

DETOXIFICAÇÃO E DESINFECÇÃO DE EFLUENTES HOSPITALARES ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES E REATORES

Alexandre Straatmann¹
Tiago Bender Wermuth²
Ênio Leandro Machado³
Lourdes Teresinha Kist⁴

RESUMO

As crescentes restrições para descarte dos efluentes, especialmente quanto à detoxificação e desinfecção, incluem a necessidade de unidades de tratamento nas fontes geradoras. Este é o caso de demanda dos efluentes hospitalares. Neste trabalho foram desenvolvidas técnicas para a confecção de fotocatalisadores e de reatores capazes de realizar Processos Oxidativos Avançados (POAs), sendo a ozonização gerada *in situ* e fotocatalise combinados para fins de detoxificar e degradar o efluente. Durante a pesquisa foram desenvolvidos dois reatores e três catalisadores, sendo estes sempre utilizando TiO₂ nanoestruturado desenvolvido no próprio laboratório. É importante destacar que não há um pré-tratamento do efluente avaliado que é descartado diretamente no esgoto, mesmo possuindo características iniciais de alta toxicidade, DBO₅ e DQO. Os principais resultados apontam eficiência de descolorimento para a molécula modelo rodamina B. O valor de k de 0,028 min⁻¹ estabelece potencial para uso do processo fotoozonização catalítica como etapa de polimento para desinfecção e detoxificação de efluentes terciários.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Detoxificação. Ozônio. Dióxido de titânio.

ABSTRACT

The growing restrictions for launching effluents, especially when referred to the detoxification and disinfection, include the necessities of a treatment at the sources. This is the case of the demand from hospital effluents. In this article were developed techniques for the confection of photocatalysts and reactors able to realize Advanced Oxidative Processes (AOPs) combining ozone generated *in situ* and photocatalysis with the purpose of detoxify and degrade the effluent. During the research were developed two reactors and three photocatalysts, these always having TiO₂ as catalyst, in our Lab. It's important to note that there are no pre-treatment from the effluent tested and it's discarded direct to the sewer, even though it has characteristics of being highly toxic, with high BOD₅ and COD. The main results show efficiency at discoloring the rhodamine B molecule. The value of k as 0,028 min⁻¹ establishes potential for the use of photocatalytic ozonation as polish step for disinfection as detoxification for tertiary effluents.

Keywords: Advanced oxidative processes. Detoxification. Ozone. Titanium dioxide.

¹ Acadêmico do Oitavo Semestre do Curso de Engenharia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Bolsista PIBIC/CNPq. <alexandre3.str@gmail.com.>

² Acadêmico do Oitavo Semestre do Curso de Engenharia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Bolsista PROBIC/FAPERGS. <tiago.haine@gmail.com>

³ Doutor em Engenharia - Metalurgia Extrativa Vinculado ao Departamento de Química e Física da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). <enio@unisc.br>

⁴ Doutora em Química Vinculada ao Departamento de Química e Física da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). <lourdes@unisc.br>

1 INTRODUÇÃO

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

O volume de efluente liberado pelas lavanderias hospitalares é alto, podendo chegar a 4m³ de água utilizada por lavagem, dependendo do tamanho do equipamento. Esta água é liberada sem tratamento prévio, sendo então de grande problema ambiental devido à alta carga patogênica, DBO, DQO e, conseqüentemente, a sua alta toxicidade.

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

O estudo com corantes é bastante aplicado como etapa inicial do desenvolvimento de POAs, proporcionando ajustes de taxa de irradiação em processos fotoquímicos, mecanismos de transferência gás-líquido, configurações para suporte de fotocatalisadores e posteriores separações de fases (LI, 2008). Aplicações com as amostras reais constituem a etapa posterior.

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

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

2 METODOLOGIA

2.1 Desenvolvimento dos catalisadores

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

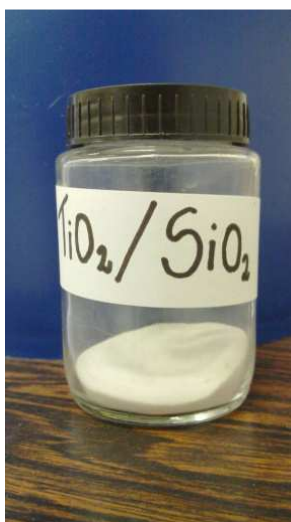
- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (70-230 Mesh);
- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1-3mm);
- TiO_2/PEBD .

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

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

Para desenvolver o catalisador foi utilizada a sílica-gel de grande área superficial 70-230 Mesh. A partir dos estudos de Giongo (2010), realizou-se a preparação do catalisador em que se utilizou o tetraisopropóxido de titânio IV (TIPT, 98%, SIGMA – ALDRICH), isopropanol P.A (GQ Industrial S.A) e sílica gel (70 – 230 Mesh, MERCK). O preparo se caracteriza pela mistura do TIPT com isopropanol e sílica sob agitação constante por 72h. Após a agitação, o material foi filtrado e lavado com água deionizada e levado para estufa para secagem. O material seco foi então calcinado à 600°C para a obtenção do catalisador. O material obtido foi um TiO_2 nanoestruturado suportado em sílica-gel (Figura 1).

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

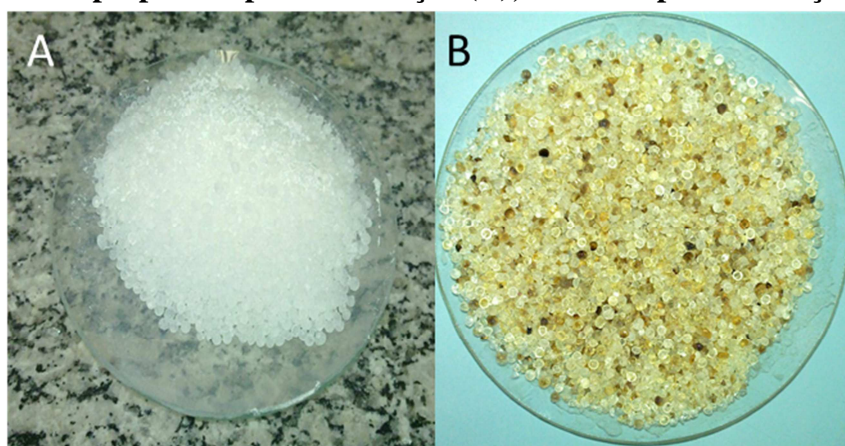


2.1.2 Desenvolvimento catalisador [TiO₂/SiO₂(1-3mm)]

O desenvolvimento deste catalisador teve por objetivo eliminar o problema da perda de material entre cada experimento através do uso de um meio suporte de maior diâmetro. Foi então utilizada sílica branca de cromatografia com diâmetros entre 1 e 3 mm (Figura 2).

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

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



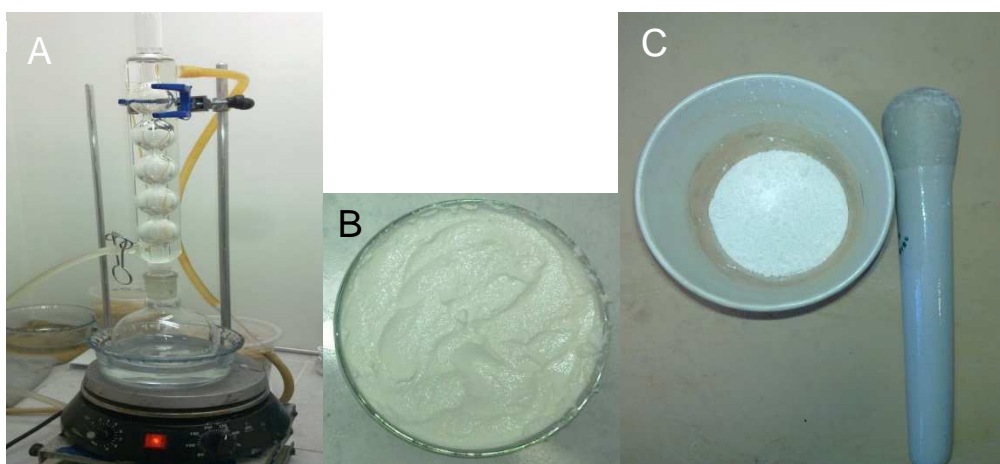
Realizada a aplicação da sílica, foi deixado novamente o material em agitação por 2 horas, conforme procedimento. O pH foi alterado para 3 utilizando-se NaOH 5% m/v e foi deixado sob agitação por mais 45 minutos. Feita a agitação da solução, foi realizado o processo de lavagem-centrifugação (Centrifuga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

2.1.3 Desenvolvimento catalisador (TiO₂/PEBD)

O TiO₂ nanoestruturado obtido neste procedimento foi desenvolvido através do método de Giongo (2010), o mesmo utilizado para o primeiro catalisador, porém o este foi

fixado em polietileno de baixa densidade (PEBD), com referência ao método descrito por Magalhaes (2010) com algumas modificações. O método de Magalhaes (2010) utiliza TiO_2 P25 da Degusa com o objetivo de utilizar o catalisador em forma de pó. As modificações envolveram o uso de TiO_2 nanoestruturado e, ao invés de utilizar o catalisador em pó, o material foi prensado para a obtenção de placas.

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



Depois de obtido o TiO_2 nanoestruturado, este foi misturado em uma solução de xileno e PEBD (Figura 3-B) e seco em uma estufa a vácuo para eliminar o solvente. O material então foi triturado (Figura 3-C) e posto em uma prensa hidráulica com aquecimento, sendo, então, obtidas as placas fotocatalíticas (Figura 4).

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



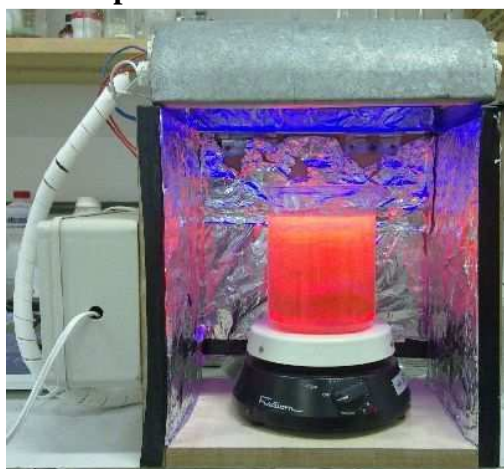
2.2 Desenvolvimento dos Reatores

2.2.1. Reator seção circular

Este reator foi desenvolvido para a realização de testes focados na fotocatalise. Para a realização dos testes com o catalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (230 Mesh) foi utilizado um reator (Figura 5) com lâmpada UV 254 nm germicida de 15 W SCT G13/T8, configurada em sistema emerso e irradiando um reator 2L de volume útil (copo de Becker) com agitação magnética. Os testes envolveram a aplicação do catalisador (3 g L^{-1}) em 1L de efluente. Os testes foram de oito horas, tendo amostras coletadas a cada duas horas. Para as análises foram utilizadas amostras antes e após a centrifugação, verificando a eficiência da separação do catalisador através da centrifugação. Para verificar a intensidade da radiação emitida da lâmpada UV, foi utilizado um radiômetro digital (RS – 232, modelo MRUR – 203) faixa de detecção de 254 nm (UVC) e obteve-se uma dosagem de $1,9 \text{ mWcm}^{-2}$.

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

Figura 5 - Vista frontal do reator para fotocatalise.



2.2.2 Reator de fluxo laminar ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$)

O reator foi desenvolvido para a geração de ozônio (O_3) e a fotocatalise utilizando dióxido de titânio (TiO_2), preparado com diferentes métodos. Definiu-se a utilização de lâmpada UV para a geração fotoquímica *in situ* de O_3 . Foi necessário confeccionar um reator com uma vedação eficiente para que não houvesse liberação indesejada do O_3 .

Para confeccionar o reator foi utilizada uma chapa de acrílico de 5mm e 6mm, devido a sua resistência, fácil manuseio e por ser um material inerte em relação às reações presentes no processo de tratamento. A lâmpada utilizada é uma UVC (280 - 100nm) de 15w, necessária para o processo de fotocatalise com o TiO_2 e para a geração de O_3 , que ocorre

abaixo dos 180nm. Compoendo ainda o reator, utilizou-se uma proveta de 1L e uma bomba peristáltica que possui duas funções: recircular o efluente e bombear o O₃ gerado para a proveta. O método de Flamm foi novamente aplicado para determinação de ozônio nas correntes de ar ozonizado.

O reator foi confeccionado com a parte central na forma de chicanas (Figura 6). Os catalisadores foram inseridos entre as chicanas. Na Figura 7 pode-se observar o reator completo em operação.

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

Figura 6 – Disposição do catalisador TiO₂/PEBD (A) e do catalisador fixado em sílica (1-3mm) (B)

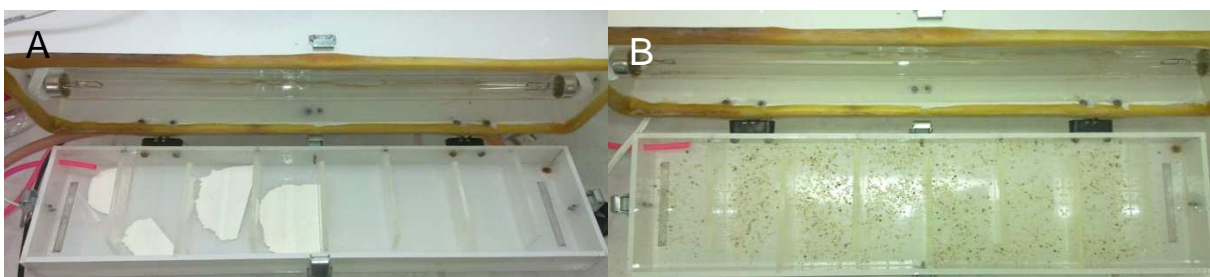
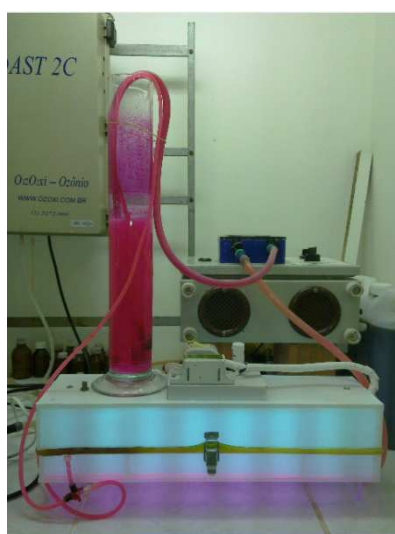


Figura 7 – Reator completo

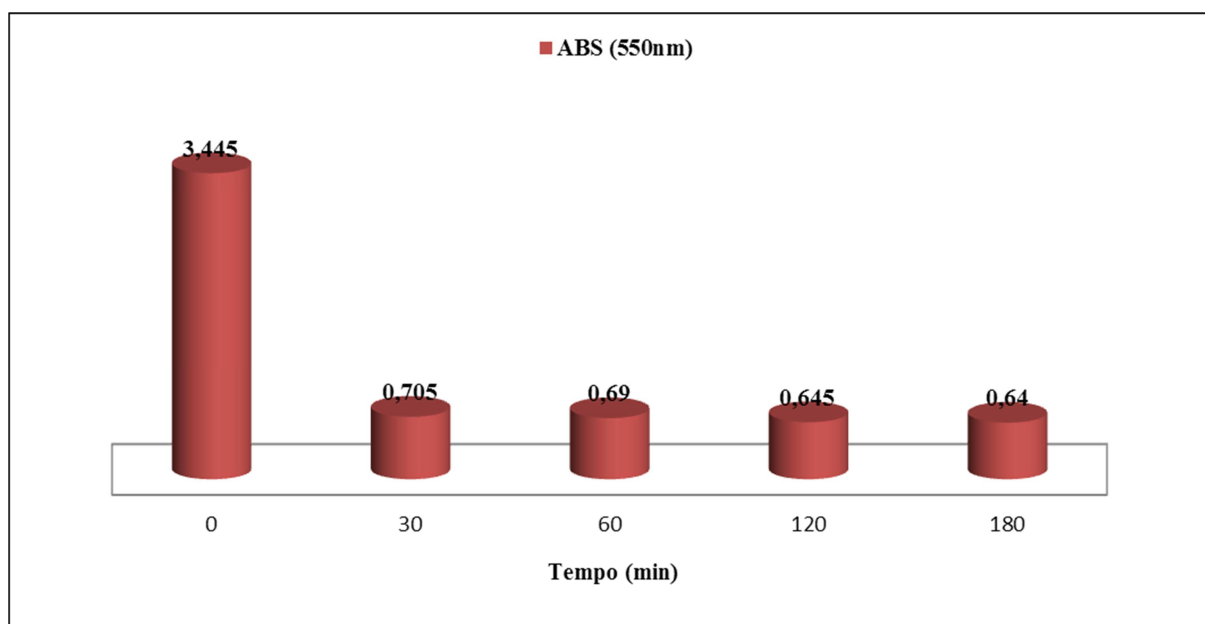


3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados com Reator Circular

As melhores condições de tratamento utilizando a Rodamina B como molécula modelo foram caracterizadas com concentração de 3gL^{-1} do catalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(70-230\text{ MESH})$ durante um período de 3 h com 20mgL^{-1} do corante utilizando processo UV/ TiO_2 de acordo com a Figura 8.

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

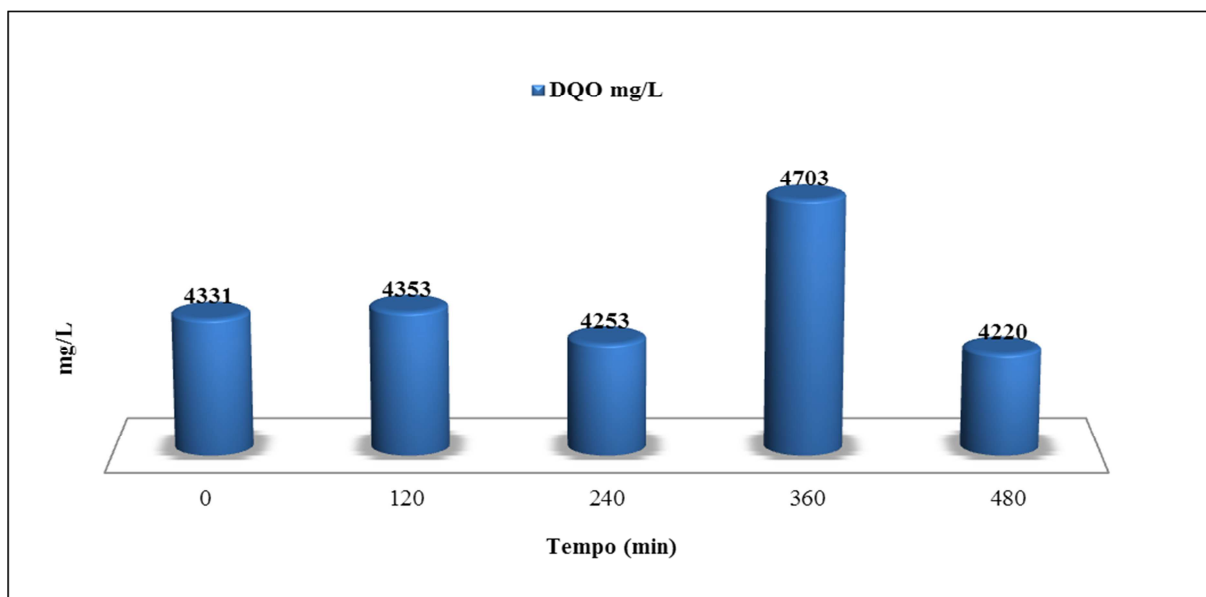


Após a realização dos ensaios utilizando Rodamina B como molécula modelo, iniciou-se os testes com a aplicação do efluente hospitalar, onde foram verificados diferentes parâmetros, como pH, turbidez e a DQO.

Por meio das análises realizadas durante o presente trabalho de pesquisa, pode-se verificar na Figura 9 que ocorreram variações quanto aos valores referentes à DQO da solução preparada. Esta variação pode ser resultado de uma formação de subprodutos durante a realização da análise, ou até mesmo em função do aumento da turbidez causada pela liberação do TiO_2 na solução.

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

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



3.2 Resultados com Reator de fluxo laminar

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

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

Utilizando a sílica (1-3mm) obteve-se uma constante cinética (k) de $0,020\text{ min}^{-1}$ e $0,021\text{ min}^{-1}$, de acordo com a Figura 10. Os melhores resultados obtidos foram através do uso do TiO_2 nanoestruturado fixado em PEBD, obtendo uma constante cinética (k) de $0,028\text{ min}^{-1}$ (Figura 11), indicando maior degradação da molécula modelo. No comparativo com outros trabalhos de fotocatalise, Li et al. (2008) empregaram TiO_2 anatase fixado em carvão ativado, obtendo valores de $k=0,018\text{ min}^{-1}$ nas melhores condições de ensaio (1molL^{-1} de rodamina B e 40mWcm^{-2} de radiação UV). Nas condições aqui desenvolvidas, trabalhou-se com $4,1\text{ mmol L}^{-1}$ de rodamina B e com $2,7\text{ mWcm}^{-2}$ de radiação UV. Deve ser ainda considerado que a quantidade obtida do catalisador ocupa uma área muito pequena do reator, de aproximadamente 195 cm^2 , podendo obter uma eficiência maior uma vez que a área útil total do reator, de 541 cm^2 , seja totalmente preenchida.

Figura 10 –Descolorimento da Rodamina B com O₃ gerado pela lâmpada do reator (A); Descolorimento da Rodamina B com ozonização fotocatalítica [O₃/UV/TiO₂/SiO₂(1-3mm)] (B)

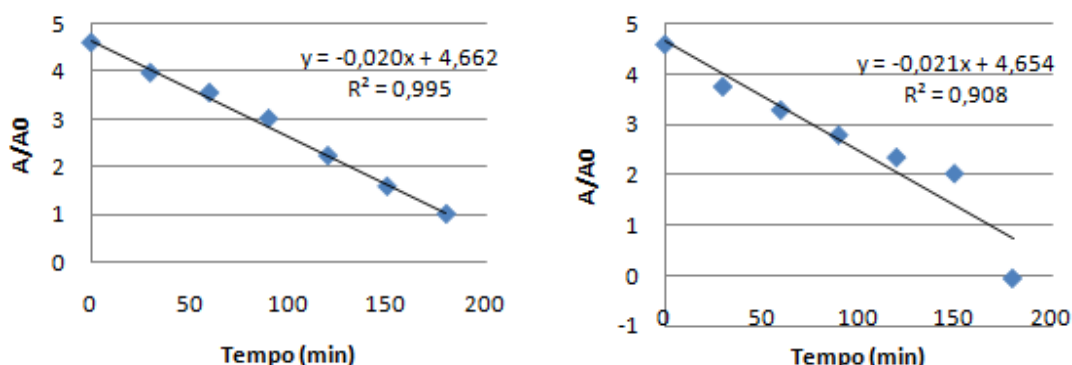
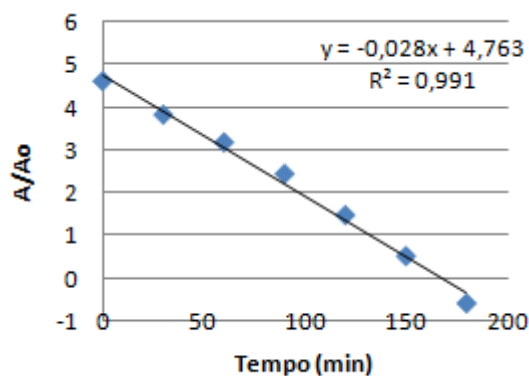
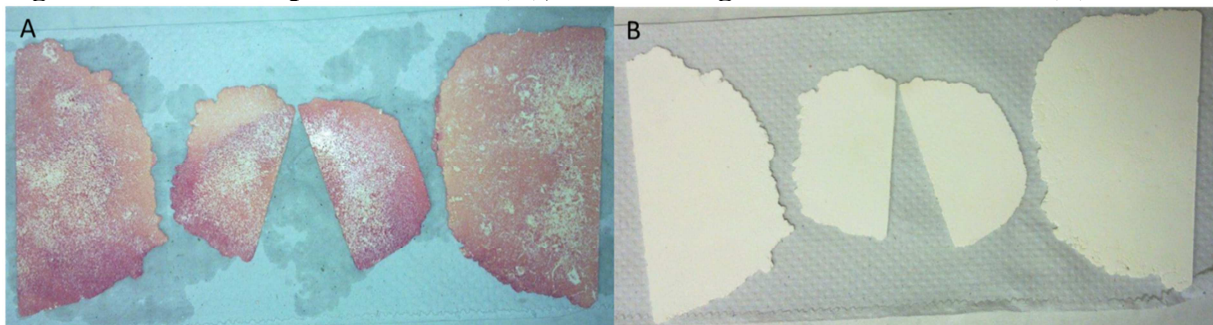


Figura 11 - Descolorimento da Rodamina B com processo de ozonização fotocatalítica [O₃/UV/TiO₂ (PEBD)]



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

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



O teste de 3h utilizando O₃/UV/TiO₂/PEBD demonstrou redução nos valores de turbidez, DBO e DQO (Tabela 1).

Tabela 1 - Resultados do efluente hospitalar utilizando ozonização fotocatalítica com TiO₂/PEBD

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

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

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

Figura 13 - Difração por Raio-X do dióxido de titânio desenvolvido

	Rel. Code	SCORE	COMPOUND NAME	CHEMICAL FORMULA		Rel. Code	SCORE	COMPOUND NAME	CHEMICAL FORMULA
1	00-004-0477	79	Anatase.syn	TiO ₂	11	01-089-4921	73	Anatase.syn	TiO ₂
2	01-071-1166	78	Anatase	TiO ₂	12	00-001-0562	70	Anatase	TiO ₂
3	01-078-2486	76	Anatase.syn	TiO ₂	13	01-086-1156	69	Anatase.syn	TiO.784O ₂
4	01-084-1286	76	Anatase.syn	TiO ₂	14	01-086-1157	68	Anatase.syn	TiO.72O ₂
5	00-021-1272	76	Anatase.syn	TiO ₂	15	01-078-2004	62	Titanium Nitride	TiNF
6	01-071-1167	75	Anatase	TiO ₂	16	00-022-0502	61	Aluminum Titanium	Al ₄ Ti ₂ SiO ₁₂
7	01-084-1285	75	Anatase.syn	TiO ₂	17	01-083-2243	61	Anatase.syn	TiO ₂
8	01-071-1168	74	Anatase	TiO ₂	18	01-081-1387	57	Titanium Tin Oxide	(TiO ₈₅ SnO ₁₅)O ₂
9	03-065-5714	74	Titanium Oxide	TiO ₂	19	01-071-1169	56	Anatase	TiO ₂
10	01-073-1764	74	Anatase.syn	TiO ₂	20	00-002-0406	51	Anatase	TiO ₂

4 CONCLUSÕES

O uso do corante Rodamina B como molécula modelo, proporcionou verificar a descoloração de até 99% no reator de fluxo laminar com o uso de PEBD como meio suporte para o TiO₂. Neste reator, a taxa de geração de ozônio fotoquímico encontrada foi de 389,3

mg.h⁻¹. Vale observar que a geração de ozônio pode ser potencializada, seja através da adição de outra bomba peristáltica para o aumento da vazão de ar ou pela adição de mais lâmpadas UV.

O conjunto reator circular/TiO₂/sílica (70-230 Mesh) mostrou resultados satisfatórios, comprovando a eficiência fotocatalítica do TiO₂ servindo então como preparo padrão para a composição do catalisador fixado em PEBD.

O catalisador suportado em sílica de maior granulometria (1-3 mm) não obteve os resultados esperados, pois não houve fixação de TiO₂ na sílica, sendo que soluções coloidais (esbranquiçadas) sempre foram obtidas nos usos sequenciais do fotocatalisador.

Os bons resultados obtidos com o catalisador TiO₂/PEBD revelaram suas características de fotocatalise, não aumento de turbidez e fácil regeneração. Isto confere possibilidades de diversas aplicações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, devido ao projeto n^o 507583/2010-8.

REFERÊNCIAS

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 Hazard Mater*, v. 117, p. 1–11, 2005.

GIONGO, N. C. *Preparo e Caracterização de materiais fotocatalíticos a base de sílica – gel e TiO₂ via processos sol gel utilizando Tetraisopropóxido de titânio como precursor*, 2010. Relatório de atividades apresentado ao Programa Institucional de Iniciação Científica (PIBIC) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

KERN, D. I. *Avaliação da ozonização fotocatalítica no tratamento de efluentes da lavanderia hospitalar, por meio de ensaio ecotoxicológicos e genotóxicos*. 142f. Dissertação de Mestrado (PPGTA) – Universidade de Santa Cruz do Sul, 2012.

LI, Y. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO₂-coated activated carbon: Roles of TiO₂ content and light intensity. *Desalination*, v. 266, n. 1-3, p. 40-45, 2011.

MAGALHAES, F. et al. TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. *Desalination*, v. 276, n. 1-3, p. 266-271, 2011.

QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; NOUNAH, A.; IHLAL, A.; AIT-ICHOU, Y. Sol-gelsynthesis of TiO₂-SiO₂ photocatalyst for β-naphthol photodegradation. *Materials Science and Engineering*, C 29, p. 1616–1620, 2009.

TEIXEIRA, C. A. B.; JARDIM, J. F. Processos Oxidativos Avançados – conceitos teóricos. *Caderno Temático*, v. 3, 2004.