes e após o tratamento biológico em reator tipo UASB (Etapa IV) podem ser observados na Figura 9.

Embora a espécie de *L. sativa* não seja autóctone ao ambiente aquático, este organismo pode ser utilizado como indicador de fitotoxicidade (produtor primário) para os efluentes, pois sua resposta toxicológica é análoga à vegetação das margens dos corpos hídricos lênticos e lóticos (SOBRERO; RONCO, 2009). Portanto, a avaliação fitotoxicológica através das sementes de *L. sativa* torna-se uma ferramenta vital para determinar os possíveis efeitos tóxicos nos compartimentos ambientais.

Figura 9 - Fitotoxicidade aguda com sementes de *Lactuca sativa* antes e após reator tipo UASB



Fonte: Autoria Própria (2021)

Foi possível constatar que ambas as amostras do esgoto hospitalar antes e após o tratamento biológico em reator tipo UASB não germinaram 100% das sementes. O efluente hospitalar bruto (afluente) apresentou média de germinação de 82 (9) % e após o tratamento a média de germinação dos indivíduos foi de 77 (2) %. Ambas as amostras apresentaram diferença significativa ($\alpha = 0,05$; $p > 0,05$) no crescimento das radículas em comparação ao controle negativo. De acordo com a classificação de Young *et al.* (2012), o índice de crescimento relativo (ICR) resultam em efeito tóxico de inibição de crescimento das radículas das sementes de *L. sativa*, tendo sido registrado para o afluente e efluente ICR médio de 0,56 (0,2) e 0,51 (0,1), respectivamente.

O tratamento de micropoluentes fortificados em efluente sintético em reator tipo UASB conduzido por Rodrigues-Silva (2020), também resultou em efeito tóxico significativo quando comparado ao controle do bioensaio. Porém, o autor relatou que as amostras afluente e efluente apresentaram ICR de 1,3 e 1,5, respectivamente, indicando estímulo de crescimento das radículas das sementes. O mesmo comportamento foi observado em amostras de efluente sanitário secundário de ETE operada por sistema de lodos ativados (FREITAS *et al.*, 2017). Embora o estímulo de

crescimento possa parecer ser positivo, a literatura aponta que deve-se considerar como efeito tóxico, pois a amostra foi capaz de alterar os processos fisiológicos das sementes (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017).

Por outro lado, em relação ao efluente hospitalar, Chow, Lee e Foo (2021) avaliaram a fitotoxicidade deste tipo de efluente com sementes de *Ipomoea aquatica* (espinafre aquático) em diversas diluições do efluente. De maneira geral, os autores observaram que o efluente não causou efeito adverso na germinação das sementes, porém, à medida que se aumentou a concentração do efluente nos bioensaios foi constatada distorções no crescimento das radículas das sementes, tendo sido verificado menor crescimento quando comparado ao controle, similar ao encontrado na presente pesquisa.

Este resultado pode ser atribuído, principalmente, ao efeito inibidor no transporte dos nutrientes essenciais necessários ao desenvolvimento da planta, impulsionado pela presença de diferentes compostos na matriz de efluentes hospitalares (EGBUIKWEM; MIERZWA; SAROJ, 2020). Desta forma, nota-se que a complexidade da matriz, mesmo após o tratamento biológico, levou à deficiência e desequilíbrio de nutrientes, com fraco crescimento e desenvolvimento vegetativo.

Tendo em vista os resultados de toxicidade aguda em dois níveis tróficos distintos, microcrustáceos *Daphnia magna* (consumidores) e sementes de *Lactuca sativa* (produtores), observa-se que há necessidade de pós-tratamento do efluente hospitalar para diminuição da toxicidade e, além disso, remoção da carga orgânica residual.

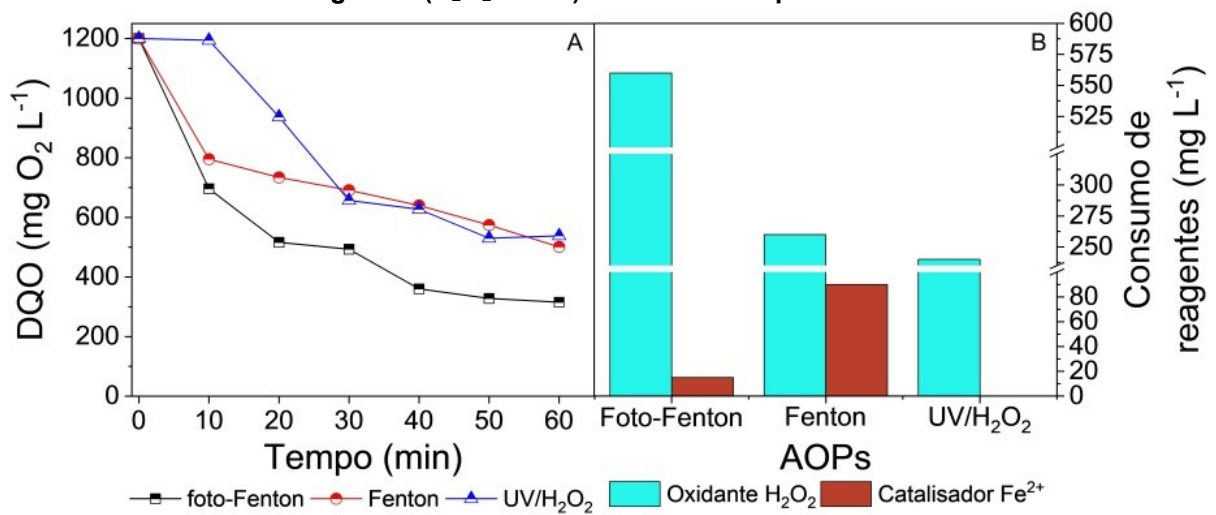
5.2 Tratamentos oxidativos avançados dos efluentes

5.2.1 Degradação do efluente hospitalar – Testes preliminares

Visando verificar a eficiência dos AOPs aplicados no efluente hospitalar utilizado na alimentação da Etapa IV do reator do tipo UASB, 3 processos foram selecionados para a realização de ensaios preliminares: Fenton, foto-Fenton e fotoperoxidação (UV/H₂O₂). Para os experimentos baseados nos reagentes de Fenton, o pH inicial foi ajustado para 2,8, enquanto que o processo UV/H₂O₂ foi

conduzido em pH natural do efluente (6,8). Os experimentos de degradação via AOPs foram realizados no efluente hospitalar bruto a fim de determinar a capacidade de remoção de matéria orgânica em termos de DQO e a quantidade do oxidante H_2O_2 utilizada no período de 60 minutos. Os resultados obtidos podem ser verificados na Figura 10.

Figura 10 - Aplicação de processos avançados de oxidação em efluente hospitalar bruto. A, decaimento da matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio; B, consumo de reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}) no final dos experimentos



Fonte: Autoria Própria (2021)

Foi possível notar que os processos Fenton e a fotoperoxidação após 30 min de reação apresentaram o mesmo perfil de degradação da matéria orgânica em termos de DQO, sendo que neste tempo a DQO foi de 691 mg O₂ L⁻¹ para o processo Fenton e 657 mg O₂ L⁻¹ para a fotoperoxidação (Figura 10A). O valor de DQO após 60 min de reação para os processos Fenton e UV/H₂O₂ foram de 501 e 538 mg O₂ L⁻¹, respectivamente. Além disso, ambos os processos resultaram em consumo total do oxidante H_2O_2 similares em 60 min de reação, sendo 260 mg L⁻¹ para o processo Fenton e 240 mg L⁻¹ para fotoperoxidação (Figura 10B).

Ressalta-se que na fotoperoxidação não há utilização de íon ferroso, enquanto que as reações baseadas no processo Fenton o Fe^{2+} é utilizado como catalisador. No processo Fenton aplicado ao esgoto hospitalar bruto foi utilizado 15 mg L⁻¹ de Fe^{2+} (concentração inicial) até o fim da reação (60 min).

A teoria clássica do processo foto-Fenton de regeneração dos íons de ferro, ciclagem do Fe^{3+} produzido na reação Fenton para Fe^{2+} induzido pela fonte de radiação (o que produz o dobro de HO^\bullet no meio reacional) pôde ser constatada

(PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Pois, não foi necessário adicionar mais quantidade de Fe^{2+} além da concentração inicial (15 mg L^{-1}). Desta forma, caso a injeção de H_2O_2 não fosse fracionada, a disponibilidade de Fe^{2+} não seria suficiente, necessitando de uma maior dosagem ser ministrada antes de iniciar o processo. Por outro lado, o consumo de H_2O_2 (560 mg L^{-1}) foi 215% maior no processo fotoinduzido (Figura 10B), tendo sido obtido valor de DQO final de $315 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (Figura 10A).

Após os 60 min de reação, a eficiência de remoção de DQO para fotoperoxidação foi de 55%, para o processo Fenton foi 58% e para o foto-Fenton foi 74%. Embora a melhor remoção tenha sido alcançada pelo processo foto-Fenton, verificou-se certa similaridade no perfil de decaimento de DQO de todos os AOPs avaliados. Além disso, o teste não paramétrico de comparação de múltiplos grupos independentes Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$) retornou valor de p 0,1297 indicando não haver diferença significativa na remoção de DQO entre os 3 processos avaliados.

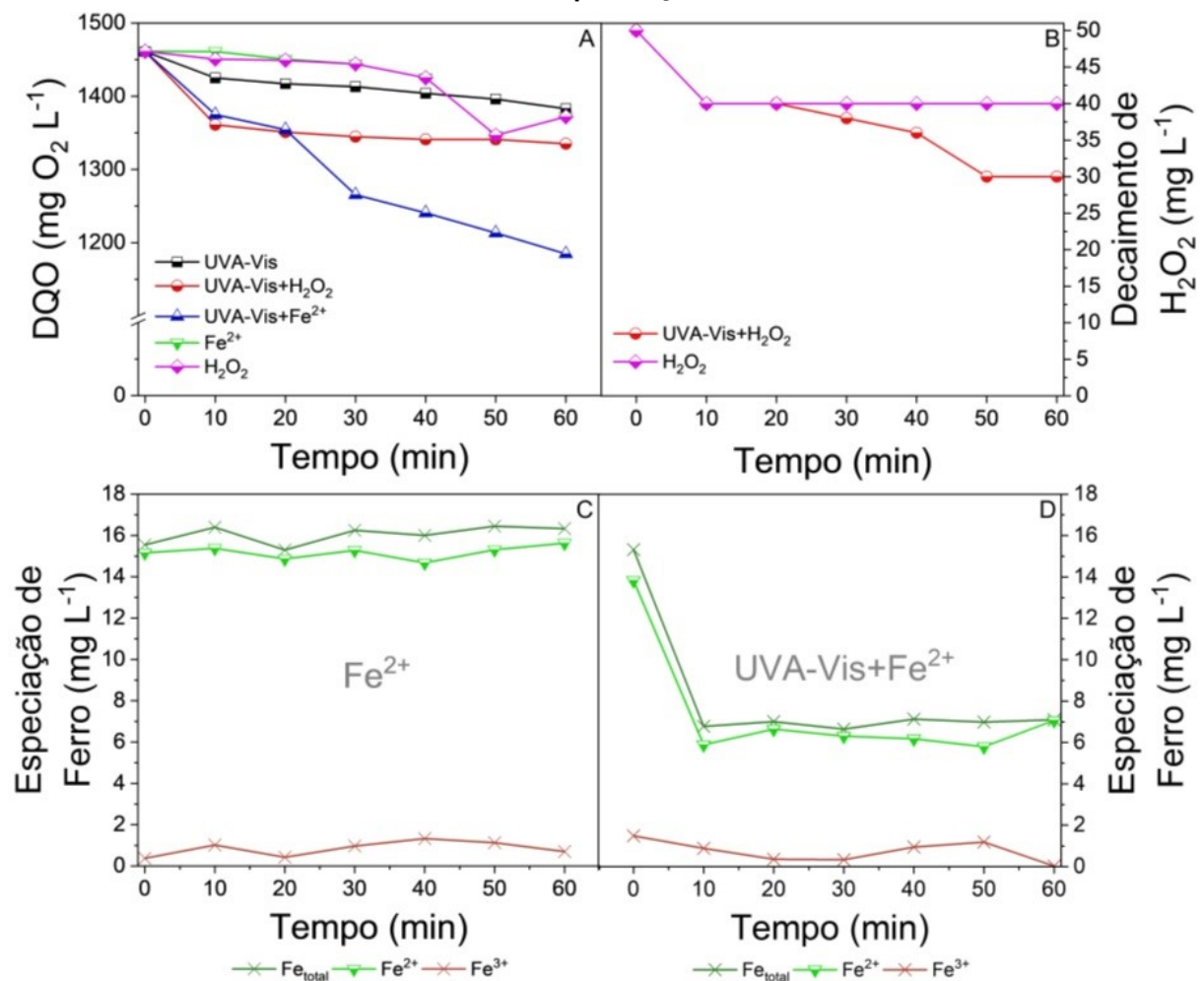
Machado e Yokoyama (2020) demonstraram em seu experimento que a reação de Fenton (pH 2; adição única dos reagentes de Fenton; 120 minutos) foi mais eficiente para remoção de DQO nesse tipo de efluente, obtendo 73% de remoção de DQO, nas condições de concentração molar de H_2O_2 :DQO 3:1 e utilização do catalisador Fe^{2+} na razão mássica de 5:1 (Fe^{2+} : H_2O_2), muito superior ao utilizado neste experimento.

Desta maneira, ao invés de indicar o processo Fenton como melhor estratégia, em decorrência da menor complexidade operacional e por não necessitar de uma fonte de irradiação, deve-se levar em consideração que o maior consumo de ferro durante a reação leva à geração de maiores volumes de lodo, o que demanda por tratamento e destinação. Sendo assim, a sequência dos experimentos teve por objetivo avaliar mais rigorosamente os AOPs para tratamento desta matriz, principalmente, o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A exemplo disto, Borba *et al.* (2014) trataram um efluente de curtume, com elevada DQO através do AOP foto-Fenton, reduzindo a DQO em valores próximos a 100%.

5.2.2 Processos avançados de oxidação aplicados no efluente hospitalar bruto

Antes de realizar o pós-tratamento do efluente hospitalar após reator tipo UASB os mesmos processos e controles foram realizados no efluente hospitalar bruto, a fim de verificar o efeito de matriz e também o possível incremento com o tratamento biológico prévio aos AOPs. Deste modo, os resultados obtidos do monitoramento de DQO dos ensaios controle Fotólise por radiação UVA-Vis (UVA-Vis); Fotoperoxidação com radiação UVA-Vis (UVA-Vis + H₂O₂); irradiação UVA-Vis com íon ferroso (UVA-Vis + Fe²⁺); somente o íon de ferro (Fe²⁺); e somente o oxidante (H₂O₂), podem ser observados Figura 11.

Figura 11 - Monitoramento dos ensaios controle de degradação. A, demanda química de oxigênio; B, decaimento do H₂O₂; C, especiação dos íons de ferro para o controle realizado apenas com Fe²⁺; D, especiação dos íons de ferro com o controle realizado com irradiação UVA-Vis na presença de Fe²⁺



Fonte: Autoria Própria (2021)

A matéria orgânica inicial em termos de DQO do efluente hospitalar bruto foi de 1461 mg O₂ L⁻¹. Os experimentos controles realizados demonstram o mesmo perfil de decaimento da DQO (Figura 11A). Para a fotólise UVA-Vis após 60 min observou-se valor de DQO de 1383 mg O₂ L⁻¹, valor similar aos experimentos com UVA-Vis+H₂O₂, apenas Fe²⁺ e apenas o oxidante H₂O₂, tendo sido verificada DQO de 1335, 1372 e 1372 mg O₂ L⁻¹, respectivamente. Apenas o experimento realizado com a fotólise UVA-Vis na presença de Fe²⁺ apresentou discreta remoção de DQO, diminuindo o valor para 1185 (19%). O teste estatístico Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$) indicou que em todos os casos mencionados não houve diferença significativa para remoção de DQO.

Além disso, foi possível verificar que o teste realizado apenas com o oxidante (remoção de 6% de DQO) consumiu 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ (20%) nos primeiros 10 min de reação estabilizando-se ao longo dos 60 min avaliados (Figura 11B). Por outro lado, a fotoperoxidação induzida com radiação UVA-Vis demonstrou consumo de H₂O₂ de 40%, resultando em H₂O₂ residual de 30 mg L⁻¹.

Em relação à especiação dos íons de ferro durante os experimentos controle, foi verificado que no teste conduzido apenas na presença do ferro o Fe²⁺ permaneceu constante durante todo período avaliado (Figura 11C). Em contraste, o teste realizado com radiação UVA-Vis resultou no decaimento de 44% do ferro total disponível para reação nos 10 min iniciais, de 15,3 para 6,8 mg L⁻¹, de todo modo, não foi observado a ciclagem dos íons de ferro (Figura 11D).

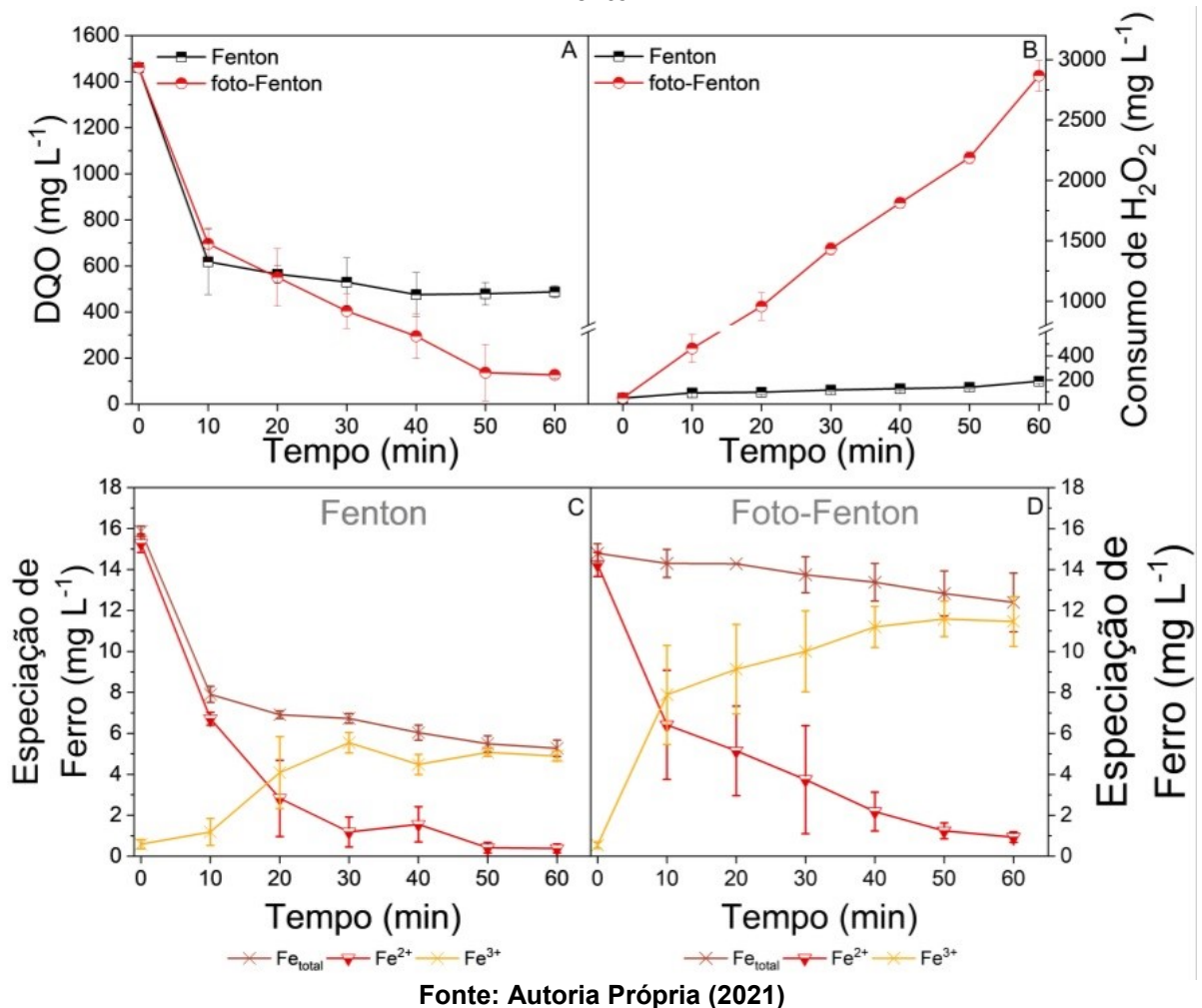
Estes resultados dos testes controle estão em consonância com os experimentos conduzidos por Starling *et al.* (2021), que também avaliaram a fotólise isolada, a coagulação propiciada pelo ferro e a presença do oxidante na aplicação de foto-Fenton solar (pH natural, irradiação artificial em câmara simuladora de radiação solar, 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 30 mg L⁻¹ de Fe²⁺) na matriz de efluente secundário de ETE operada por lodos ativados. De todo modo, esta avaliação é importante para que seja possível identificar e indicar que as eficiências de degradação do processo Fenton e foto-Fenton não estão relacionadas a estes fatores abordados (COSTA *et al.*, 2020).

Os resultados da aplicação do processo Fenton e foto-Fenton na matriz de esgoto hospitalar bruta podem ser observados na Figura 12.

O processo Fenton demonstrou precipitação do ferro total disponível para reação em 50% nos 10 minutos iniciais de reação, diminuindo a concentração de ferro total de 15,8 para 7,9 mg L⁻¹ (Figura 12C). Segundo Carra *et al.* (2014) isto pode estar

atrelado aos componentes da matriz de aplicação do processo, pois a matéria orgânica e inorgânica podem atuar como agentes precipitantes do ferro (LADO RIBEIRO *et al.*, 2019). No entanto, isto não foi observado para o processo foto-Fenton (Figura 12D), que apresentou o teor de ferro total quase constante durante toda reação.

Figura 12 - Aplicação do processo Fenton e foto-Fenton na matriz de esgoto hospitalar bruto. A, degradação de matéria orgânica em termos de DQO; B, consumo de H_2O_2 ; C, especiação dos íons de ferro no processo Fenton; D, especiação dos íons de ferro no processo foto-Fenton



Diferente do processo Fenton, ao qual se verifica que ao longo da reação está ocorrendo a transformação do íon ferroso para íon férrico (Figura 12C) na presença de H_2O_2 (Figura 12B), o intervalo de tempo de coleta das amostras para análise da especiação de ferro no processo foto-Fenton talvez não tenha sido suficiente para que fosse possível identificar a ciclagem entre Fe^{3+} a Fe^{2+} (induzido pela radiação). Por isso, é importante acompanhar também o consumo de H_2O_2

(Figura 12B) durante a reação, pois, este monitoramento pode indicar que, uma vez o oxidante sendo consumido, está ocorrendo as reações catalíticas do processo foto-Fenton.

Em relação ao consumo do oxidante, o processo Fenton consumiu em média 190 (17) mg L⁻¹ de H₂O₂ durante os 60 min de reação, enquanto o processo foto-Fenton demandou aproximadamente 15 vezes a quantidade de H₂O₂ durante a reação (2867 mg L⁻¹). De todo modo, para ambos os processos, os 10 min iniciais foram os mais representativos, sendo que no processo Fenton a DQO decresceu de 1461 mg O₂ L⁻¹ para 618 mg O₂ L⁻¹ (eficiência de 58%) ao passo que para o processo foto-Fenton o valor foi diminuído para 696 mg O₂ L⁻¹ (52%). Observou-se que a diferença entre estes processos na degradação de DQO está relacionado aos 30 min finais do tratamento. Pois, enquanto para o Fenton a DQO se estabilizou próximo à 470 mg O₂ L⁻¹, o processo fotoinduzido foi diminuindo gradativamente ao valor de 127 mg O₂ L⁻¹ (Figura 12A). O teste estatístico não paramétrico Mann-Whitney para comparação de duas amostras independentes demonstrou que os valores de DQO resultantes dos processos Fenton e foto-Fenton possuem diferença significativa ($\alpha = 0,05$) retornando valor de p 0,0248.

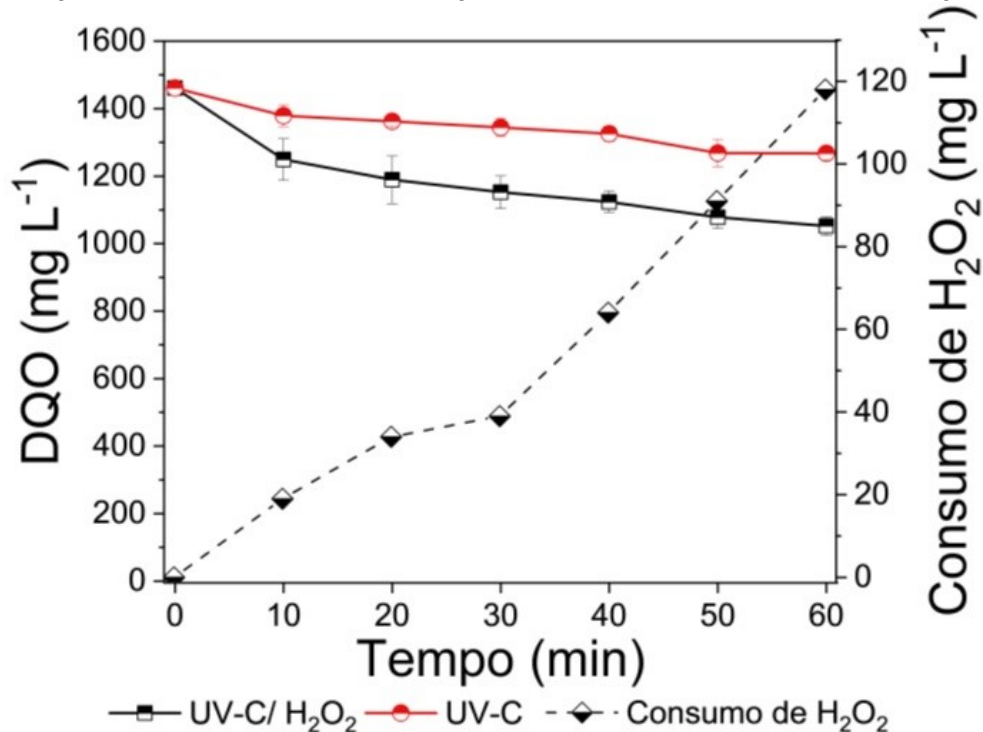
Segura *et al.* (2021) conduziram um estudo comparativo entre oxidação a ar úmido, Fenton e foto-Fenton para tratamento *on site* de um efluente hospitalar (DQO média de 650 (88) mg O₂ L⁻¹). Os autores verificaram o processo Fenton (pH 3,0; 25 mg Fe²⁺ L⁻¹; 2,125 g H₂O₂ g⁻¹ DQO, 240 min) foi o mais eficiente na remoção dos compostos alvo (compostos farmacêuticos ativos e matéria orgânica em termos de DQO e carbono orgânico total).

Cuervo Lumbaque *et al.* (2021) conduziram a reação foto-Fenton (pH próximo a neutralidade; agente quelante Fe³⁺-EDDS; 15,35 mg Fe_{total} L⁻¹; 230 mg H₂O₂ L⁻¹) também em efluente hospitalar bruto (DQO 246 mg O₂ L⁻¹) atingindo-se remoção de, pelo menos, 80% dos produtos farmacêuticos ativos em 30 minutos de reação. Porém, deve-se levar em consideração que a concentração de matéria orgânica em termos de DQO do efluente hospitalar do presente estudo é aproximadamente 6 vezes maior que a pesquisa de Cuervo Lumbaque e colaboradores (2021).

Outro AOP avaliado na degradação deste esgoto hospitalar bruto foi a fotoperoxidação UV-C/H₂O₂ e, por conseguinte, como medida de comparação a

fotólise UV-C. Os resultados obtidos do monitoramento da DQO estão demonstrados na Figura 13.

Figura 13 - Aplicação da fotólise UV-C e fotoperoxidação na matriz de efluente hospitalar bruto



Fonte: Autoria Própria (2021)

Foi possível observar que tanto a fotólise UV-C quanto a fotoperoxidação não resultaram em decaimento expressivo da matéria orgânica carbonada em termos de DQO. Após 60 min de tratamento a eficiência de remoção de DQO foi de 28% para fotólise UV-C (decaimento de 1461 para 1052 mg O₂ L⁻¹) e 13% para fotoperoxidação (valor final de DQO de 1268 mg O₂ L⁻¹), tendo sido consumido 118 mg H₂O₂ L⁻¹.

A fotoperoxidação é descrita na literatura como mais efetiva que a fotólise, pois, a partir da clivagem da molécula de H₂O₂ há liberação de HO• ao meio reacional, podendo degradar os compostos da matriz (BHARDWAJ *et al.*, 2021). A comparação não paramétrica por meio do teste Mann-Whitney ($\alpha = 0,05$) indicou diferença significativa entre os resultados obtidos para fotólise UV-C e a fotoperoxidação na degradação da matéria orgânica em termos de DQO ($p = 0,0001$). De todo modo, segundo Boczkaj e Fernandes (2017) e Tarr (2003), a similaridade no perfil de degradação pode estar atribuída a um excesso de oxidante no meio reacional, que pode reduzir a eficiência de degradação atuando como sequestrante do HO• ou gerando HO₂•, que tem menor potencial de redução ($E^0 = 1,42$ eV)

Jaén-Gil *et al.* (2021) avaliaram, entre outras coisas, a degradação de um efluente hospitalar (DQO 210 mg O₂ L⁻¹) por fotoperoxidação (lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio – 254 nm, 15 mg H₂O₂ L⁻¹) e, mesmo quando comparada com a alta eficiência obtida em água ultrapura, os autores demonstram a efetividade da fotoperoxidação na remoção de micro poluentes e matéria orgânica carbonada. Neste sentido, infere-se que a fotoperoxidação aplicada no presente estudo demanda otimização em termos da concentração do oxidante, mesmo tendo sido obtido melhores resultados que a fotólise UV-C.

De todo modo, antes de indicar o processo de tratamento mais adequado, deve-se verificar outras características da matriz de estudo, tal como as características físico-químicas e toxicológicas. Os resultados da caracterização físico-química antes e após o processo Fenton, foto-Fenton e os testes controle estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização físico-química antes e após os processos Fenton, foto-Fenton e experimentos controle

Variável	DBO₅ (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	COD (mg L⁻¹)	N-NH₄⁺ (mg L⁻¹)	N-NO₂⁻ (mg L⁻¹)	N-NO₃⁻ (mg L⁻¹)	P Total (mg L⁻¹)	PO₄³⁻ (mg L⁻¹)	Fenóis (mg L⁻¹)
Efluente Hospitalar Bruto	126	1461	191	18,0	0,1	0,5	47,8	6,6	6,8
UVA-Vis	104	1383	152	15,5	0,1	0,5	59,7	8,0	4,4
UVA-Vis + H ₂ O ₂	19	1441	174	19,4	0,1	0,5	53,3	7,5	7,9
UVA-Vis + Fe ²⁺	222	1241	151	19,2	0,2	0,7	3,2	0,1	25,0
Fe ²⁺	106	1250	155	18,3	0,2	0,6	1,1	0,2	12,2
H ₂ O ₂	85	1216	173	17,3	0,1	0,7	71,7	7,7	13,9
UVC-Vis	73	1052	114	16,1	0,1	0,7	55	6,8	9,5
Fenton	51	488	116	0	0,1	0,5	0,8	0,1	4,9
Foto-Fenton	109	127	64	0	0,1	0,7	1,0	0,4	2,9
UV-C/H₂O₂	95	1268	140	0,57	0,1	5,8	57,5	7,8	7,8

Fonte: Autoria Própria (2021)

A partir destes resultados apresentados foi possível notar que o experimento controle UVA-Vis+H₂O₂ foi capaz de degradar apenas a fração biodegradável deste efluente (DBO₅ e DQO 19 e 1441 mg O₂ L⁻¹). Nesta mesma perspectiva, o controle UVA-Vis+Fe²⁺ foi capaz de degradar da matéria orgânica carbonada recalcitrante e transformá-la em compostos lábeis, pois, verificou-se incremento da DBO₅ (de 126 para 222 mg O₂ L⁻¹) e diminuição da DQO (de 1461 para

1241 mg O₂ L⁻¹). Ademais, o processo foto-Fenton foi capaz de converter, praticamente, toda matéria orgânica carbonada em compostos biodegradáveis.

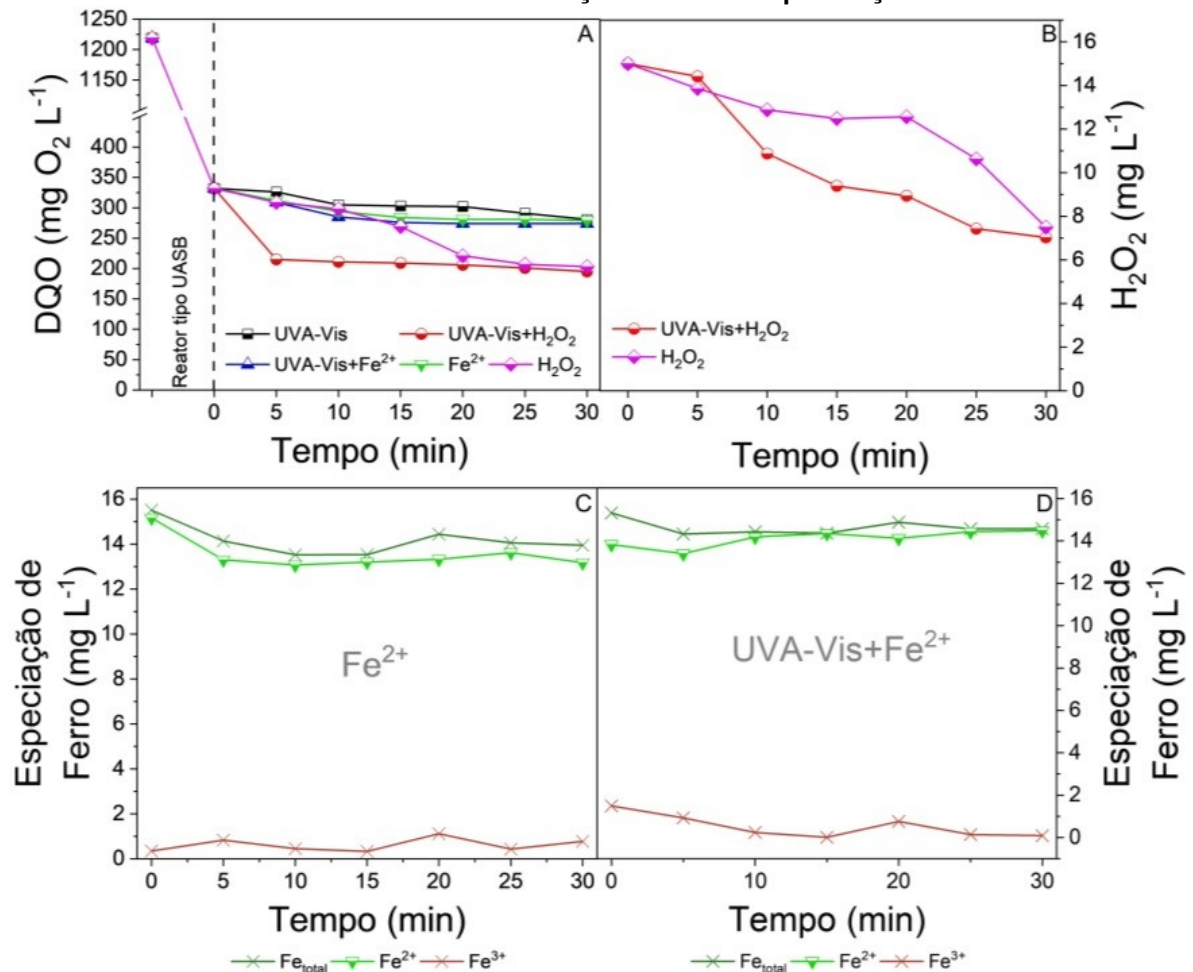
Outro aspecto que deve ser destacado é em relação à matéria orgânica nitrogenada. O efluente hospitalar bruto apresentou nitrogênio amoniacal de 18 mg N-NH₄⁺ L⁻¹. Ambos os processos Fenton e foto-Fenton foram capazes de reduzir esta concentração ao limite de quantificação do método utilizado. Além disso, também foi constatada a capacidade de remoção do fósforo total da amostra por ambos os AOPs com eficiência de aproximadamente 98%. O processo foto-Fenton foi mais eficiente na remoção dos compostos fenólicos totais comparados à reação Fenton. No entanto, deve-se levar em consideração dos resultados ecotoxicológicos, que serão abordados adiante.

5.2.3 Processos avançados de oxidação aplicados no pós-tratamento do reator UASB

Os resultados obtidos do monitoramento de DQO dos ensaios controle Fotólise por radiação UVA-Vis (UVA-Vis); Fotoperoxidação com radiação UVA-Vis (UVA-Vis + H₂O₂); irradiação uva-Vis com íon ferroso (UVA-Vis + Fe²⁺); somente o íon de ferro (Fe²⁺); e somente o oxidante (H₂O₂), bem como o consumo do oxidante e a especiação dos íons de ferro podem ser observados Figura 14.

A matéria orgânica inicial em termos de DQO do efluente hospitalar bruto, ou seja, antes do tratamento biológico, foi de 1219 mg O₂ L⁻¹. O reator tipo UASB apresentou remoção de DQO de 73%. Portanto, a amostra submetida aos ensaios controle e aos AOPs tinha matéria orgânica em termos de DQO de 332 mg O₂ L⁻¹, representando 23% do valor de DQO da amostra do efluente hospitalar bruto (1461 mg O₂ L⁻¹) submetido aos mesmos processos de modo isolado.

Figura 14 - Monitoramento dos ensaios controle de degradação no pós-tratamento do efluente hospitalar. A, demanda química de oxigênio; B, decaimento do H_2O_2 ; C, especiação dos íons de ferro para o controle realizado apenas com Fe^{2+} ; D, especiação dos íons de ferro com o controle realizado com irradiação UVA-Vis na presença de Fe^{2+}



Fonte: Autoria Própria (2021)

No tratamento combinado, foi possível observar que os experimentos controles fotólise UVA-Vis, UVA-Vis+ Fe^{2+} e somente Fe^{2+} realizados demonstram o mesmo perfil de decaimento da DQO (Figura 14A). Para a fotólise UVA-Vis após 30 min observou-se valor de DQO de $281 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (remoção de 15%), sendo que no mesmo tempo os experimentos UVA-Vis+ Fe^{2+} e somente Fe^{2+} resultaram em DQO residual de 274 (remoção de 17%) e $279 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (remoção de 16%), respectivamente.

Os experimentos realizados com a fotoperoxidação sob radiação UVA-Vis e apenas o oxidante H_2O_2 apresentaram remoção adicional de DQO, diminuindo o valor para 195 (41%) e 203 (39%), respectivamente. Conforme pode ser verificado na Figura 15A, a remoção de DQO durante o experimento controle UVA-Vis+ H_2O_2 ocorreu majoritariamente durante os 5 minutos iniciais de reação, enquanto que o

H₂O₂ teve ação mais preponderante entre 15 e 20 minutos de reação. O teste estatístico Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$) com o pós-teste de Dunn ($\alpha = 0,05$) demonstrou que apenas a fotoperoxidação com radiação UVA-Vis foi significativamente diferente dos demais experimentos controle ($p = 0,0270$).

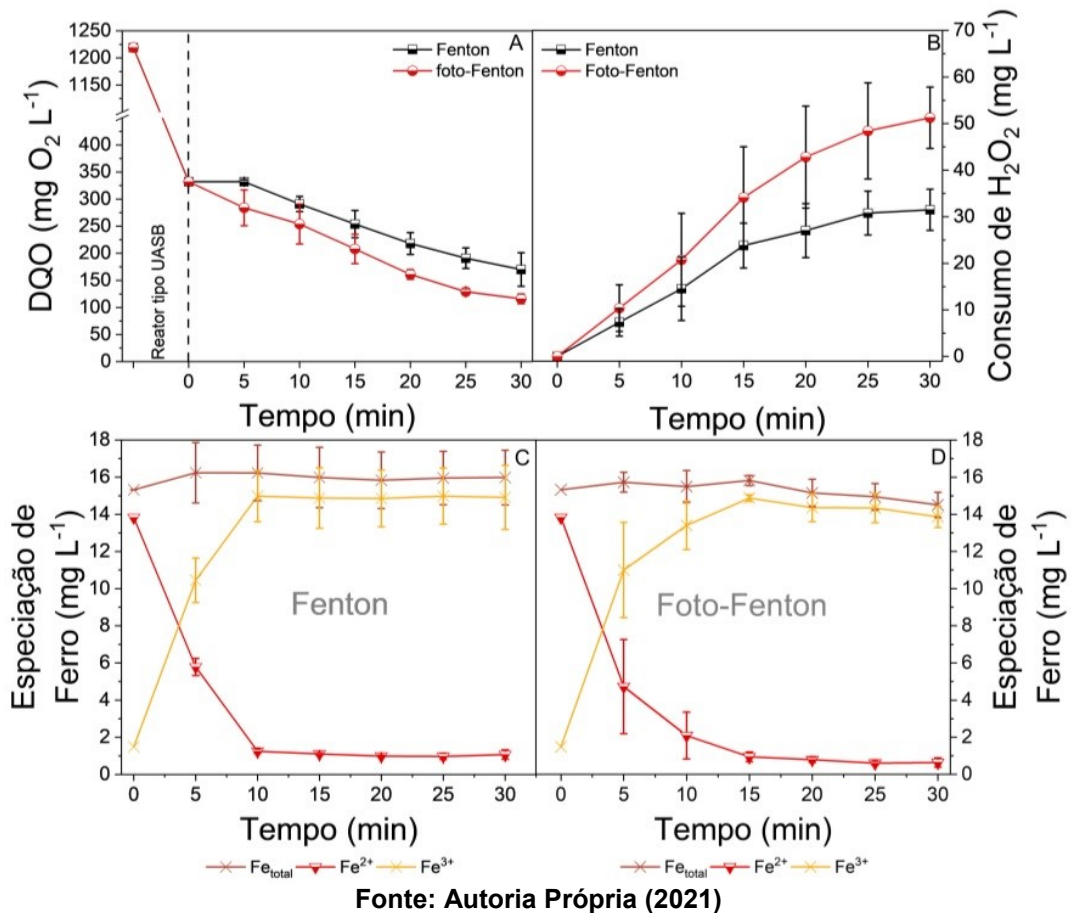
Além disso, foi possível verificar que o teste realizado apenas com o oxidante (39% de DQO) consumiu 8 mg L⁻¹ de H₂O₂ (47%) durante os 30 min de experimento, tendo sido notado maior consumo deste oxidante entre os 20 e 30 min, condizentes com a remoção de DQO apresentada (Figura 14A). A fotoperoxidação induzida com radiação UVA-Vis demonstrou consumo de H₂O₂ similar (7,5 mg L⁻¹, 40%), porém com consumo do oxidante mais constante durante o tempo avaliado de reação.

Foi verificado que em ambos os testes conduzidos, apenas na presença do ferro o Fe²⁺ e Fe²⁺ irradiado com UVA-Vis, os íons de ferro permaneceram constante durante todo período avaliado (Figura 14C, D), não tendo sido notada transformação dos íons de Fe²⁺ para Fe³⁺, assim como não houve precipitação do ferro total disponível no meio reacional.

Estes resultados dos testes controle estão em consonância com os experimentos conduzidos por Costa *et al.* (2020, 2021), que verificaram a influência destas variáveis e, também do agente quelante Fe³⁺-EDDS), frente à aplicação do processo foto-Fenton solar (pH natural, irradiação artificial em câmara simuladora de radiação solar, 10, 20, 30 e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂; 10, 15, 20 e 30 mg L⁻¹ de Fe²⁺) na matriz de efluente secundário de ETE operada por lodos ativados do município de Minas Gerais. Desta forma, estes experimentos são importantes para que seja possível identificar e indicar que as eficiências de degradação do processo Fenton e foto-Fenton não estão relacionadas a estes fatores abordados.

Os resultados do pós-tratamento do efluente hospitalar (após reator tipo UASB) pelos processos Fenton e foto-Fenton estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Aplicação do processo Fenton e foto-Fenton na matriz de esgoto hospitalar após reator tipo UASB. A, degradação de matéria orgânica em termos de DQO; B, consumo de H_2O_2 ; C, especiação dos íons de ferro no processo Fenton; D, especiação dos íons de ferro no processo foto-Fenton



Em contraste com os resultados observados para aplicação dos reagentes de Fenton na matriz do efluente hospitalar bruto, não foi verificada precipitação do ferro total disponível para reação em nenhum dos processos (Figura 15C, D).

Conforme apontado por Lado Ribeiro *et al.* (2019), esta diferença entre o comportamento do ferro total pode estar atrelado às características de cada matriz de estudo, pois, como mencionado anteriormente, as concentrações de matéria orgânica em termos de DQO no efluente hospitalar bruto e após UASB foram de 1219 e 332 mg O₂ L⁻¹, respectivamente. Neste sentido, verifica-se que a complexidade da matriz submetida aos AOPs é distinta e, por isso, os processos no pós-tratamento do efluente UASB foram aplicados por, no máximo, 30 min.

Uma revisão sistemática da aplicação de processos baseados na reação de Fenton aplicados à efluentes secundários realizado por Costa, Starling e Amorim (2021), discutem que os efluentes secundários são menos complexos para aplicação dos AOPs. De todo modo, a alcalinidade do efluente do reator tipo UASB pode

apresentar um impasse, pois os carbonatos e bicarbonatos atuam como sequestrantes dos HO^\bullet durante a reação (WANG; WANG, 2020).

Porém, a acidificação prévia do efluente para estabelecimento das condições mais favoráveis ao processo Fenton e foto-Fenton (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006) é capaz de realizar o *strip* dos íons inorgânicos da matriz e, portanto, não representa prejuízo à eficiência destes AOPs (KLAMERTH *et al.*, 2009).

Em relação ao consumo do oxidante (Figura 15B), o processo Fenton consumiu em média 31 (4) mg L^{-1} de H_2O_2 durante os 30 min de reação, enquanto o processo foto-Fenton demandou 163% do valor observado no processo não irradiado, consumindo em média 51 (7) $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$. Para ambos os processos, foi notado decréscimo contínuo da matéria orgânica em termos de DQO (Figura 15A). Após 30 min de tratamento, o processo Fenton resultou em DQO residual média de 170 (31) $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, ou seja, obteve-se eficiência de remoção de DQO média de 49%, tendo em vista a DQO após o reator UASB (332 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). Em relação ao processo foto-Fenton, observou-se que após 30 min, o valor de DQO média foi de 116 (9) $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, obtendo-se eficiência média de 65%, ou seja, 16% a mais que o processo Fenton.

Corroborando com o ganho da eficiência a partir do processo foto-Fenton frente a remoção de DQO, o teste estatístico não paramétrico Mann-Whitney para comparação de duas amostras independentes demonstrou que os valores de DQO resultantes dos processos Fenton e foto-Fenton no pós-tratamento do efluente hospitalar submetido ao reator tipo UASB possui diferença significativa ($\alpha = 0,05$) retornando valor de $p = 0,0339$.

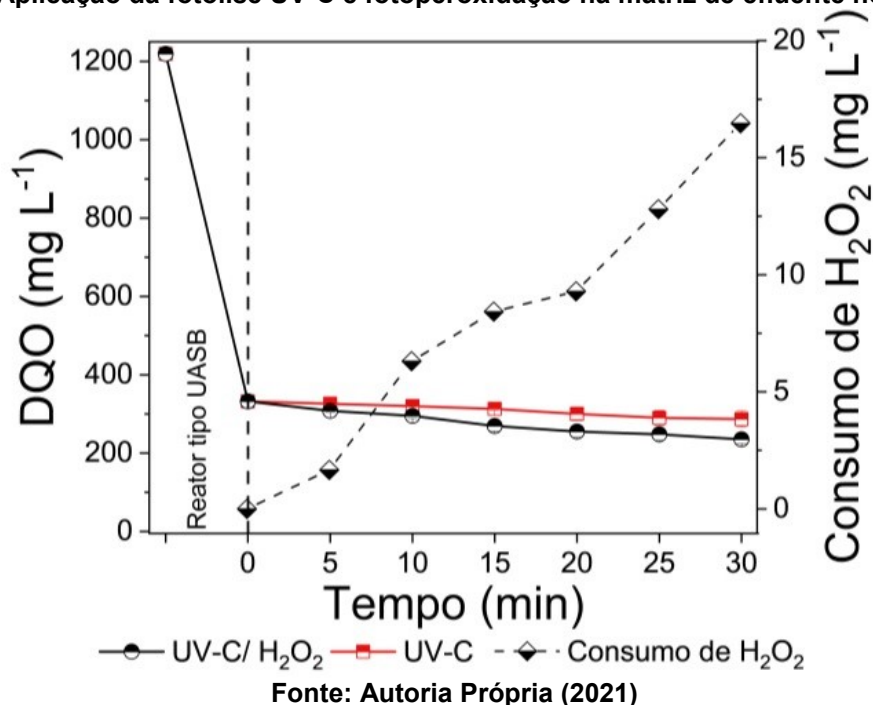
De modo geral, Antonopoulou *et al.* (2021), levantaram dados da literatura indicando que os processos Fenton e foto-Fenton, entre outros AOPs, aplicados no pós-tratamento de efluentes hospitalares apresentam capacidade de redução da matéria orgânica, aumento da biodegradabilidade e são capazes de remover a toxicidade desta matriz. O processo foto-Fenton ($\text{pH } 3,0$; 528 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$; e 255 $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$) apresentou eficiência de remoção de DQO de um efluente hospitalar após tratamento biológico em tanque séptico seguido por filtro anaeróbio (DQO média de 420 (7) $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) de 12% (MARTINS *et al.*, 2009), valor 4 vezes inferior ao demonstrado no presente estudo.

Por outro lado, o pós-tratamento de efluente hospitalar secundário (DQO 246 mg L^{-1}) por processo foto-Fenton solar ($\text{pH } 5,0$; 100 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$; adição

fracionada de $\text{Fe}^{2+} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ em 0, 5 e 10 min) atingiu eficiência de remoção dos compostos alvo (micro poluentes em concentração total de $500 \mu\text{g L}^{-1}$) de 88% após 15 min de tratamento (DELLA-FLORA *et al.*, 2021). Os autores ainda demonstraram que o processo foto-Fenton também foi mais eficiente que o processo Fenton, assim como verificado no presente estudo.

Outro AOP avaliado na degradação deste esgoto hospitalar bruto foi a fotoperoxidação UV-C/ H_2O_2 e, por conseguinte, a fim de se comparar a fotólise UV-C. Os resultados obtidos do monitoramento da DQO e consumo do H_2O_2 estão demonstrados na Figura 16.

Figura 16 - Aplicação da fotólise UV-C e fotoperoxidação na matriz de efluente hospitalar bruto



Verificou-se que tanto a fotólise UV-C quanto a fotoperoxidação não resultaram em decaimento expressivo da matéria orgânica carbonada em termos de DQO na aplicação como pós-tratamento do efluente hospitalar (reator tipo UASB seguido por AOPs). Após 30 min de tratamento a eficiência de remoção de DQO foi de 14% para fotólise UV-C (diminuição de 332 para 287 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). De todo modo, notou-se um ganho de eficiência de remoção de DQO pelo processo de fotoperoxidação, obtendo-se eficiência de 29% (valor final de DQO média de 235 (10) $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), tendo sido consumido em média 16,5 (0,8) $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Diferente do observado para o efluente hospitalar bruto, ao qual a remoção de DQO não apresentou diferença estatística entre a fotólise UV-C e o AOP UV-C/H₂O₂, foi possível notar que a adição e consumo do oxidante H₂O₂ foi capaz de gerar HO• e remover a matéria orgânica em termos de DQO com diferença estatística ($\alpha = 0,05$; $p = 0,0495$).

Jaén-Gil *et al.* (2021) avaliaram, entre outras coisas, a degradação de um efluente hospitalar (DQO 210 mg O₂ L⁻¹) por fotoperoxidação (lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio – 254 nm, 15 mg H₂O₂ L⁻¹) e, mesmo quando comparada com a alta eficiência obtida em água ultrapura, os autores demonstram a efetividade da fotoperoxidação na remoção de micro poluentes e matéria orgânica carbonada. Neste sentido, infere-se que a fotoperoxidação aplicada no presente estudo demanda otimização em termos da concentração do oxidante, mesmo tendo sido obtido melhores resultados que a fotólise UV-C.

De todo modo, antes de indicar o processo de tratamento mais adequado, deve-se verificar outras características da matriz de estudo, tal como as características físico-químicas e toxicológicas. Os resultados da caracterização físico-química antes e após o processo Fenton, foto-Fenton e os testes controle estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização físico-química antes e após os processos Fenton, foto-Fenton e experimentos controle aplicados como pós-tratamento do efluente hospitalar após reator tipo UASB

Variável	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P Total (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	Fenóis (mg L ⁻¹)
Efluente Hospitalar Bruto	343	1219	264	5,9	0,8	1,0	21,2	1,6	6,7
Efluente Hospitalar Após UASB	297	332	140	9,8	0,7	0,5	22,9	2,2	5,0
UVA-Vis	191	281	106	0,5	0,2	0,8	23,5	2,2	1,9
UVA-Vis + H ₂ O ₂	157	189	71	8,3	0,3	2,5	24,5	2,0	3,0
UVA-Vis + Fe ²⁺	128	274	70	11,0	0,1	1,0	2,5	0,1	6,3
Fe ²⁺	188	279	92	13,2	0,4	2,0	2,3	0,1	4,6
H ₂ O ₂	183	203	154	9,4	0,1	2,8	19,3	1,7	5,7
UVC-Vis	95	287	93	11,8	0,1	0,7	25,0	2,4	3,3
Fenton	133	170	73	0,3	0,1	0,9	1,6	0,0	2,7
Foto-Fenton	110	116	55	0,4	0,1	1,0	0,4	0,0	1,8
UV-C/H₂O₂	74	235	76	1,1	0,1	2,0	25,0	2,4	3,6

Fonte: Autoria Própria (2021)

Foi possível detectar que após o tratamento biológico, 89% da matéria orgânica presente no efluente hospitalar era representado por matéria orgânica biodegradável, pois, o valor de DQO e DBO₅ foram de 332 e 297 mg O₂ L⁻¹, o que indica a predominância da matéria orgânica biodegradável, em termos de DBO, ao ser comparada com a matéria orgânica em termos de DQO. Em todos os casos observados, o processo foto-Fenton demonstrou a menor redução da matéria orgânica em termos de DBO₅, DQO e carbono orgânico dissolvido, além da redução da matéria orgânica nitrogenada, reduzindo-se a concentração de N-NH₄⁺ de 9,8 para 0,4 mg N-NH₄⁺ L⁻¹.

Considerando-se o sistema combinado de tratamento (reator tipo UASB seguido por AOPs), a eficiência de remoção de DQO foi de 86% na aplicação do processo Fenton, diminuindo o valor de 1219 para 170 mg O₂ L⁻¹; 90% para o processo foto-Fenton (DQO 1219 para 116 mg L⁻¹); e 73% para a fotoperoxidação UV-C/H₂O₂ (DQO 1219 para 235 mg O₂ L⁻¹). A comparação estatística pareada entre os processos analisados submetidos ao efluente hospitalar bruto (em 30 min de tratamento) e como pós-tratamento do reator tipo UASB (processo combinado; 30 min de tratamento) está descrita, a partir dos valores de p, na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparação estatística pareada pelo teste de Mann-Whitney () para os processos aplicados isolado e no tratamento combinado

Matriz	Matriz Processo	Efluente Hospitalar Bruto				Efluente Hospitalar Após UASB			
		Fenton	foto-Fenton	UV-C	UV-C/H ₂ O ₂	Fenton	foto-Fenton	UV-C	UV-C/H ₂ O ₂
Efluente Hospitalar Bruto	Fenton	-	0,0495	0,0495	0,0495	0,0495	0,0339	0,0462	0,0495
	foto-Fenton	0,0495	-	0,0495	0,0495	0,0495	0,0339	0,0463	0,0495
	UV-C	0,0495	0,0495	-	0,0495	0,0495	0,0339	0,0463	0,0478
	UV-C/H ₂ O ₂	0,0495	0,0495	0,0489	-	0,0495	0,0339	0,0462	0,0495
Efluente Hospitalar Após UASB	Fenton	0,0495	0,0339	0,0462	0,0495	-	0,0339	0,0463	0,0495
	foto-Fenton	0,0495	0,0339	0,0463	0,0495	0,0495	-	0,0463	0,0463
	UV-C	0,0495	0,0339	0,0463	0,0478	0,0495	0,0339	-	0,0463
	UV-C/H ₂ O ₂	0,0495	0,0339	0,0462	0,0495	0,0495	0,0339	0,0463	-

Fonte: Autoria Própria (2021)

De maneira geral, a escolha de aplicação dos AOPs aplicados na matriz sem tratamento prévio ou como pós-tratamento de um sistema biológico deve levar em consideração as características deste efluente (OLLER; MALATO, 2021). Desta forma foi possível verificar que a combinação do sistema de tratamento UASB seguido por AOPs teve um ganho de eficiência, quando comparado ao processo isolado. Em todos os casos verificados neste estudo, Os AOPs aplicados como pós-tratamento do

efluente hospitalar demonstrou diferença significativa ($\alpha = 0,05$) dos valores de DQO, retornando valores p menores que 0,05.

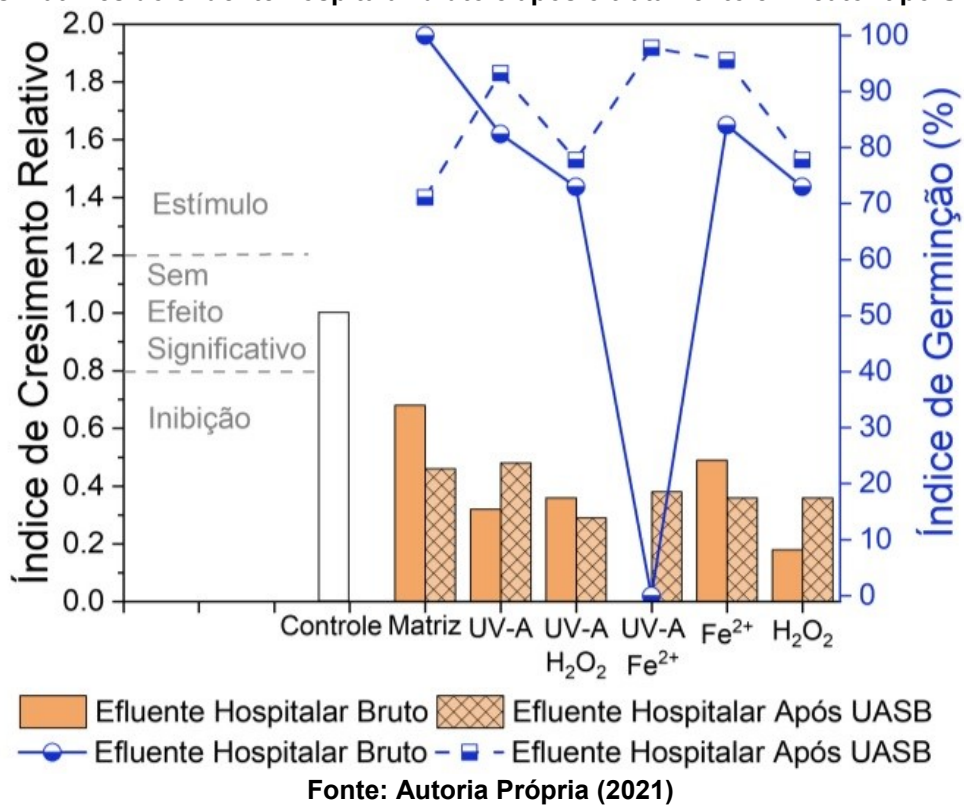
Além disso, conforme apresentado por Verlicchi; Al Aukidy e Zambello (2015), o tratamento prévio do efluente hospitalar via processo biológico se destaca pela capacidade de remoção da matéria orgânica, sendo necessário menos insumos e tempo de tratamento pelos AOPs para remoção de carga orgânica residual e toxicidade. Sendo assim os bioensaios para determinação da fitotoxicidade são importantes para verificar e analisar-se a eficácia do tratamento realizado.

5.3 Toxicidade aguda com sementes de *Lactuca sativa* e organismos de *Daphnia magna* antes e após os processos avançados de oxidação aplicados de modo isolado e no tratamento combinado

Assim como realizado para os AOPs, os experimentos-controle realizados em ambas as matrizes (efluente hospitalar bruto e efluente hospitalar após tratamento biológico) foram avaliados sob a perspectiva dos efeitos fitotoxicológicos agudos com sementes de *Lactuca sativa*. Os resultados obtidos do monitoramento da fitotoxicidade por meio de dois fatores respostas (*endpoints*): índice de germinação e índice de crescimento relativo) dos ensaios controle Fotólise por radiação UVA-Vis (UVA-Vis); Fotoperoxidação com radiação UVA-Vis (UVA-Vis + H₂O₂); irradiação uva-Vis com íon ferroso (UVA-Vis + Fe²⁺); somente o íon de ferro (Fe²⁺); e somente o oxidante (H₂O₂), estão apresentados na Figura 17.

Todas as amostras avaliadas apresentaram diferença significativa ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$) quando comparadas com o controle negativo. Portanto, em todos os casos foi possível inferir que houve toxicidade. Ao se analisar o IG das amostras, verificou-se que as sementes submetidas às amostras dos ensaios-controle a partir do efluente do reator tipo UASB tiveram a capacidade de germinar mais do que as sementes submetidas aos experimentos realizados com o efluente hospitalar bruto. De modo geral, para ambas as matrizes avaliadas, o IG foi maior que 70%, exceto para o experimento UVA-Vis+Fe²⁺, que apresentou sementes necróticas e não houve germinação.

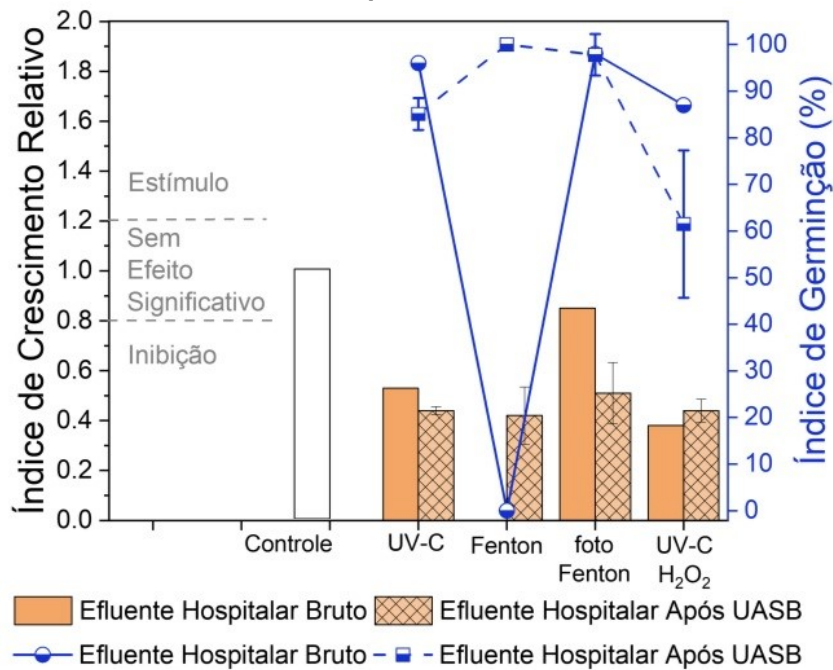
Figura 17 - Efeito fitotoxicológico com sementes de *Lactuca sativa* nos experimentos controle nas matrizes do efluente hospitalar bruto e após o tratamento em reator tipo UASB



Em relação à avaliação do ICR, conforme preconizado por Young *et al.* (2012), as amostras do efluente hospitalar bruto e após o tratamento biológico já apresentavam efeito tóxico às sementes de *L. sativa*, inibindo o seu crescimento. Em nenhum experimento realizado como controle dos AOPs apresentou capacidade de alterar o efeito toxicológico destas amostras. Neste sentido, deve-se analisar os *endpoints* deste bioensaio após os AOPs a fim de se identificar o potencial poluidor desta matriz depois do tratamento proposto. Tais resultados podem ser verificados na Figura 18.

Foi possível notar que a aplicação da fotólise UVC-Vis realizada após o tratamento biológico do efluente resultou em IG inferior ao processo aplicado na amostra do efluente bruto, 96% e 85%, respectivamente. O processo Fenton aplicado no efluente hospitalar bruto resultou em toxicidade às amostras de sementes de *L. sativa* ao passo que não houve germinação das sementes e, no processo conduzido como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, a germinação foi de 100% das sementes.

Figura 18 - Efeito fitotoxicológico com sementes de *Lactuca sativa* para fotólise UV-C, Fenton e foto-Fenton aplicados nas matrizes do efluente hospitalar bruto e após o tratamento em reator tipo UASB



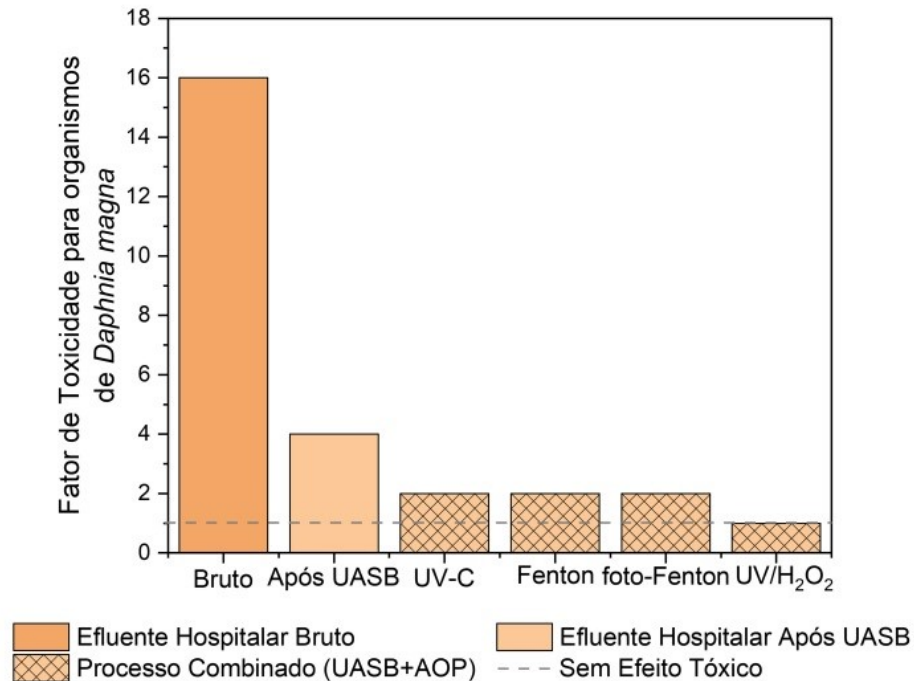
Em relação ao processo foto-Fenton, verificou-se que em ambas as matrizes o IG foi similar (98%). Por outro lado, a fotoperoxidação (UV-C/H₂O₂) também resultou em menor IG na amostra do pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB (61%) comparada à amostra tratada do efluente hospitalar bruto (87%).

Em relação ao crescimento das radículas das sementes de *L. sativa*, as análises estatísticas demonstraram que apenas a amostra do efluente hospitalar bruto submetido ao processo foto-Fenton não foi significativamente diferente ($\alpha = 0,05$; $p > 0,05$) que o controle do bioensaio, portanto, sem efeito tóxico significativo. Sendo assim, todos os outros tratamentos resultaram em efeito fitotoxicológico significativo às sementes de *L. sativa*, apresentando inibição do crescimento das radículas das sementes.

Rodrigues-Silva (2020) avaliaram a fotólise UV-C e os AOPs Fenton, foto-Fenton e fotoperoxidação no pós-tratamento de efluente de reator tipo UASB (matriz de esgoto sintético), a fim de remover micropoluentes. O autor verificou que apenas o processo foto-Fenton conduzido por 90 min não apresentou efeito fitotoxicológico significativo às sementes de *L. sativa*. De todo modo, a complexidade da matriz de efluentes é um fator principal para as transições e evolução da toxicidade após os AOPs (RIZZO *et al.*, 2019).

Foram analisadas as respostas ecotoxicológicas agudas com organismos de *Daphnia magna* para amostras dos experimentos combinados do reator tipo UASB e com a fotólise UV-C e os AOPs após 30 min de reação. Os resultados expressos em fator de toxicidade (FT) podem ser observados na Figura 19.

Figura 19 – Efeito agudo em organismos de *Daphnia magna* para fotólise UV-C, Fenton e foto-Fenton aplicados nas matrizes do efluente hospitalar bruto e após o tratamento em reator tipo UASB



O efluente hospitalar bruto resultou em fator de toxicidade 16, ou seja, a concentração do efluente foi de 6,25% para que não resultasse em imobilização significativa dos organismos de *D. magna*. Após o tratamento no reator tipo UASB houve redução de 75%, resultando em FT 4. Embora não exista legislação específica para efluentes hospitalares, a Resolução n. 81/2010 do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Paraná (CEMA, 2010) dispõe sobre os padrões de toxicidade para controle de efluentes líquidos em águas superficiais no Estado do Paraná e estabeleceu que o limite máximo em termos de FT para lançamento de efluentes industriais FT 2 a partir de 2018. Neste sentido, foi possível constatar que todos os pós-tratamentos resultaram em FT igual ou inferior a 2, sendo que o processo UV/H₂O₂ foi o único processo capaz de reduzir 100% a toxicidade aguda em organismos de *D. magna* e, portanto, não resultou em efeito tóxico significativo.

Maniakova et al. (2020) avaliaram a remoção de fármacos em efluente secundário de ETE por fotólise solar e processo radiação solar/H₂O₂ com avaliação de efeito ecotoxicológicos agudos com *Daphnia magna*. O efluente secundário não apresentou imobilização dos organismos, enquanto a fotólise solar demonstrou 10% de imobilização em 60 min e não foram observadas imobilizações em 300 min. No processo radiação solar/H₂O₂ os pesquisadores verificaram imobilização de 10% dos organismos em 60 minutos de reação, sendo que em 300 minutos a imobilização dos organismos aumentou para 30%. Portanto, na perspectiva das variações de imobilizações à medida que se estendeu as reações, bem como a possível correlação com as especificidades das matrizes de trabalho, os resultados do presente estudo corroboram com os efeitos agudos encontrados pelos autores.

As respostas ecotoxicológicas após os AOPs ainda são incertas e, por isso, é importante monitorar este parâmetro durante os processos propostos. Segundo Wang e Wang (2021), durante os AOPs distintas situações são possíveis de acontecer: (i) a diminuição da toxicidade; (ii) aumento inicial da toxicidade e posterior decréscimo; (iii) aumento da toxicidade; ou (iv) manutenção da toxicidade após aplicação dos AOPs. De maneira geral, o comportamento da toxicidade após aplicação dos AOPs podem estar atrelado a muitos fatores, tais como a complexidade da amostra, a mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, a sensibilidade do organismo-teste utilizado entre outros (SILVA *et al.*, 2021; STARLING; MENDONÇA NETO; *et al.*, 2021).

Neste sentido, verificou-se que os tratamentos aplicados nesta pesquisa embora tenham demonstrado eficácia na remoção da matéria orgânica carbonada (DBO₅, DQO e COD) e nitrogenada, além dos fenóis totais, os AOPs conduzidos, principalmente, no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, podem ter gerado produtos intermediários da matriz complexa que mantiveram a toxicidade ao organismo de *Lactuca sativa* e parte e manutenção, também, de um percentual da toxicidade aos organismos de *Daphnia magna*.

5.4 Processo foto-fenton aplicado no tratamento do efluente bruto de equipamento do laboratório de análises clínicas de um hospital de grande porte²

O efluente bruto do equipamento de análises clínicas de hospital (EEACH) apresentou valores de acordo com a faixa típica das principais características físico-químicas observadas para esses efluentes, conforme verificado também por Kajitvichyanukul e Suntronvipart (2006) e Verlicchi; Al Aukidy e Zambello (2015). Os resultados da caracterização deste efluente podem ser verificados na Tabela 7.

Tabela 7 - Caracterização do efluente de equipamento de análises clínicas de hospital

Parâmetro	Valor
pH	7,5
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2365
DBO5 (mg O ₂ L ⁻¹)	769
COD (mg L ⁻¹)	670
Fenóis total (mg L ⁻¹)	928
Cloretos (mg L ⁻¹)	297
Fosfatos (mg L ⁻¹)	3,5
Nitrogênio amoniacal total (mg L ⁻¹)	1,2
Nitrito (mg L ⁻¹)	0,03
Nitrato (mg L ⁻¹)	5,4
Toxicidade aguda com D. magna (FT)	128
Fitotoxicidade com L. sativa (ICR)	0,16

Fonte: Autoria Própria (2021)

A razão DBO5/DQO de 0,32, ou seja, inferior a 0,5, indicou a dificuldade de utilização de processos biológicos para tratar esta matriz complexa e com mistura de compostos químicos, resultando em baixa biodegradabilidade (METCALF & EDDY, 2016). Além disso, a toxicidade aguda para *Daphnia magna* resultou em FT 128, indicando que o efluente é altamente tóxico. O bioensaio de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* também resultou na inibição do crescimento das radículas

² Este item da dissertação gerou como produto um artigo publicado no periódico internacional *Environmental Science and Pollution Research*, que possui fator de impacto (2020) 4,223.

SÁ, R. D.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, A. P.; RODRIGUES-SILVA, F.; PAULA, V. C. S.; PROLA, L. D. T.; FREITAS, A. M.; CARVALHO, K. Q.; LIZ, M. V. Treatment of a clinical analysis laboratory wastewater from a hospital by photo-Fenton process at four radiation settings and toxicity response. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 24180-14190, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12860-7>

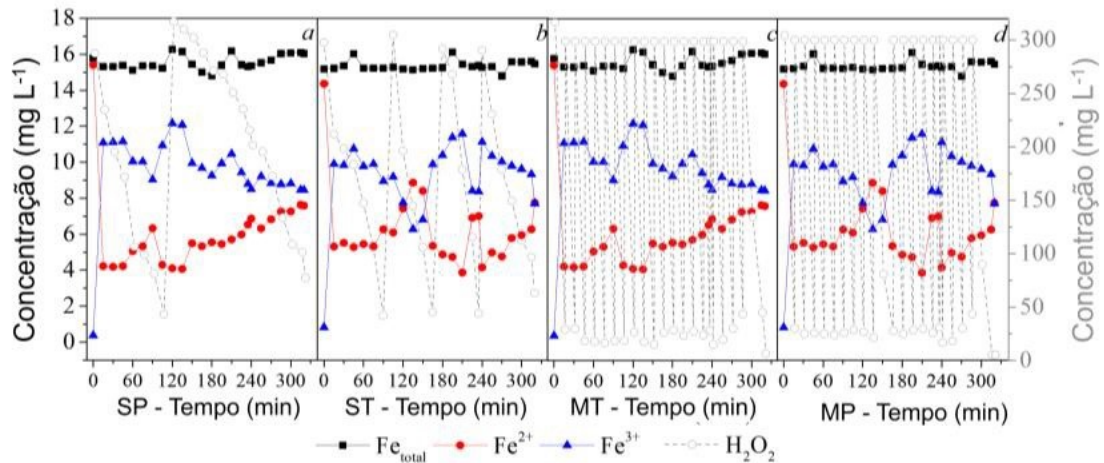
das sementes (RGI = 0,16). Segundo Rizzo et al. (2019), ambos os efeitos tóxicos podem ser atribuídos à composição da matriz com altas concentrações de valores orgânicos. Além disso, Duan et al. (2018) e Lyu et al. (2018) discorrem sobre as elevadas concentrações de fenóis.

Em geral, esse efluente pode ter efeitos negativos nas ETEs convencionais por processos biológicos ou mesmo sobre o meio ambiente quando despejado em compartimentos naturais, reforçando a necessidade de tratamento adequado (KHAN, Nadeem A. et al., 2020; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015).

Foi possível notar que no mesmo tempo de reação, a energia acumulada para MP foi ~9 vezes maior do que no SP, e no MT foi ~16 vezes maior do que no ST. A eficiência dos processos fotoquímicos depende da configuração em termos de geometria e da fração de fótons absorvida pelo sistema, não da radiação emitida pela fonte. Portanto, os tratamentos com a lâmpada imersa na matriz (MP e MT) forneceram radiação gerando um maior volume de faixa útil de radiação, em que a radiação penetrou uniformemente na solução.

Os sistemas de luz suspensa (ST e SP) receberam parte da energia de irradiação emitida pela fonte de luz de acordo com a área específica da superfície irradiada. Além disso, uma fração da radiação pode ter sido perdida na distância entre a fonte de radiação e a superfície da matriz (LOUBIÈRE et al., 2016; SERPONE, 1997). No entanto, uma vez que os diferentes comprimentos de onda tinham energias de fótons diferentes e as configurações do sistema eram diferentes, não foi possível determinar tais respostas para a mesma energia acumulada. O monitoramento dos íons de ferro através dos tratamentos é mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Especificação dos íons de ferro no tratamento do efluente de equipamento de análises clínicas de um hospital por processo foto-Fenton. a, radiação suspensa UVA-Vis; b, radiação suspensa UVC-Vis; c, radiação submersa UVA-Vis; d, radiação submersa UVC-Vis



Fonte: Autoria Própria (2021)

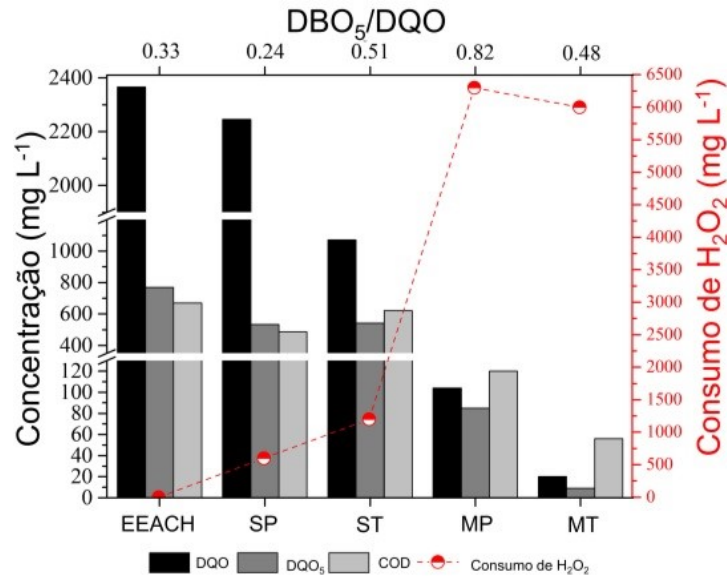
Para os quatro processos foto-Fenton avaliados, o Fe_{total} permaneceu dissolvido ao longo do tratamento, e não precipitou, devido ao pH constante $\sim 3,0$ até o final da reação. Tanto o sistema SP quanto o ST mostraram diferenças entre o consumo de H_2O_2 e o perfil de especificação dos íons de ferro Fe^{2+}/Fe^{3+} . O monitoramento de H_2O_2 indicou que o tratamento com SP foi mais lento do que o ST, enquanto o consumo total de H_2O_2 foi de 600 mg L^{-1} e 1200 mg L^{-1} , respectivamente.

No entanto, nenhuma diferença foi observada no processo de foto-Fenton com lâmpada submersa, com consumo total de H_2O_2 de 6.300 mg L^{-1} para MP e 6.000 mg L^{-1} para MT. As medidas analíticas mostraram que a concentração inicial de Fe^{2+} foi convertida em íons Fe^{3+} nos primeiros 15 min de tratamento para todos os processos. Os processos MP e MT regeneraram Fe^{2+} mais rapidamente que os outros sistemas, devido à fonte de radiação mais intensa para ambos os sistemas. Os resultados de DQO, DBO5, COD e razão DBO5/DQO obtida por meio desses tratamentos foto-Fenton estão apresentados na Figura 21

A radiação suspensa (SP e ST) não foi suficiente para reduzir substancialmente os níveis de matéria orgânica carbonada, resultando em valores de DQO superiores a 2.200 mg L^{-1} para SP (remoção de 5,1%) e 1000 mg L^{-1} para ST (remoção de 54,7%). A taxa de biodegradabilidade diminuiu no tratamento SP de 0,33 para 0,24, indicando que o processo foto-Fenton realizado com radiação UVA-Vis

oxidou principalmente a matéria orgânica biodegradável, como mostrado pela remoção de DBO₅ (30,9%).

Figura 21 - Monitoramento de DQO, DBO₅, COD e consumo de H₂O₂ antes e após o processo foto-Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital



Fonte: Autoria Própria (2021)

O tratamento ST aumentou a relação DBO₅/DQO para 0,51 e o DBO₅ foi semelhante ao observado para o SP (29,6%). No entanto, os resultados de COD demonstraram que o tratamento ST removeu mais matéria orgânica recalcitrante que o sistema SP. No entanto, o SP tratou 27,5% do COD, enquanto o ST removeu 7,2%, devido ao UV-C (1,08 kJ L⁻¹). Esse resultado pode ser explicado pela clivagem do H₂O₂ pela luz UV-C, que leva a quebras de compostos orgânicos em moléculas menores com diferentes estruturas polares e, conseqüentemente, mais facilmente degradáveis.

Em relação à radiação suspensa com radiação UVC-Vis e processos concomitantes da fotoperoxidação (UVC/H₂O₂), Fenton e reação de foto-Fenton induziram melhores resultados do que o tratamento com UVA-Vis suspenso. Esse resultado pode estar relacionado ao consumo de H₂O₂ ter sido duas vezes maior que o SP e, por conseqüência, produzir mais HO• na reação (WANG; WANG, 2020).

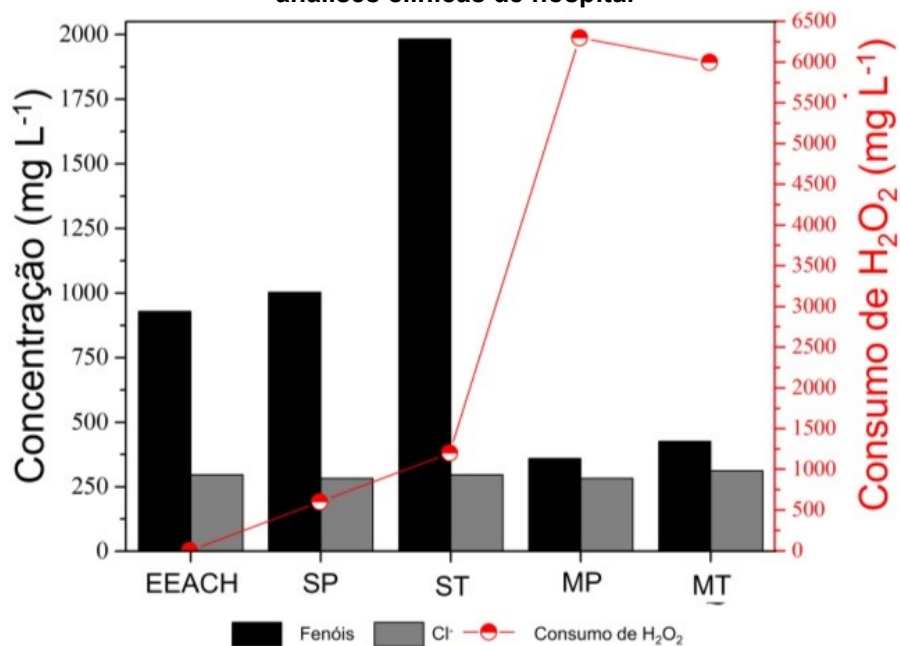
Os experimentos realizados pela fonte de radiação imersa resultaram efetivamente na degradação da matéria orgânica para ambas as configurações MP e MT, com DQO residual de 104 mg L⁻¹ (95,6%) e 20 mg L⁻¹ (99,1%), respectivamente. Assim, o tratamento foto-Fenton induzido por radiação submersa na matriz resultou

em uma maior taxa de produção de HO^\bullet , uma vez que a fonte de luz pôde contribuir mais significativamente para a fotoredução de Fe^{+3} para Fe^{2+} produzindo HO^\bullet , e o H_2O_2 disponível na matriz catalisou a transformação dos íons de ferro na reação clássica de Fenton.

Os tratamentos UVA-Vis e UVC-Vis com lâmpada submersa não apresentaram diferenças quanto à remoção de matéria orgânica carbonada. Boucena *et al.* (2019) também verificaram que o processo foto-Fenton realizado por UV-C (254 nm) alcançou mineralização de 97% após 300 min. Além disso, os autores mostraram que os sistemas UV-C/ H_2O_2 e UV-C exigiram significativamente mais tempo para degradação e menores graus de mineralização, resultando em melhores resultados obtidos pelo processo foto-Fenton. Portanto, os tratamentos foto-Fenton realizados no presente estudo mostraram que as configurações intensas de UVA-Vis e UVC-Vis removeram expressivamente a matéria orgânica do efluente de equipamento de análises clínicas de hospital.

O efluente estudado apresentou alta concentração de fenóis devido aos produtos químicos utilizados em procedimentos e análises laboratoriais. Os resultados obtidos para cloretos e fenóis para o tratamento antes e após os processos foto-Fenton realizados estão mostrados na Figura 22.

Figura 22 - Monitoramento de fenóis, cloretos e consumo de H_2O_2 antes e após o processo foto-Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital



Fonte: Autoria Própria (2021)

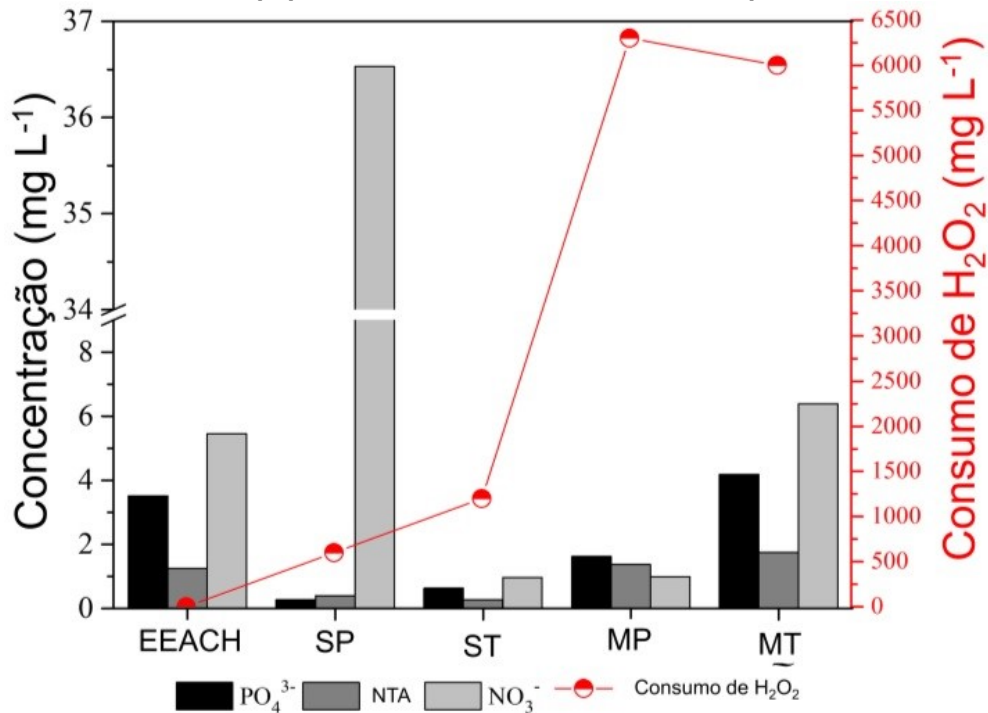
Ambos os tratamentos com radiação suspensa aumentaram a concentração de fenóis de 928 para 1003 mg L⁻¹ (SP) e para 1983 mg L⁻¹ (ST). Essas altas concentrações podem ser devido ao ataque de HO• nas moléculas aromáticas e sua transformação em compostos fenólicos (MALATO, S. *et al.*, 2009). Constatou-se que o tratamento ST consumiu duas vezes mais H₂O₂ durante a reação e, por conseguinte, produziu mais HO•. Sendo assim, este tratamento resultou na maior concentração de fenóis totais. Além disso, as energias acumuladas de Q_{UVA} 3,79 kJ L⁻¹ e Q_{UVB} 1,08 kJ L⁻¹ não foram suficientes para degradar essas moléculas.

Os tratamentos realizados com a lâmpada imersa, com maior consumo de H₂O₂ e produção de HO•, puderam degradar os compostos fenólicos através de suas reações. O sistema MP diminuiu o valor de fenóis para 359 mg L⁻¹ (61,3%), enquanto que o processo MT reduziu para 425 mg L⁻¹ (54,1%). Sendo assim, infere-se que a continuidade dos processos provavelmente rompe o anel aromático, gerando subprodutos da cadeia secundária.

A composição do EEACH também possuía cloretos, presentes nos tampões utilizados em seus processos analíticos ou mesmo nos produtos comerciais para desinfecção. O cloreto apresenta uma desvantagem para o processo foto-Fenton porque pode produzir um complexo cloreto-Fe³⁺ e sequestrar o HO•, além de ser possível gerar outras espécies com potencial de oxidação inferior quando comparado ao HO•, como ClOH•-, Cl• e Cl₂•- (LADO RIBEIRO *et al.*, 2019; WANG; WANG, 2020).

Porém, o monitoramento dos cloretos antes e após os experimentos demonstrou concentração constante ao longo dos tratamentos, estabilizada próxima a 300 mg L⁻¹, indicando que este composto não teve papel significativo no mecanismo de reação, pois não ocorreram transformações ao longo dos tratamentos. Variações de PO₄³⁻, nitrogênio amoniacal total (NAT) e NO₃⁻ foram observadas entre os tratamentos foto-Fenton. Estes resultados estão descritos na Figura 23.

Figura 23 - Monitoramento de fosfatos, nitrogênio amoniacal total, nitrato e consumo de H₂O₂ antes e após o processo foto-Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital



Fonte: Autoria Própria (2021)

O EEACH estudado não apresentou níveis elevados de PO₄³⁻, NTA ou NO₃⁻, com concentrações de 3,5 mg L⁻¹, 1,2 mg L⁻¹ e 5,4 mg L⁻¹, respectivamente. O tratamento induzido por radiação suspensa reduziu o valor de PO₄³⁻ em 92,3% para UVA-Vis (SP) e 82,0% para o tratamento realizado com UVC-Vis (ST). Apesar de sua capacidade de degradar essas moléculas, deve-se destacar que os fosfatos podem ter um efeito duplo-negativo nas reações baseadas em reagentes de Fenton, pois podem formar complexos com íons de ferro, inibir suas transições por meio desse processo e agir como sequestrantes de HO[•], possivelmente contribuindo para a degradação ineficaz da matéria orgânica (ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2014). Embora o processo conduzido com radiação UVA-Vis submersa (MP) tenha diminuído o PO₄³⁻ em 53,8%, o que pode ter atuado como sequestrante de HO[•], as energias acumuladas para ambos processos com lâmpada submersa UVA-Vis e UVC-Vis, juntamente com o consumo de H₂O₂, resultou em remoção da matéria orgânica de forma eficiente.

As concentrações de nitrito foram menores que 0,1 mg L⁻¹ nas amostras brutas e tratadas pelos tratamentos foto-Fenton, provavelmente devido a sua maior instabilidade no processo de transformação. A simulação da luz natural pela lâmpada suspensa diminuiu as concentrações de nitrogênio após o processo foto-Fenton,

exceto NO_3^- pelo sistema SP, em que a concentração aumentou para $36,5 \text{ mg L}^{-1}$. A oxidação das moléculas de nitrogênio a NO_3^- sob radiação UV-C (como nos tratamentos ST e MT) pode levar à foto redução de NO_3^- a NO_2^- ou à formação de NO_2^\bullet (ZUO; DENG, 1998).

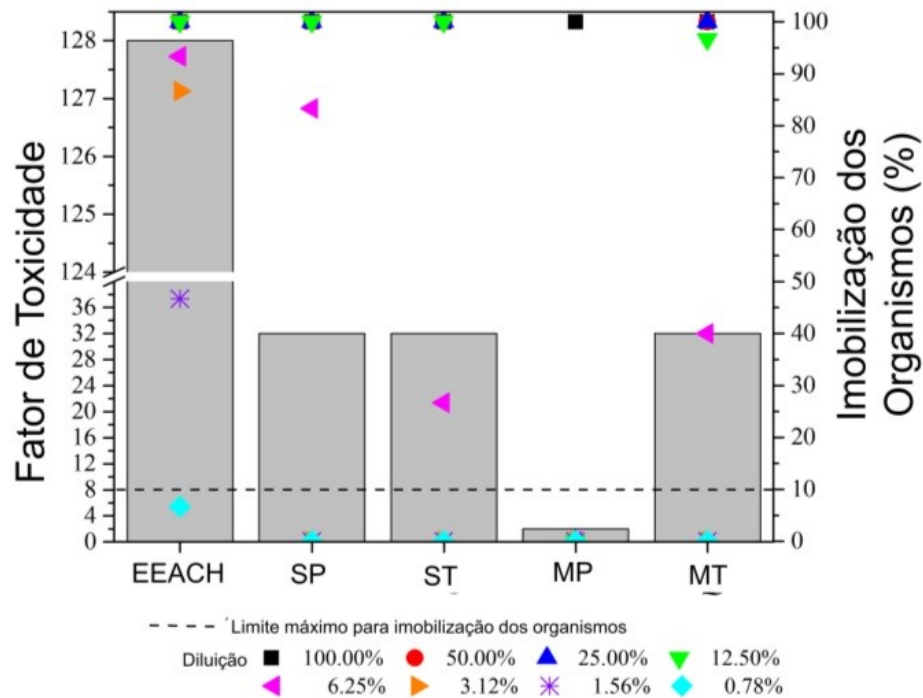
Considerando esses fatos, as menores concentrações de NO_3^- após o tratamento ST podem ser atribuídas à via de nitratação envolvendo o mecanismo $\text{HO}^\bullet + \text{NO}_2^-$, que pode induzir a formação de nitro compostos aromáticos envolvendo a adição de NO_2^\bullet no fenol aromático (MALATO *et al.*, 2007). De todo modo, segundo Lado Ribeiro *et al.* (2019), a geração de NO_2^\bullet não é vantajosa no processo Fenton, pois apresenta menor potencial de oxidação em comparação com HO^\bullet .

O tratamento MT não reduziu a concentração de NO_3^- , mas aumentou sua produção, conforme observado pela maior remoção de matéria orgânica e pelos níveis de consumo de H_2O_2 quando comparado ao tratamento ST. Concentrações mais altas de nitrato aumentaram na geração de HO^\bullet , resultando em mais nitrito oxidado de volta a nitrato. Nitrato e nitrito atuam como fonte de radicais HO^\bullet . O nitrato absorve a radiação UV-C mais fortemente do que H_2O_2 (comprimento de onda $< 250 \text{ nm}$), enquanto o nitrito absorve amplamente na região UV-A e se estende até a região visível (VINGE *et al.*, 2020). Salienta-se que o ajuste de pH ao final do tratamento pode ter atuado na diminuição das suas concentrações por meio da coagulação/precipitação, indicando a importância de novos estudos.

5.4.1 Toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Os resultados observados para toxicidade aguda com organismos de *Daphnia magna* antes e após o tratamento do efluente de equipamento de análises clínicas de hospital pode estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Monitoramento da toxicidade aguda com *Daphnia magna* antes e após o processo foto-Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital



Fonte: Autoria Própria (2021)

O efluente de equipamento de análises clínicas de hospital resultou em FT 128, o que pode ser atribuído a um impacto negativo no meio aquático e também no tratamento biológico, reforçando a importância da remoção da toxicidade antes do lançamento dos efluentes em corpos d'água ou mesmo atingindo uma ETE. Resultados semelhantes foram obtidos por Berto *et al.* (2009), que relatou a toxicidade aguda em *D. magna* para efluente hospitalar bruto. Os autores relataram que a toxicidade somente não foi observada após diluição à proporção de 2% da amostra. Todas as configurações de tratamento neste trabalho diminuíram a toxicidade em pelo menos ~75% (FT de 128 para 32). No entanto, o tratamento foto-Fenton realizado pelo sistema MP resultou na remoção de ~98% da toxicidade para organismos de *D. magna* (FT de 128 para 2).

Em espectro amplo da discussão, não é possível inferir que o FT em *D. magna* para esta matriz seja resultante de concentrações de matéria orgânica ou fenóis. Apesar de o tratamento SP apresentar um DQO residual de 2245 mg L⁻¹ (remoção de 5,1%), e o tratamento ST remover 54,7% da DQO e aumentar a concentração de fenol para 1983 mg L⁻¹ (incremento de 113,7%), ambos os tratamentos resultaram em fator de toxicidade relativamente baixo (FT = 32).

No entanto, deve-se notar também que os tratamentos podem ter reduzido os produtos químicos tóxicos e gerado compostos tóxicos por meio de reações pelos mesmos mecanismos ou por mecanismos diferentes. Os experimentos realizados não foram capazes de expressar o que resultou no comportamento de toxicidade em *D. magna*. Em amostras complexas como águas residuais, resultados tóxicos podem levar a um efeito sinérgico entre a matriz (FREITAS *et al.*, 2017).

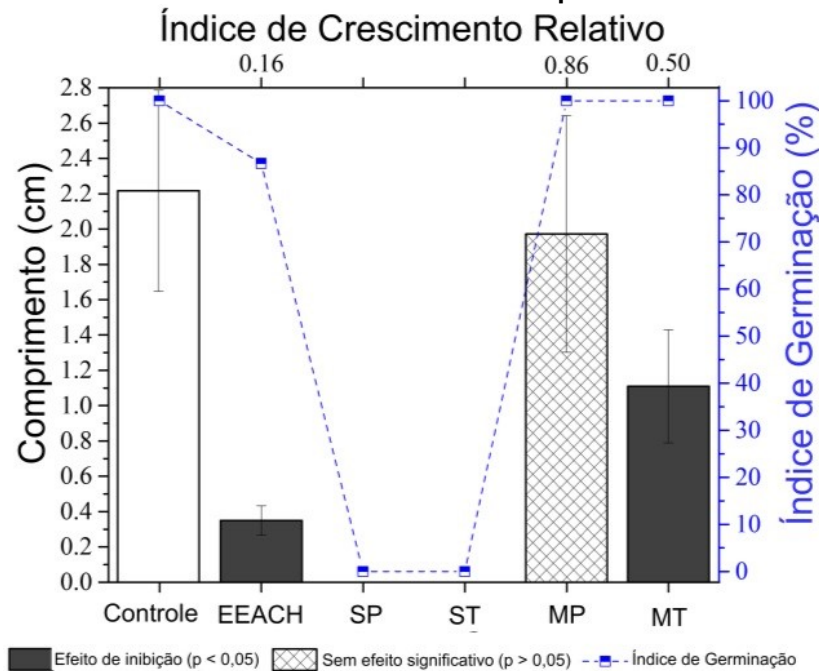
Essas respostas para ambos os tratamentos mostram a capacidade de reduzir a toxicidade no mesmo nível, assim como no tratamento MT (FT 32), ao qual a DQO foi removida de forma mais eficiente (99,1%), e a concentração de fenóis diminuiu para 54,1%. Esses resultados podem ser atribuídos à complexidade da própria matriz, e cada tratamento pode ter formado subprodutos de degradação que possivelmente resultaram em alguma toxicidade para as amostras (RIZZO *et al.*, 2019; WANG; WANG, 2021).

Estudos recentes têm mostrado que mesmo compostos que não são detectados por métodos analíticos podem causar efeitos tóxicos e contribuir para efeitos sinérgicos ou antagônicos quando presentes em uma mistura complexa (RODRIGUES-SILVA, 2020). No entanto, não é possível atribuir a toxicidade do meio de reação para compostos específicos devido à complexidade da matriz deste efluente seja antes e depois do tratamento por AOPs.

5.4.2 Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*

Os resultados obtidos pela avaliação da fitotoxicidade aguda com sementes de *Lactuca sativa* podem ser observados na Figura. O controle negativo para o bioensaio e análises em triplicata para tratamentos pelos sistemas MP e MT não resultaram em nenhuma semente de *L. sativa* necrótica, portanto, observando-se IG de 100%. Sendo assim, de acordo com a avaliação da germinação dessas amostras, não foi verificado efeito tóxico. Porém, o EEACH bruto diminuiu o IG para 86,7%, o que pode estar relacionado à composição da matriz. Os tratamentos realizados nas configurações SP e ST não germinaram as sementes.

Figura 25 - Monitoramento da fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* antes e após o processo foto Fenton em quatro configurações distintas aplicados no efluente de equipamento de análises clínicas de hospital



Além dessas observações, UTZIG *et al.* (2019) relataram que o comprimento da raiz é um parâmetro sensível para comparar os efeitos de fitotoxicidade entre esgotos bruto e efluentes tratados por AOPs. Considerando esses fatos, o EEACH bruto (média de crescimento das radículas 0,35 cm) demonstrou causar mais efeitos de inibição do que amostra após o sistema MP (1,97 cm) e MT (1,11 cm).

Em relação ao ICR, apenas o tratamento MP indicou resposta sem efeito significativo ($p > 0,05$), tanto o EEACH bruto quanto a amostra após o tratamento por MT resultaram na inibição do crescimento radicular ($p < 0,05$). Michael *et al.* (2019) também verificaram a inibição do crescimento das sementes após um tratamento foto-Fenton de águas residuais urbanas em até 120 min, enquanto a toxicidade diminuiu em 180 min devido à remoção ou transformação de subprodutos. Esses resultados são semelhantes aos relatados no presente trabalho, embora a matriz de águas residuais urbanas usada aqui seja menos complexa do que a descrita por esses autores.

A menor tratabilidade da matéria orgânica e compostos fenólicos pelos tratamentos SP e ST pode ter induzido a formação de subprodutos durante a fotodegradação e levado a efeitos tóxicos aos organismos de *L. sativa*. No entanto, o

tratamento MT também removeu matéria orgânica e fenóis quando comparado ao tratamento MP, e os resultados mostraram que o sistema MT foi o único tratamento que não gerou efeito tóxico.

Isso pode ter ocorrido devido à maior produção de HO• que promoveu mais ataque aos produtos químicos tóxicos já presentes na matriz ou formados com o tratamento. Além disso, Gmurek *et al.* (2019) avaliaram vários AOPs na degradação de uma mistura de parabenos (foto-Fenton não incluído). Os autores relataram que quase todos os tratamentos aumentaram a fitotoxicidade em *L. sativum*. Assim, o UVA-Vis foto-Fenton intenso avaliado neste presente estudo foi um processo robusto no ponto de vista de remoção de matéria orgânica e toxicidade aos organismos *D. magna* e *L. sativa*.

6 CONCLUSÕES

A avaliação e acompanhamento da matéria orgânica em termos de DQO foi um dos parâmetros essenciais para determinar a variação das amostras, e, para o efluente hospitalar, as variações são grandes, chegando a diferenças de até 75% de concentração de uma coleta a outra.

A operação do reator tipo UASB durante as 4 etapas, com incremento gradual da proporção do efluente hospitalar em mistura com substrato sintético demonstrou e reafirmou a robustez do tratamento anaeróbio em reator tipo UASB. A adaptação da biomassa presente no reator para ser alimentado estritamente com amostra do efluente hospitalar foi verificada a partir dos níveis de remoção da matéria orgânica em termos de DQO e também pela geração de alcalinidade.

Os resultados demonstraram que a Etapa I de operação (substrato sintético) resultou em remoção média de DQO 88(4)% com DQO afluente média de 404 (73) mg O₂ L⁻¹. A Etapa II, operação com substrato sintético:efluente hospitalar 75:25 (v/v) removeu em média 85(14)% de DQO com amostras afluente em 626 (84) mg O₂ L⁻¹. O aumento da proporção de efluente hospitalar na Etapa III (50:50, v/v), demonstrou capacidade de remoção média de DQO de 89(7)%, sendo a DQO média afluente de 844 (102) mg O₂ L⁻¹. Por fim, a última etapa de operação do reator tipo UASB (Etapa IV) foi capaz de remover em média 73(5) % de DQO, quando as amostras que alimentaram o reator tinham DQO média de 1095 (129) mg O₂ L⁻¹. Desta forma, mesmo com o incremento do efluente hospitalar e toda complexidade desta matriz foi possível identificar estabilidade no processo anaeróbio de tratamento em reator tipo UASB deste estudo.

Além disso, constatou-se que as amostras do efluente do reator tipo UASB foram tóxicas aos organismos de *Daphnia magna* e sementes de *Lactuca sativa*, indicando a necessidade de seu pós-tratamento.

Os experimentos conduzidos como controle da fotólise UV-C e os processos avançados de oxidação Fenton, foto-Fenton e fotoperoxidação (UVC/H₂O₂) não demonstraram capacidade de remoção da matéria orgânica carbonada, nitrogenada e fosfatada. Neste sentido, os resultados de eficiência encontrados podem ser interpretados inerentes aos próprios AOPs, ou seja, pela formação de espécies oxidativas como o radical hidroxila. Foi observada diferença significativa

($\alpha = 0,05$) entre os processos aplicados na matriz do efluente hospitalar bruto e nas amostras como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB.

Neste sentido, verificou-se que o processo combinado UASB+Fenton foi capaz de remover a DQO em média 86%, sendo que 73% de DQO havia sido removida no tratamento biológico. A eficiência global atingida no processo UASB+Foto-Fenton foi de 90%, com DQO da amostra do efluente hospitalar afluente ao sistema de 1219 mg O₂ L⁻¹. Nesta mesma perspectiva, o sistema combinado UASB+fotoperoxidação foi capaz de remover em média 81% de DQO. De fato, as melhores respostas verificadas neste trabalho foram obtidas a partir da aplicação do processo foto-Fenton, seja na aplicação na matriz bruta ou no pós-tratamento do efluente reator tipo UASB.

De todo modo, exceto para o processo foto-Fenton aplicado no efluente hospitalar bruto, ao qual não apresentou efeito tóxico às sementes de *L. sativa*, todos os tratamentos realizados na matriz de efluente bruto e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB demonstraram inibição do crescimento das radículas destes organismos. Em contraste, foi verificado que todos os tratamentos reduziram, pelo menos, de FT 4 para FT 2 como resposta de toxicidade aguda em organismos de *Daphnia magna*, sendo que o processo UV/H₂O₂ não resultou em efeito tóxico.

Este estudo também avaliou a aplicação do processo foto-Fenton em 4 configurações operacionais de irradiação distintas submetidas ao efluente de equipamento de análises clínicas de hospital. Esta matriz também se mostrou complexa contendo várias substâncias orgânicas recalcitrantes (DBO₅/DQO = 0,32), com extrema toxicidade aguda para organismos de *D. magna* (FT 128) e inibição do crescimento de sementes de *L. sativa*.

As configurações distintas de tratamento foto-Fenton mostraram que a radiação UVA-Vis propiciada pela lâmpada suspensa não foi eficiente na remoção de matéria orgânica ou fenóis, mas diminuiu a toxicidade aguda para *D. magna* ~75% (FT 32). No entanto, esses tratamentos inibiram a germinação de sementes de *L. sativa*. Os tratamentos realizados pela fonte de radiação submersa obtiveram remoções de DQO superiores a 95% e fenóis maiores que 54%.

O sistema com radiação UVC-Vis (MT) também reduziu a toxicidade para *D. magna* em ~75%. Por outro lado, o tratamento realizado por radiação UVA-Vis (MP) diminuiu a toxicidade em ~98% (FT 2) e foi o único tratamento que não resultou em efeito tóxico para sementes de *L. sativa*.

RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Como recomendações para o trabalho conduzido com a matriz de efluente hospitalar, os trabalhos futuros devem avaliar outras taxas de aplicação superficial do reator, alterar o tempo de detenção hidráulico e aumentar a carga orgânica volumétrica, a fim de otimizar o processo biológico de tratamento deste efluente no reator tipo UASB. Ademais, sugere-se que seja realizado também o monitoramento de micropoluentes presentes dos efluentes hospitalares e a taxa de produção de metano a partir da digestão anaeróbia.

Ainda na perspectiva do efluente hospitalar, deve-se realizar outros bioensaios visando a determinação da toxicidade com outros organismos teste de diferentes níveis tróficos, incluindo-se testes de toxicidade crônica, tal como reprodução da biomassa de algas *R. subcapitata*, genotoxicidade com organismos de *D. magna* entre outros.

Em relação aos processos avançados de oxidação aplicados como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, os estudos futuros devem conduzir a reação ao tempo necessário para que não sejam observados efeitos tóxicos nos organismos testes. Recomenda-se, também, aplicar os organismos estudados e verificar a capacidade de desinfecção, remoção de bactérias e genes resistentes a antimicrobianos.

Para o trabalho realizado com o efluente de equipamento de análises clínicas de hospital, assim como o efluente hospitalar, os próximos trabalhos devem abordar a aplicabilidade dos processos baseados na reação Fenton em pH natural (próximos à neutralidade) e também operados por fluxo contínuo.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12713** - Ecotoxicologia aquática — Toxicidade aguda — Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). ABNT, vol. 12713, p. 1–33, 2016a. .
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15469** - Ecotoxicologia — Coleta, preservação e preparo de amostras. , p. 1–22, 2016b. .
- ADAMS, ELIANE; NEVES, BRUNO B.; PROLA, LIZIÊ D.T.; DE LIZ, MARCUS V.; MARTINS, LUCIA R.R.; RAMSDORF, WANESSA A.; DE FREITAS, ADRIANE M. **Ecotoxicity and genotoxicity assessment of losartan after UV/H₂O₂ and UVC/photolysis treatments.** *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 19, p. 23812–23821, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11420-9>.
- AL MOMANI, FARES; SANS, CARMEN; ESPLUGAS, SANTIAGO. **A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 107, no. 3, p. 123–129, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.015>.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Atlas Esgotos.** Brasília: Agência Nacional de Águas, 2020.
- ANTONOPOULOU, MARIA; KOSMA, CHRISTINA; ALBANIS, TRIANTAFYLLOS; KONSTANTINOOU, IOANNIS. **Science of the Total Environment An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale.** *Science of the Total Environment*, vol. 765, p. 144163, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.144163. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>.
- ARSLAN, AYLA; VELI, SEVIL; BINGÖL, DENIZ. **Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes.** *Separation and Purification Technology*, vol. 132, p. 561–567, 2014. DOI 10.1016/j.seppur.2014.05.036. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.036>.
- AYDIN, SENAR; AYDIN, MEHMET EMIN; ULVI, ARZU; KILIC, HAVVA. **Antibiotics in hospital effluents: occurrence, contribution to urban wastewater, removal in a wastewater treatment plant, and environmental risk assessment.** *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 1, p. 544–558, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3563-0>.
- BERTO, JOSIANI; ROCHENBACH, GISELE CANAN; BARREIROS, MARCO ANTONIO B.; CORRÊA, ALBERTINA X.R.; PELUSO-SILVA, SANDRA; RADETSKI, CLAUDEMIR MARCOS. **Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewaters.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 72, no. 4, p. 1076–1081, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.12.002>.

BHARDWAJ, SANJEEV K.; SINGH, HARPREET; DEEP, AKASH; KHATRI, MADHU; BHAUMIK, JAYEETA; KIM, KI-HYUN; BHARDWAJ, NEHA. **UVC-based photoinactivation as an efficient tool to control the transmission of coronaviruses**. *Science of The Total Environment*, vol. 792, p. 148548, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2021.148548. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148548>.

BOCZKAJ, GRZEGORZ; FERNANDES, ANDRÉ. **Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review**. *Chemical Engineering Journal*, vol. 320, p. 608–633, 2017. DOI 10.1016/j.cej.2017.03.084. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.

BORBA, FERNANDO HENRIQUE; MÓDENES, APARECIDO NIVALDO; ESPINOZA-QUIÑONES, FERNANDO RODOLFO; MANENTI, DIEGO; NOGUEIRA, DANIELE; BERGAMASCO, ROSÂNGELA. **Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton**. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)*, vol. 31, p. 44–53, 2014. .

BORGES, ERICKSON ALEXANDRE MARQUES AGUIAR; SANTOS, ANA SILVIA PEREIRA DOS. **Desenvolvimento da Aplicação dos Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo (UASB) no Brasil**. *Revista Internacional de Ciências*, vol. 7, no. 2, p. 247–264, 2018. <https://doi.org/10.12957/ric.2017.29258>.

BOUCENNA, AMIRA; OTURAN, NIHAL; CHABANI, MALIKA; BOUAFIA-CHERGUI, SOUAD; OTURAN, MEHMET A. **Degradation of Nystatin in aqueous medium by coupling UV-C irradiation, H₂O₂ photolysis, and photo-Fenton processes**. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 22, p. 23149–23161, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05530-2>.

BRAZIL. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430**, de 13 de Maio de 2011. , p. 8, 2011. Available at: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

CAMPOS, CLÁUDIO MILTON MONTENEGRO; LUIZ, FÁTIMA APARECIDA RESENDE DE; BOTELHO, CLÁUDIO GOUVÊA; DAMASCENO, LEONARDO HENRIQUE SOARES. **Avaliação da eficiência do reator UASB tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas**. *Ciência e Agrotecnologia*, vol. 28, no. 6, p. 1376–1384, 2004. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542004000600021>.

CARRA, IRENE; SANTOS-JUANES, LUCAS; ACIÉN FERNÁNDEZ, FRANCISCO GABRIEL; MALATO, SIXTO; SÁNCHEZ PÉREZ, JOSÉ ANTONIO. **New approach to solar photo-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology**. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 279, p. 322–329, 2014. DOI 10.1016/j.jhazmat.2014.07.010. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.010>.

CARRARO, E.; BONETTA, SI; BERTINO, C.; LORENZI, E.; BONETTA, SA; GILLI, G. **Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries**. *Journal of Environmental Management*, vol. 168, p. 185–199, 2016. DOI 10.1016/j.jenvman.2015.11.021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.021>.

CASTRO, GLEYSON B; BERNEGOSI, ALINE C; SOUSA, BRUNO JOSÉ DE O; DE, MARA R; SILVA, LIMA E; SILVA, FERNANDO R DA; FREITAS, BÁRBARA LUÍZA S; OGURA, ALLAN P; CORBI, JULIANO J; CASTRO, GLEYSON B; BERNEGOSI, ALINE C; SOUSA, BRUNO JOSÉ DE O. **Global occurrence of SARS-CoV-2 in environmental aquatic matrices and its implications for sanitation and vulnerabilities in Brazil and developing countries.** International Journal of Environmental Health Research, vol. 00, no. 00, p. 1–40, 2021. DOI 10.1080/09603123.2021.1949437. Available at: <https://doi.org/10.1080/09603123.2021.1949437>.

CHERNICHARO, CARLOS AUGUSTO DE LEMOS. **Anaerobic Reactors.** [S. l.]: IWA Publishing, 2015. vol. 6, . <https://doi.org/10.2166/9781780402116>.

CHOW, Y. N.; LEE, L. K.; FOO, K. Y. **Scientific rationale of hospital discharge as a sustainable source of irrigation water: Detection, phytological assessment and toxicity verification.** Process Safety and Environmental Protection, vol. 148, p. 834–845, 2021. DOI 10.1016/j.psep.2021.01.051. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.01.051>.

COSTA, ELIZANGELA P.; ROCCAMANTE, MELINA; AMORIM, CAMILA C.; OLLER, ISABEL; SÁNCHEZ PÉREZ, JOSÉ A.; MALATO, SIXTO. **New trend on open solar photoreactors to treat micropollutants by photo-Fenton at circumneutral pH: Increasing optical pathway.** Chemical Engineering Journal, vol. 385, no. September 2019, p. 123982, 2020. DOI 10.1016/j.cej.2019.123982. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123982>.

COSTA, ELIZÂNGELA P; STARLING, MARIA CLARA V M; AMORIM, CAMILA C. **Simultaneous removal of emerging contaminants and disinfection for municipal wastewater treatment plant effluent quality improvement: a systemic analysis of the literature.** Environmental Science and Pollution Research, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12363-5>.

COSTA, ELIZÂNGELA PINHEIRO. **Removal of contaminants of emerging concern and disinfection in secondary municipal wastewater by circumneutral solar photo-Fenton in open reactors.** 220 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte: [s. n.], 2021.

CUERVO LUMBAQUE, ELISABETH; CARDOSO, RENATA M.; DE ARAÚJO GOMES, ADRIANO; MALATO, SIXTO; SÁNCHEZ PÉREZ, JOSÉ A.; SIRTORI, CARLA. **Removal of pharmaceuticals in hospital wastewater by solar photo-Fenton with Fe³⁺-EDDS using a pilot raceway pond reactor: Transformation products and in silico toxicity assessment.** Microchemical Journal, vol. 164, no. February, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106014>.

DELLA-FLORA, ALEXANDRE; WILDE, MARCELO L.; LIMA, DIANA; LIMA, EDER C.; SIRTORI, CARLA. **Combination of tertiary solar photo-Fenton and adsorption processes in the treatment of hospital wastewater: The removal of pharmaceuticals and their transformation products.** Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 9, no. 4, p. 105666, 2021. DOI 10.1016/j.jece.2021.105666. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105666>.

DENG, YANG; ZHAO, RENZUN. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment.** Current Pollution Reports, vol. 1, no. 3, p. 167–176, 2015. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.

DI BERNARDO, LUIZ; DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; VOLTAN, PAULO EDUARDO NOGUEIRA. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** 3^a. São Carlos: LDiBe, 2017.

DUAN, WEIYAN; MENG, FANPING; CUI, HONGWU; LIN, YUFEI; WANG, GUOSHAN; WU, JIANGYUE. **Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review.** Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 157, no. November 2017, p. 441–456, 2018. DOI 10.1016/j.ecoenv.2018.03.089. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.089>.

EGBUIKWEM, PRECIOUS N.; MIERZWA, JOSE C.; SAROJ, DEVENDRA P. **Assessment of suspended growth biological process for treatment and reuse of mixed wastewater for irrigation of edible crops under hydroponic conditions.** Agricultural Water Management, vol. 231, no. January, p. 106034, 2020. DOI 10.1016/j.agwat.2020.106034. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2020.106034>.

EMMANUEL, E.; PERRODIN, Y.; KECK, G.; BLANCHARD, J. M.; VERMANDE, P. **Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: A proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network.** Journal of Hazardous Materials, vol. 117, no. 1, p. 1–11, 2005.

ESCHER, BEATE I.; BAUMGARTNER, REBEKKA; KOLLER, MIRJAM; TREYER, KARIN; LIENERT, JUDIT; MCARDELL, CHRISTA S. **Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater.** Water Research, vol. 45, no. 1, p. 75–92, 2011. DOI 10.1016/j.watres.2010.08.019. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.019>.

FARROKHI, MEHRDAD; MAHDAVIANPOUR, MOSTAFA; SHIRZAD-SIBONI, MEHDI; NAIMI-JOUBANI, MOHAMMAD; JAMALI, HAMZEH ALI. **Intrinsic kinetics for fixed bed bioreactor in hospital wastewater treatment.** Water Science and Technology, vol. 74, no. 8, p. 1992–1998, 2016. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.399>.

FELIS, EWA; KALKA, JOANNA; SOCHACKI, ADAM; KOWALSKA, KATARZYNA; BAJKACZ, SYLWIA; HARNISZ, MONIKA; KORZENIEWSKA, EWA. **Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment - occurrence and environmental implications.** European Journal of Pharmacology, vol. 866, no. August 2019, p. 172813, 2020. DOI 10.1016/j.ejphar.2019.172813. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2019.172813>.

FERRO, THAYSE NATHALIE; DE CARVALHO, KARINA QUERNE; DE LIMA, MATEUS XAVIER; BARANA, ANA CLÁUDIA; KREUTZ, CRISTIANE; GAUZA, OLGA REGINA; PASSIG, FERNANDO HERMES. **Influence of HRT and carbon source on the enhancement of nutrient removal in an Anaerobic-Oxic-Anoxic (AOA) system.** Environmental Technology, p. 1–14, 16 Feb. 2021. DOI 10.1080/09593330.2021.1882586. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2021.1882586>.

FOUNTOULAKIS, M. S.; MARKAKIS, N.; PETOUSHI, I.; MANIOS, T. **Single house on-site grey water treatment using a submerged membrane bioreactor for toilet flushing.** *Science of the Total Environment*, vol. 551–552, p. 706–711, 2016. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.02.057. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.057>.

FREITAS, A. M.; RIVAS, G.; CAMPOS-MAÑAS, M. C.; CASAS LÓPEZ, J. L.; AGÜERA, A.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. **Ecotoxicity evaluation of a WWTP effluent treated by solar photo-Fenton at neutral pH in a raceway pond reactor.** *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 2, p. 1093–1104, 1 Jan. 2017. DOI 10.1007/s11356-016-7101-7. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-016-7101-7>. Accessed on: 4 Feb. 2021.

GAUTAM, AJAY KUMAR; KUMAR, SUNIL; SABUMON, P. C. **Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater.** *Journal of Environmental Management*, vol. 83, no. 3, p. 298–306, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.03.009>.

GHOLOPOUR, SAHAR; NIKAEEN, MAHNAZ; FARHADKHANI, MARZIEH; NIKMANESH, BAHRAM. **Survey of *Listeria monocytogenes* contamination of various environmental samples and associated health risks.** *Food Control*, vol. 108, no. April 2019, p. 106843, 2020. DOI 10.1016/j.foodcont.2019.106843. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106843>.

GONZALEZ-GIL, LORENA; MAURICIO-IGLESIAS, MIGUEL; SERRANO, DENISSE; LEMA, JUAN M.; CARBALLA, MARTA. **Role of methanogenesis on the biotransformation of organic micropollutants during anaerobic digestion.** *Science of the Total Environment*, vol. 622–623, p. 459–466, 2018. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.12.004. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.004>.

HUANG, C. P.; DONG, CHENGDI; TANG, ZHONGHUNG. **Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Waste Management*, vol. 13, no. 5–7, p. 361–377, 1993. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D).

JAÉN-GIL, ADRIÁN; BUTTIGLIERI, GIANLUIGI; BENITO, ALEIX; MIR-TUTUSAUS, JOSEP ANTON; GONZALEZ-OLMOS, RAFAEL; CAMINAL, GLÒRIA; BARCELÓ, DAMIÀ; SARRÀ, MONTSERRAT; RODRIGUEZ-MOZAZ, SARA. **Combining biological processes with UV/H₂O₂ for metoprolol and metoprolol acid removal in hospital wastewater.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 404, no. July 2020, p. 126482, 2021. DOI 10.1016/j.cej.2020.126482. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126482>.

KAJITVICHYANUKUL, PUANGRAT; SUNTRONVIPART, NATTAPOL. **Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 138, no. 2, p. 384–391, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.064>.

KHAN, AFZAL HUSAIN; KHAN, NADEEM A.; AHMED, SIRAJUDDIN; DHINGRA, AASTHA; SINGH, CHANDRA PRATAP; KHAN, SAIF ULLAH; MOHAMMADI, ALI AKBAR; CHANGANI, FAZLOLLAH; YOUSEFI, MAHMOOD; ALAM, SHAMSHAD; VAMBOL, SERGIJ; VAMBOL, VIOLA; KHURSHEED, ANWAR; ALI, IMRAN.

Application of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, vol. 269, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122411>.

KHAN, NADEEM A.; AHMED, SIRAJUDDIN; FAROOQI, IZHARUL HAQ; ALI, IMRAN; VAMBOL, V.; CHANGANI, FAZLOLLAH; YOUSEFI, MAHMOOD; VAMBOL, SERGIJ; KHAN, SAIF ULLAH; KHAN, AFZAL HUSAIN. **Occurrence, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: A critical review.** *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 129, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115921>.

KLAMERTH, N.; MIRANDA, N.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M. **Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂.** *Catalysis Today*, vol. 144, no. 1–2, p. 124–130, 15 Jun. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.024>.

KUMARI, ASTHA; MAURYA, NITYANAND SINGH; TIWARI, BHAGYASHREE. **Hospital wastewater treatment scenario around the globe.** [S. l.]: BV, 2020. DOI 10.1016/b978-0-12-819722-6.00015-8. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-819722-6.00015-8>.

LADO RIBEIRO, ANA R.; MOREIRA, NUNO F.F.; LI PUMA, GIANLUCA; SILVA, ADRIÁN M.T. **Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 363, p. 155–173, 1 May 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.

LEE, YUNHO; KOVALOVA, LUBOMIRA; MCADELL, CHRISTA S.; VON GUNTEN, URS. **Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent.** *Water Research*, vol. 64, p. 134–148, 2014. DOI 10.1016/j.watres.2014.06.027. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.027>.

LETTINGA, G.; HULSHOFF POL, L. W.; KOSTER, I. W.; WIEGANT, W. M.; DE ZEEUW, W. J.; RINZEMA, A.; GRIN, P. C.; ROERSMA, R. E.; HOBMA, S. W. **High-rate anaerobic waste-water treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions.** *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, vol. 2, no. 1, p. 253, 1984. <https://doi.org/10.1080/02648725.1984.10647801>.

LOUBIÈRE, KARINE; OELGEMÖLLER, MICHAEL; AILLET, TRISTAN; DECHY-CABARET, ODILE; PRAT, LAURENT. **Continuous-flow photochemistry: A need for chemical engineering.** *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 104, p. 120–132, 2016. DOI 10.1016/j.cep.2016.02.008. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.02.008>.

LYU, JIE; PARK, JIHAEE; KUMAR PANDEY, LALIT; CHOI, SOYEON; LEE, HOJUN; DE SAEGER, JONAS; DEPUYDT, STEPHEN; HAN, TAEJUN. **Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 149, no. October 2017, p. 225–232, 2018. DOI 10.1016/j.ecoenv.2017.11.006. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.006>.

MACHADO, GUSTAVO; YOKOYAMA, LÍDIA. **Estudo De Tratamento De Efluente De Serviço De Saúde Para Redução De Custos Econômicos E Impactos Ambientais.** *Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)*, vol. 55, no. 1, p. 89–102, 2020. <https://doi.org/10.5327/z2176-947820200620>.

MAJUMDER, ABHRADEEP; GUPTA, ASHOK KUMAR; GHOSAL, PARTHA SARATHI; VARMA, MAHESH. **A review on hospital wastewater treatment: A special emphasis on occurrence and removal of pharmaceutically active compounds, resistant microorganisms, and SARS-CoV-2.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 2, p. 104812, 2021. DOI 10.1016/j.jece.2020.104812. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104812>.

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*, vol. 147, no. 1, p. 1–59, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.

MALATO, SIXTO; BLANCO, JULIÁN; ALARCÓN, DIEGO C.; MALDONADO, MANUEL I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, PILAR; GERNJAK, WOLFGANG. **Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors.** *Catalysis Today*, vol. 122, no. 1–2, p. 137–149, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.034>.

MARCELINO, GABRIELA RIBEIRO; DE CARVALHO, KARINA QUERNE; DE LIMA, MATEUS XAVIER; PASSIG, FERNANDO HERMES; BELINI, ALDRIA DIANA; BERNARDELLI, JOSSY KARLA BRASIL; NAGALLI, ANDRÉ. **Construction waste as substrate in vertical subsuperficial constructed wetlands treating organic matter, ibuprofenhene, acetaminophen and ethinylestradiol from low-strength synthetic wastewater.** *Science of the Total Environment*, vol. 728, p. 138771, 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.138771. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138771>.

MARMITT, SANDRO; PIROTTA, LILIAN V. **Artigo.** vol. 33, no. 2, p. 384–388, 2010. .

MARTINS, AYRTON F.; MAYER, FRANCIELI; CONFORTIN, ELIZA C.; FRANK, CARLA DA S. **A study of photocatalytic processes involving the degradation of the organic load and amoxicillin in hospital wastewater.** *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 37, no. 4–5, p. 365–371, 2009. <https://doi.org/10.1002/clen.200800022>.

METCALF & EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos.** 5ª. Porto Alegre: Mc Graw Hill Education; Bookman, 2016.

MICHAEL, STELLA G.; MICHAEL-KORDATOU, IRENE; BERETSOU, VASILIKI G.; JÄGER, THOMAS; MICHAEL, COSTAS; SCHWARTZ, THOMAS; FATTA-KASSINOS, DESPO. **Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on activated carbon for the minimisation of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater.** *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 244, p. 871–880, 5 May 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.030>.

MUBEDI, JOSUÉ ILUNGA; DEVARAJAN, NARESH; FAUCHEUR, SÉVERINE LE; MPUTU, JOHN KAYEMBE; ATIBU, EMMANUEL K.; SIVALINGAM, PERIYASAMY; PRABAKAR, KANDASAMY; MPIANA, PIUS T.; WILDI, WALTER; POTÉ, JOHN. **Effects of untreated hospital effluents on the accumulation of toxic metals in sediments of receiving system under tropical conditions: Case of south india and democratic republic of congo.** *Chemosphere*, vol. 93, no. 6, p. 1070–1076, 2013. DOI 10.1016/j.chemosphere.2013.05.080. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.080>.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 98, no. 1–3, p. 33–50, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0).

NOGUEIRA, RAQUEL F.PUPO; OLIVEIRA, MIRELA C.; PATERLINI, WILLIAN C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate.** *Talanta*, vol. 66, no. 1, p. 86–91, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>.

OLIVEIRA, SÍLVIA C.; VON SPERLING, MARCOS. **Reliability analysis of wastewater treatment plants.** *Water Research*, vol. 42, no. 4–5, p. 1182–1194, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.09.001>.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review.** *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 20, p. 4141–4166, 2011. DOI 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>.

OLLER, ISABEL; MALATO, SIXTO. **Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern.** *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 29, p. 100458, 2021. DOI 10.1016/j.cogsc.2021.100458. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100458>.

ORIAS, FRÉDÉRIC; PERRODIN, YVES. **Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review.** *Science of the Total Environment*, vol. 454–455, p. 250–276, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.064>.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; ESTEBAN GARCÍA, B.; BALLESTEROS MARTÍN, M. M.; FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, P.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. **Inactivation of natural enteric bacteria in real municipal wastewater by solar photo-Fenton at neutral pH.** *Water Research*, vol. 63, p. 316–324, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.034>.

PALLI, LAURA; SPINA, FEDERICA; VARESE, GIOVANNA CRISTINA; VINCENZI, MARCO; ARAGNO, MARIO; ARCANGELI, GIULIO; MUCCI, NICOLA; SANTIANNI, DANIELA; CAFFAZ, SIMONE; GORI, RICCARDO. **Occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Tuscany: An effect-based approach to evaluate the potential environmental impact.** *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 222, no. 4, p. 717–725, 2019. DOI 10.1016/j.ijheh.2019.05.006. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.05.006>.

PETROVICH, MORGAN L.; ZILBERMAN, ADI; KAPLAN, AVIV; ELIRAZ, GEFEN R.; WANG, YUBO; LANGENFELD, KATHRYN; DUHAIME, MELISSA; WIGGINTON, KRISTA; PORETSKY, RACHEL; AVISAR, DROR; WELLS, GEORGE F. **Microbial and Viral Communities and Their Antibiotic Resistance Genes Throughout a Hospital Wastewater Treatment System.** *Frontiers in Microbiology*, vol. 11, no. February, p. 1–13, 2020. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00153>.

PIGNATELLO, JOSEPH J.; OLIVEROS, ESTHER; MACKAY, ALLISON. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, no. 1, p. 1–84, Jan. 2006. DOI 10.1080/10643380500326564. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380500326564>. Accessed on: 5 Feb. 2021.

POOLE, ANDREW J. **Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation.** *Water Research*, vol. 38, no. 14–15, p. 3458–3464, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.06.001>.

PRADO, T.; PEREIRA, W. C.; SILVA, D. M.; SEKI, L. M.; CARVALHO, A. P.D.A.; ASENSI, M. D. **Detection of extended-spectrum β -lactamase-producing *Klebsiella pneumoniae* in effluents and sludge of a hospital sewage treatment plant.** *Letters in Applied Microbiology*, vol. 46, no. 1, p. 136–141, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2007.02275.x>.

PRAYITNO; KUSUMA, ZAENAL; YANUWIADI, BAGYO; LAKSMONO, RUDY W.; KAMAHARA, HIROTSUGU; DAIMON, HIROYUKI. **Hospital wastewater treatment using aerated fixed film biofilter - Ozonation (Af2b/O3).** *Advances in Environmental Biology*, vol. 8, no. 5, p. 1251–1259, 2014. .

PRIAC, ANNE; BADOT, PIERRE MARIE; CRINI, GRÉGORIO. **Évaluation de la phytotoxicité d'eaux de rejets via *Lactuca sativa* : paramètres des tests de germination et d'élongation.** *Comptes Rendus - Biologies*, vol. 340, no. 3, p. 188–194, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2017.01.002>.

RIPLEY, L E; BOYLE, W C; CONVERSE, J C. **Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes.** *Water Pollution Control Federation*, vol. 58, no. 5, p. 406–411, 1986. Available at: <http://www.jstor.org/stable/25042933>.

RIZZO, LUIGI. **Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment.** *Water Research*, vol. 45, no. 15, p. 4311–4340, 2011. DOI 10.1016/j.watres.2011.05.035. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.035>.

RIZZO, LUIGI; GERNJAK, WOLFGANG; KRZEMINSKI, PAWEL; MALATO, SIXTO; MCARDELL, CHRISTA S.; PEREZ, JOSE ANTONIO SANCHEZ; SCHAAR, HEIDEMARIE; FATTA-KASSINOS, DESPO. **Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries.** *Science of the Total Environment*, vol. 710, p. 136312, 25 Mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136312>.

RIZZO, LUIGI; MALATO, SIXTO; ANTAKYALI, DEMET; BERETSOU, VASILIKI G.; ĐOLIĆ, MAJA B.; GERNJAK, WOLFGANG; HEATH, ESTER; IVANCEV-TUMBAS, IVANA; KARAOLIA, POPI; LADO RIBEIRO, ANA R.; MASCOLO, GIUSEPPE; MCARDELL, CHRISTA S.; SCHAAR, HEIDEMARIE; SILVA, ADRIÁN M.T.; FATTA-KASSINOS, DESPO. **Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater.** *Science of the Total Environment*, vol. 655, no. October 2018, p. 986–1008, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>.

RODEA-PALOMARES, ISMAEL; GONZÁLEZ-PLEITER, MIGUEL; MARTÍN-BETANCOR, KEILA; ROSAL, ROBERTO; FERNÁNDEZ-PIÑAS, FRANCISCA. **Additivity and interactions in ecotoxicity of pollutant mixtures: Some Patterns, Conclusions, and open questions.** *Toxics*, vol. 3, no. 4, p. 342–369, 2015. <https://doi.org/10.3390/toxics3040342>.

RODRIGUES-SILVA, FERNANDO. **Degradação de Atrazina, Rifampicina e 17 α -Ethinilestradiol em Água Residuária Sintética por Tratamento Anaeróbico em Reator tipo UASB Combinado com Processos Avançados de Oxidação.** 2020, 199 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Curitiba: [s. n.], 2020.

RODRIGUES, LUCIANO S.; SILVA, ISRAEL J. DA; ZOCCATO, MANON C. DE O.; PAPA, DÉBORA N.; SPERLING, MARCOS V.; OLIVEIRA, PAULO R. DE. **Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas residuárias de suinocultura.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 14, no. 1, p. 94–100, 2010. <https://doi.org/10.1590/s1415-43662010000100013>.

ROTH, JONAR JOHANNES; PASSIG, FERNANDO HERMES; ZANETTI, FRANCINE LEAL; PELISSARI, CATIANE; SEZERINO, PABLO HELENO; NAGALLI, ANDRÉ; CARVALHO, KARINA QUERNE DE. **Influence of the flooded time on the performance of a tidal flow constructed wetland treating urban stream water.** *Science of the Total Environment*, vol. 758, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143652>.

SÁ, ROBERSON DAVIS; RODRÍGUEZ-PÉREZ, ADRIANA PATRICIA; RODRIGUES-SILVA, FERNANDO; DE PAULA, VINICIUS DE CARVALHO SOARES; PROLA, LIZIÊ DANIELA TENTLER; DE FREITAS, ADRIANE MARTINS; DE CARVALHO, KARINA QUERNE; DE LIZ, MARCUS VINICIUS. **Treatment of a clinical analysis laboratory wastewater from a hospital by photo-Fenton process at four radiation settings and toxicity response.** *Environmental Science and Pollution Research*, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12860-7>.

SANTOS, LÚCIA H.M.L.M.; GROS, MERITXELL; RODRIGUEZ-MOZAZ, SARA; DELERUE-MATOS, CRISTINA; PENA, ANGELINA; BARCELÓ, DAMIÀ; MONTENEGRO, M. CONCEIÇÃO 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*, vol. 461–462, p. 302–316, 2013. DOI 10.1016/j.scitotenv.2013.04.077. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077>.

SCHICK, R; STRASSER, I; STABEL, H.H. SHIC 1997 - **Fluorometric determination of low H₂O₂ concentration in water.** Vol. 31, no. 6, p. 1371–1378, 1997. .

SEGURA, YOLANDA; CRUZ DEL ÁLAMO, ANA; MUNOZ, MACARENA; ÁLVAREZ-TORRELLAS, SILVIA; GARCÍA, JUAN; CASAS, JOSE A.; DE PEDRO, ZAHARA M.; MARTÍNEZ, FERNANDO. **A comparative study among catalytic wet air oxidation, Fenton, and Photo-Fenton technologies for the on-site treatment of hospital wastewater.** *Journal of Environmental Management*, vol. 290, no. December 2020, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112624>.

SERPONE, NICK. **Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 104, no. 1–3, p. 1–12, 1997. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04538-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04538-8).

SHARMA, MEENA KUMARI; KAZMI, ABSAR AHMAD. **Performance evaluation of a single household anaerobic packaged system for onsite domestic wastewater treatment.** *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 20, p. 9216–9225, 2016. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1029004>.

SILVA, GIZELE D.; MARSON, EDUARDO O.; BATISTA, LETÍCIA L.; UEIRA-VIEIRA, CARLOS; STARLING, MARIA CLARA V.M.; TROVÓ, ALAM G. **Contrasting the performance of photo-Fenton at neutral pH in the presence of different organic iron-complexes using hydrogen peroxide or persulfate as oxidants for naproxen degradation and removal of antimicrobial activity.** *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 147, p. 798–807, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.01.005>.

SOBRERO, MARIA CECILIA; RONCO, ALICIA. **Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa*.** L. Imta, p. 55–67, 2009.

STARLING, MARIA CLARA V M; COSTA, ELIZÂNGELA P; SOUZA, FELIPE A; MACHADO, ELAYNE C; ARAUJO, JULIANA C; AMORIM, CAMILA C. **Persulfate mediated solar photo-Fenton aiming at wastewater treatment plant effluent improvement at neutral PH: emerging contaminant removal, disinfection, and elimination of antibiotic-resistant bacteria.** *Environmental Science and Pollution Research*, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11802-z>.

STARLING, MARIA CLARA V M; MENDONÇA NETO, RONDON P; PIRES, GIOVANNA F F; VILELA, PÂMELA B; AMORIM, CAMILA C. **Combat of antimicrobial resistance in municipal wastewater treatment plant effluent via solar advanced oxidation processes: Achievements and perspectives.** *Science of the Total Environment*, vol. 786, p. 147448, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2021.147448. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147448>.

TARR, MATHEW A. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications.** 1st editio. New Orleans: CRC Press, 2003. Available at: [https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications&author=M.A. Tarr&publication_year=2003](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Chemical+Degradation+Methods+for+Wastes+and+Pollutants+-+Environmental+and+Industrial+Applications&author=M.A.+Tarr&publication_year=2003).

TORRES, PATRICIA; FORESTI, EUGÊNIO. **Desempenho de um reator anaerobio de manta de lodo (uasb) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitarios.** 1992. Universidade de São Paulo, 1992.

TROVÓ, ALAM G.; PUPO NOGUEIRA, RAQUEL F.; AGÜERA, ANA; FERNANDEZ-ALBA, AMADEO R.; MALATO, SIXTO. **Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species.** *Water Research*, vol. 46, no. 16, p. 5374–5380, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.015>.

UTZIG, LARISA M.; LIMA, RUBIA M.; GOMES, MONIKE F.; RAMSDORF, WANESSA A.; MARTINS, LUCIA R.R.; LIZ, MARCUS V.; FREITAS, ADRIANE M. **Ecotoxicity response of chlorpyrifos in Aedes aegypti larvae and Lactuca sativa seeds after UV/H₂O₂ and UVC oxidation.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 169, no. August 2018, p. 449–456, 2019. DOI 10.1016/j.ecoenv.2018.11.003. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.003>.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. **Hospital effluent:** Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, vol. 430, p. 109–118, 2012. DOI 10.1016/j.scitotenv.2012.04.055. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.055>.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. **What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives.** *Science of the Total Environment*, vol. 514, p. 467–491, 2015. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.02.020. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.020>.

VINGE, SYDNEY L.; SHAHEEN, SAMUEL W.; SHARPLESS, CHARLES M.; LINDEN, KARL G. **Nitrate with benefits:** Optimizing radical production during UV water treatment. *Environmental Science: Water Research and Technology*, vol. 6, no. 4, p. 1163–1175, 2020. <https://doi.org/10.1039/c9ew01138b>.

VOOLAPALLI, RAVI K.; STUCKEY, DAVID C. **Relative importance of trophic group concentrations during anaerobic degradation of volatile fatty acids.** Applied and Environmental Microbiology, vol. 65, no. 11, p. 5009–5016, 1999. <https://doi.org/10.1128/aem.65.11.5009-5016.1999>.

WANG, JIANLONG; WANG, SHIZONG. **Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism.** Chemical Engineering Journal, vol. 401, no. June, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>.

WANG, JIANLONG; WANG, SHIZONG. **Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment : An overview.** Journal of Cleaner Production, vol. 315, no. July, p. 128202, 2021. DOI 10.1016/j.jclepro.2021.128202. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128202>.

WILDE, MARCELO L.; MONTIPÓ, SHEILA; MARTINS, AYRTON F. **Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation.** Water Research, vol. 48, no. 1, p. 280–295, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.039>.

YOUNG, BRIAN JONATHAN; RIERA, NICOLÁS IVÁN; BEILY, MARÍA EUGENIA; BRES, PATRICIA ALINA; CRESPO, DIANA CRISTINA; RONCO, ALICIA ESTELA. **Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*.** Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 76, no. 1, p. 182–186, 1 Feb. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019>.

ZOTESSO, JAQUELINE PIRÃO; COSSICH, ENEIDA SALA; JANEIRO, VANDERLY; TAVARES, CÉLIA REGINA GRANHEN. **Treatment of hospital laundry wastewater by UV/H₂O₂ process.** Environmental Science and Pollution Research, vol. 24, no. 7, p. 6278–6287, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6860-5>.

ZUO, YUEGANG; DENG, YIWEI. **The near-UV absorption constants for nitrite ion in aqueous solution.** Chemosphere, vol. 36, no. 1, p. 181–188, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10028-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10028-5).

APÊNDICE A – Artigo publicado em periódico



Treatment of a clinical analysis laboratory wastewater from a hospital by photo-Fenton process at four radiation settings and toxicity response

Roberson Davis Sá¹ · Adriana Patricia Rodríguez-Pérez¹ · Fernando Rodrigues-Silva¹ · Vinicius de Carvalho Soares de Paula² · Liziê Daniela Tentler Prola¹ · Adriane Martins de Freitas^{1,2} · Karina Querne de Carvalho³ · Marcus Vinicius de Liz¹

Received: 13 July 2020 / Accepted: 4 February 2021 / Published online: 19 February 2021
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

Abstract

The photo-Fenton process was performed with four radiation settings to treat clinical analysis laboratory wastewater (CALWW) from a hospital, with the aim of evaluating its treatability and acute toxicity response in *Daphnia magna* and *Lactuca sativa*. The experiments were performed in a borosilicate bench-scale conventional reactor for 320 min. The light radiation was suspended 13 cm from the CALWW surface for mild radiation or immersed into the matrix for intense radiation. All photo-Fenton experimental conditions were set at pH 3.0, 15 mg L⁻¹ of Fe²⁺, and initial H₂O₂ of 300 mg L⁻¹. The initial Fe²⁺ concentration was converted to Fe³⁺ ion in the first 15 min of photooxidation for all processes. Furthermore, the intense radiation processes regenerated Fe²⁺ faster than other systems. Neither mild UVA-Vis nor mild UVC-Vis radiation significantly treated the organic matter or phenols. However, mild UVC-Vis resulted in a higher biodegradability transformation rate (biochemical oxygen demand/chemical oxygen demand 0.51), indicating that it could treat more recalcitrant organic matter than mild UVA-Vis. Intense radiation proved to be more efficient, with a chemical oxygen demand removal rate of 95% for intense UVA-Vis and 99% for intense UVC-Vis treatments. All treatments reduced acute toxicity in *D. magna*. Moreover, photo-Fenton treatment by intense UVA-Vis decreased toxicity -98%, compared to mild and intense UVC-Vis, -75%. Both of the mild radiation treatments inhibited the germination of *L. sativa* seeds. The intense UVA-Vis photo-Fenton treatment was the only setting that removed phytotoxicity, resulting in a non-significant effect, and the intense UVC-Vis treatment inhibited the seed growth.

Keywords Mild radiation · Intense radiation · Biodegradability · AOP · *Daphnia magna* · *Lactuca sativa*

Responsible Editor: Vitor Pais Vilar

✉ Liziê Daniela Tentler Prola
lizieprola@hotmail.com

¹ Research Group on Water and Wastewater Advanced Treatment Technologies (GPTec), Department of Chemistry and Biology, Federal University of Technology-Paraná (UTFPR), Deputado Heitor de Alencar Furtado St., 5000, Ecoville, Curitiba, Paraná 81280-340, Brazil

² Laboratory of Ecotoxicology, Department of Chemistry and Biology, Federal University of Technology-Paraná (UTFPR), Deputado Heitor de Alencar Furtado St., 5000, Ecoville, Curitiba, Paraná 81280-340, Brazil

³ Civil Construction Academic Department, Federal University of Technology-Paraná (UTFPR), Deputado Heitor de Alencar Furtado St., 5000, Ecoville, Curitiba, Paraná 81280-340, Brazil

Introduction

Hospital wastewater (HWW) is generated in several activities, including surgeries, laboratory analysis, wards, administrative offices, laundries, and kitchens. Many countries treat HWW as domestic sewage and generally do not consider its specific characteristics. Moreover, HWW contributes up to 2% to municipal wastewater treatment plants (WWTP) (Carraro et al. 2016). Clinical analysis laboratory wastewater (CALWW) from hospital is a matter of concern due to its high recalcitrant and toxicity characteristics (Kajitvichyanukul and Suntronvipart 2006), besides the presence of a variety of toxic organic chemicals, pathogens, and antibiotic-resistant bacteria (Akin 2016). Recent studies have focused on characterization of effluents from different sources, ignoring their impacts on treatment performance (Khan

APÊNDICE B – Capítulo de livro publicado

CAPÍTULO 14

TRATAMENTO DE EFLUENTE HOSPITALAR EM REATOR TIPO UASB E FITOTOXICIDADE

Data de aceite: 01/10/2021
Data de submissão: 25/08/2021

em Tecnologia e Sociedade
Curitiba-PR

<http://lattes.cnpq.br/7220071333364474>

Lutécia Hiera da Cruz

Universidade Estadual do Paraná (UNESPAR),
Centro de Ciências Exatas e Biológicas
União da Vitória-PR
<http://lattes.cnpq.br/2403668086605389>

Liziê Daniela Tentler Prola
UTFPR, DAQBI, PPGCTA
Curitiba-PR

<http://lattes.cnpq.br/6809940830015445>

Wanessa Algarte Ramsdorf
UTFPR, DAQBI, PPGCTA
Curitiba-PR

<http://lattes.cnpq.br/7831415947244973>

Adriane Martins de Freitas
UTFPR, DAQBI, PPGCTA
Curitiba-PR

<http://lattes.cnpq.br/0004273272645453>

Karina Querne de Carvalho
UTFPR, Departamento Acadêmico de
Construção Civil (DACOC), PPGCTA
Curitiba-PR

<http://lattes.cnpq.br/8055585859691419>

Marcus Vinicius de Liz
UTFPR, DAQBI, PPGCTA
Curitiba-PR

<http://lattes.cnpq.br/6959317686443946>

Roberson Davis Sá

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR), Departamento Acadêmico de
Química e Biologia (DAQBI), Programa de Pós-
graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
(PPGCTA)
Curitiba-PR
<http://lattes.cnpq.br/6459862919919897>

Fernando Rodrigues-Silva

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Departamento de Engenharia Sanitária
e Ambiental (DESA), Programa de Pós-
graduação em Saneamento, Meio Ambiente e
Recursos Hídricos (PPGSMARH)
Belo Horizonte-MG
<http://lattes.cnpq.br/1235200960817095>

Paloma Pucholobek Panicio

UTFPR, DAQBI
Curitiba-PR
<http://lattes.cnpq.br/1825038759305181>

Yohannys Mannes

UTFPR, DAQBI, PPGCTA
Curitiba-PR
<http://lattes.cnpq.br/4515747011128785>

Mariana Azevedo dos Santos

UTFPR, DAQBI, PPGCTA
Curitiba-PR
<http://lattes.cnpq.br/8974402245890163>

Lidia Lima

UTFPR, DAQBI, Programa De Pós-graduação

RESUMO: Os efluentes hospitalares possuem diversos contaminantes orgânicos recalcitrantes e tóxicos que são geralmente destinados à