UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JOYCE MONIELLI PEIXOTO

Combinação dos processos de ozonização e Fenton no tratamento
de efluente de lavanderia hospitalar

Lorena
2017

JOYCE MONIELLI PEIXOTO

**Combinação dos processos de ozonização e Fenton no
tratamento de efluente de lavanderia hospitalar**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Hércio José Izário Filho

Versão Original

Lorena
2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Peixoto, Joyce Monielli

Combinação dos processos de ozonização e Fenton no
tratamento de efluente de lavanderia hospitalar /
Joyce Monielli Peixoto; orientador Hércio José
Izário Filho - Versão Original. - Lorena, 2017.
176 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química na Área de Processos
Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo. 2017
Orientador: Hércio José Izário Filho

1. Lavanderia hospitalar. 2. Processo oxidativo
avançado. 3. Ozonização catalítica. 4. Fenton. 5.
Reuso. I. Título. II. Izário Filho, Hércio José ,
orient.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Ezequias e Sueli, pelo amor e apoio em cada etapa da minha formação.

Ao Jader, meu marido, pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora Aparecida por iluminar sempre o meu caminho e abençoar a cada dia meu coração.

Ao meu porto-seguro, meus pais, Ezequias e Sueli, pelo apoio e amor dedicado a mim, por me fazer a pessoa que sou, e por se dedicar desde o princípio a minha educação.

Ao meu amado irmão, Renan, pelo incentivo.

Ao meu marido Jader, pelo companheirismo, dedicação e paciência, por acreditar em mim em cada decisão tomada e me dar forças nas horas difíceis.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Hércio José Izário Filho, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela paciência e dedicação, e principalmente por ser um exemplo de profissional para mim e meus colegas.

Aos meus companheiros de laboratório, Brandão, Raquel, Paulo, Otávio e Wagner, pela convivência, paciência, por toda ajuda e ensinamentos a mim passado.

Ao meu parceiro de estudos Thiago Vieira, por toda a ajuda e por ser tão prestativo sempre.

À Profa. Dra. Diovana Aparecida dos Santos Napoleão, pelo incentivo, companhia ao congresso EPOA na UFMG e por compor a minha banca avaliadora no exame de qualificação.

Aos professores Drs. Rodrigo Fernando dos Santos Salazar, Marco Aurélio Kondracki de Alcântara e Jayne Carlos Barbosa pela participação na banca avaliadora e suas contribuições.

À Mariana Issida, André Mestriner e Jesiel Caetano, queridos amigos e funcionários da empresa Lavebras S/A, por me auxiliar e me acompanhar a cada coleta de efluente.

À empresa Lavebras S/A, pela disponibilidade do fornecimento do efluente para realização da minha pesquisa.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado para a realização desta pesquisa.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

RESUMO

PEIXOTO, J. M. **Combinação dos processos de ozonização e Fenton no tratamento de efluente de lavanderia hospitalar.** 2017. 176 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Os efluentes de lavanderia hospitalar representam uma mistura complexa de produtos químicos, matéria orgânica, medicamentos e seus metabólitos e microrganismos patogênicos. Para tanto, a inadequação no tratamento ou a falta de tratamento deste efluente acarreta risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente. Neste contexto, surgem os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são métodos eficientes para a degradação de compostos orgânicos. Nesse sentido, o presente trabalho de pesquisa teve como objetivo avaliar a potencialidade da combinação dos processos de ozonização catalítica e Fenton na degradação de poluentes do efluente de lavanderia hospitalar proveniente da indústria Lavebras Higienização de Têxteis S/A. A caracterização do efluente de lavanderia hospitalar *in natura* foi realizada empregando-se métodos consolidados como DQO, COT, DBO₅, surfactantes aniônicos, fenol, peróxido de hidrogênio, Sólidos (ST, STV e STF), entre outros. Para a otimização das variáveis e dos respectivos níveis dos processos oxidativos foi realizado o planejamento estatístico completo do tipo 2³, sendo determinado as melhores condições entre as concentrações catalíticas de Fe⁺² e do agente oxidante de H₂O₂, além das condições de pH do meio reacional, tendo como variáveis resposta os percentuais de redução de DQO e COT. Os resultados obtidos mostraram-se promissores, sendo que a redução média de COT com 95,24 % e de DQO com 95,00 % para os ensaios com as variáveis da reação otimizada, com o custo no valor de R\$ 0,09 / L de efluente. Após o processo de ozonização e Fenton, a amostra do melhor experimento: concentração de Fe²⁺ 2,0 g L⁻¹, concentração de H₂O₂ 5,0 g L⁻¹ e pH 4,0; foi tratado por um processo biológico – Sistema Lodo Ativado (SLA), a fim de verificar a eficiência de degradação da matéria orgânica do efluente estudado através do sistema conjugado (POA – SLA). Neste teste combinado POA – SLA foi possível atender às características de águas para fins de reuso.

Palavras-chave: Lavanderia hospitalar. Processo oxidativo avançado. Ozonização catalítica. Fenton. Reuso.

ABSTRACT

PEIXOTO, J. M. **Hospital laundry wastewater treatment using the combination of processes ozonation and Fenton.** 2017. 176 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Hospital laundry wastewater represent a complex mixture of chemicals, organic matter, drugs and their metabolites and pathogenic microorganisms. To this end, inadequate treatment or lack of treatment of this effluent carries potential risk to human health and the environment. In this context, the so called advanced oxidation processes (AOPs) arise, which are extremely effective methods for degrading organic compounds. In this sense, this research was to evaluate the potential of the combination of catalytic ozonation processes and Fenton in pollutant degradation of hospital laundry effluent from the Lavebras Hygiene industry Textiles S/A. The characterization of the hospital laundry effluent *in natura* was performed by using optimized methods such as COD, TOC, BOD₅, anionic surfactants, oils and grease, phenol, hydrogen peroxide, Solid (TS, FTS and VTS), among others. For the optimization of the variables and respective levels of the oxidative processes was performed complete statistical design of the type 2³, it is determined the best conditions of the catalytic concentration of Fe⁺² and of the oxidizing agent H₂O₂, in addition to the pH conditions of the reaction medium, with a response factor of COD and COT reduction. The results obtained were promising, with the average reduction of 95.24% COT and COD with 95.00% for the tests with the optimized reaction variables, with a cost of R \$ 0.09 / L of effluent. After the ozone and Fenton processes, the best experiment sample: concentration of Fe²⁺ 2.0 g L⁻¹, concentration of H₂O₂ 5.0 g L⁻¹ and pH 4.0; was treated by a biological process - Activated Sludge System (ASS), in order to verify the degradation efficiency of the organic matter of the studied effluent through the conjugated system (APO - ASS). In this combined APO - ASS test it was possible to meet the water characteristics for reuse purposes.

Keywords: Laundry hospital. Advanced oxidative processes. Ozonation catalyst. Fenton. Reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma das atividades do processamento de roupas.....	23
Figura 2 - Parâmetros analisados antes e após tratamento físico-químico.....	32
Figura 3 - Decantador primário.....	33
Figura 4 - Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: a) mecanismo de Criegee e b) exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.....	48
Figura 5 - Gradeamento.....	58
Figura 6 - Tanque de equalização.....	59
Figura 7 - Decantador.....	59
Figura 8 - Tanque de aeração.....	60
Figura 9 - Descarte do efluente para o corpo receptor.....	61
Figura 10 - Lodo "morto"	61
Figura 11 - Espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente (ICP - OES), utilizado para determinação de metais, enxofre e fósforo.	66
Figura 12 - Vista do sistema de <i>Shear Gas</i> (sistema de gás perpendicular no ICP - OES).	67
Figura 13 - Aparelho Microtox Model 500 Analyser.....	68
Figura 14 - Bloco digestor em alumínio com termômetro para análise de DQO.	69
Figura 15 - Analisador de carbono total para determinação da concentração de carbono.	71
Figura 16 - Esquema para quantificação de O_3 em função da vazão do O_2 e potência do ozonizador: A) antes da aferição, com solução levemente amarela e B) após 15 minutos de reação, com solução castanha intensa.....	78
Figura 17 - Esquema do procedimento geral do teste de toxicidade aguda com a bactéria luminescente <i>V. fischeri</i>	81
Figura 18 - Esquematização ilustrativo dos componentes do reator.	83
Figura 19 - Esquema do sistema utilizado no tratamento biológico em batelada	92
Figura 20 - Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de COT.....	99

Figura 21 - Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO.	100
Figura 22 - Gráficos residuais para a redução percentual de COT.	101
Figura 23 - Gráficos residuais para a redução percentual de DQO.....	101
Figura 24 - Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	102
Figura 25 - Gráfico de efeito para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	102
Figura 26 - Gráfico de interações de 2ª ordem para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	103
Figura 27 - Gráfico de interações de 2ª ordem para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	103
Figura 28 - Análise de pareto para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	107
Figura 29 - Análise de pareto para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	107
Figura 30 - Gráfico de contorno para a variável resposta COT em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e tempo (B).....	108
Figura 31 - Gráfico de contorno para a variável resposta de COT em relação a tempo (B) e pH (C).	108
Figura 32 - Gráfico de contorno para a variável resposta COT em relação a concentração de Fe^{2+} (A) e pH (C).....	109
Figura 33 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e tempo (B).....	109
Figura 34 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e pH (C).....	110
Figura 35 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação a tempo (B) e pH (C).	110
Figura 36 - Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de COT.....	113
Figura 37 - Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO.	114
Figura 38 - Gráficos residuais para a redução percentual de COT.	115
Figura 39 - Gráficos residuais para a redução percentual de DQO.....	115

Figura 40 - Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).....	116
Figura 41 - Gráfico de efeito para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).....	116
Figura 42 - Gráfico de interações de 2ª ordem para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).	117
Figura 43 - Gráfico de interações de 2ª ordem para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).	117
Figura 44 - Análise de pareto para a variável resposta COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).....	121
Figura 45 - Análise de pareto para variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).....	121
Figura 46 - Gráfico de contorno para a variável resposta de COT em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e a concentração de H_2O_2 (B).	122
Figura 47 - Gráfico de contorno para a variável resposta de COT em relação à concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).....	122
Figura 48 - Gráfico de contorno para a variável resposta de COT em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e pH (C).....	123
Figura 49 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e concentração de H_2O_2 (B).	123
Figura 50 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).	124
Figura 51 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e pH (C).....	124
Figura 52 - Porcentagem de redução do COT e DQO do efluente <i>in natura</i> após o tratamento combinado (<i>in natura</i> / oxidativo / biológico)	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de efluentes de lavanderias hospitalares	27
Tabela 2 - Valores médios da caracterização do efluente bruto de lavanderia hospitalar.....	27
Tabela 3 - Caracterização dos efluentes da lavanderia hospitalar do HUM.	28
Tabela 4 - Potencial de remoção dos processos por membranas.....	34
Tabela 5 - Características de filtros biológicos percoladores de alta taxa.....	37
Tabela 6 - Potencial de oxidação de alguns oxidantes.	39
Tabela 7 - Sistemas oxidativos avançados.	41
Tabela 8 - Classificação e características de água de reuso, de acordo com a NBR 13.969/1997.....	56
Tabela 9 - Parâmetros recomendados para água de lavagem de roupas hospitalares.....	57
Tabela 10 - Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.	86
Tabela 11 - Matriz experimental exploratória fatorial fracionada 2^{3-1} , em duplicatas aleatórias, com triplicata no ponto central, no estudo de tratamento de efluente de lavanderia hospitalar por ozonização catalítica.	87
Tabela 12 - Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.	89
Tabela 13 - Matriz experimental fatorial completa 2^3 , em duplicatas aleatórias, com triplicata no ponto central, no estudo de tratamento de efluente de lavanderia hospitalar por processo combinado de ozonização e Fenton.	90
Tabela 14 - Características físico-químicas do efluente de lavanderia hospitalar <i>in natura</i> com os valores permitidos pelas legislações para descarte.....	93
Tabela 15 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de lavanderia hospitalar <i>in natura</i>	96
Tabela 16 - Percentuais de redução de COT e DQO no delineamento exploratório fatorial fracionado 2^{3-1} na sequência das duplicatas e do ponto central em triplicata.	98
Tabela 17 - Efeitos e coeficientes estimados para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	104

Tabela 18 - Efeitos e coeficientes estimados para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).....	104
Tabela 19 - Ajuste do modelo fatorial para as variáveis de percentagem de redução de COT e DQO.....	105
Tabela 20 - Análise de variância para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	106
Tabela 21 - Análise de variância para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).	106
Tabela 22 - Percentuais de redução de COT e DQO no delineamento fatorial completo 2^3 em sequencia aleatória das duplicatas e dos três pontos centrais.	112
Tabela 23 - Efeitos e coeficientes estimados para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).	118
Tabela 24 - Efeitos e coeficientes estimados para a variável resposta DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).	119
Tabela 25 - Ajuste do modelo fatorial para as variáveis de percentagem de redução de COT e DQO.....	119
Tabela 26 - Análise de variância para a variável resposta COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).	120
Tabela 27 - Análise de variância para a variável resposta DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).....	120
Tabela 28 – Resultados das análises físico-químicas no efluente de lavanderia hospitalar após cada processo de tratamento.....	128
Tabela 29 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de lavanderia hospitalar <i>in natura</i> e após os respectivos tratamentos.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
CE ₅₀	Concentração da amostra correspondente a 50% de inibição de emissão de luz
CETESB	Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio para cinco dias de incubação
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EAA	Espectrômetro de Absorção Atômica
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
LOB	Departamento de Básico e de Ciências Ambientais
LOQ	Departamento de Química
LOM	Departamento de Materiais
N-NH ₃	Nitrogênio Amoniacal
N-org	Nitrogênio Orgânico
POA	Processo Oxidativo Avançado
ST	Sólidos Totais
STS	Sólidos Totais Suspensos
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
STD	Sólidos Totais Dissolvidos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Processamento de roupas.....	22
2.2 Características físico-químicas do efluente de lavanderia hospitalar	26
2.3 Tratamento de efluentes líquidos	29
2.3.1 Tratamentos físico-químicos	30
2.3.1.1 Coagulação e floculação	30
2.3.1.2 Sedimentação ou decantação	32
2.3.1.3 Membranas	33
2.3.2 Tratamentos Biológicos	35
2.3.2.1 Lodos ativados	36
2.3.2.2 Filtros biológicos.....	37
2.3.2.3 Lagoas de estabilização	38
2.3.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	38
2.3.3.1 Sistemas homogêneos	41
2.3.3.1.1 Processos H ₂ O ₂ /UV.....	41
2.3.3.1.2 Processos Fenton.....	43
2.3.3.1.3 Ozonização	46
2.3.3.1.4 Ozonização Catalítica.....	51
2.4 Reuso de efluentes	55
2.4.1 Reuso de água de lavanderia hospitalar	56
2.5 Tratamento de efluentes empregado na lavanderia hospitalar Lavebras Gestão de Têxteis S/A	58
3 OBJETIVOS.....	62
3.1 Principal.....	62

3.2 Específicos	62
4 MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1 Amostragem e preservação	63
4.2 Reagentes	63
4.3.1 Análise de metais	65
4.3.2 Análise de toxicidade.....	67
4.4 Metodologias analíticas	68
4.4.1 Demanda química de oxigênio (DQO).....	68
4.4.2 Demanda biológica de oxigênio (DBO ₅)	69
4.4.3 Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico	70
4.4.4 Determinação de carbono orgânico total (COT)	70
4.4.5 Determinação de fenol	72
4.4.6 Determinação de sólidos	72
4.4.6.1 Sólidos totais (ST)	72
4.4.6.2 Sólidos totais fixos (STF).....	73
4.4.6.3 Sólidos totais voláteis (STV).....	73
4.4.6.4 Sólidos totais dissolvidos (STD)	73
4.4.7 Determinação de turbidez	74
4.4.8 Determinação de cor	74
4.4.9 Determinação de óleos e graxas	74
4.4.10 Determinação de surfactantes.....	75
4.4.11 Determinação de metais.....	76
4.4.12 Determinação da alcalinidade total	76
4.4.13 Caracterização microbiológica	76
4.4.14 Determinação de Oxigênio Dissolvido (OD)	77
4.4.15 Determinação de concentração de cloreto e sulfato	77
4.4.16 Aferição do ozonizador.....	77

4.4.16.1	Quantificação da concentração de ozônio.....	79
4.4.17	Determinação de toxicidade com a bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	80
4.5	Reator e método para o processo combinado de ozonização e Fenton	83
4.6	Planejamento experimental	86
4.6.1	Delineamento exploratório fatorial fracionado 2^{3-1} com três pontos centrais e duplicata para Ozonização Catalítica	86
4.6.2	Planejamento fatorial completo 2^3 com três pontos centrais e duplicata para processo combinado	88
4.7	Tratamento com lodo ativado	91
4.8	Tratamento biológico do efluente de lavanderia hospitalar	92
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	93
5.1	Caracterização analítica do efluente <i>in natura</i>	93
5.3	Avaliação da redução de COT e DQO no tratamento por ozonização catalítica no planejamento exploratório fatorial fracionado 2^{3-1} em duplicata com ponto central em triplicata	97
5.3.1	Probabilidade normal do delineamento exploratório	98
5.3.2	Gráficos residuais do delineamento exploratório.....	100
5.3.3	Efeitos do delineamento exploratório	101
5.3.4	Ajuste fatorial do delineamento exploratório.....	104
5.3.5	Análise de variância (ANOVA) do delineamento exploratório	105
5.3.6	Análise de pareto do delineamento exploratório	106
5.3.7	Superfície de contorno do delineamento exploratório	107
5.4	Avaliação da redução de COT e DQO no tratamento de efluente de lavanderia hospitalar por processo combinado no planejamento fatorial completo 2^3 em duplicata com ponto central em triplicata.....	112
5.4.1	Probabilidade normal do planejamento experimental.....	113
5.4.2	Gráficos residuais do planejamento experimental.....	114
5.4.3	Efeitos do planejamento experimental	116

5.4.4 Ajuste fatorial do planejamento experimental.....	118
5.4.5 Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental.....	119
5.4.6 Análise de pareto do planejamento experimental.....	120
5.4.7 Superfície de contorno do planejamento experimental	121
5.5 Tratamento Biológico	126
5.6 Avaliação dos parâmetros após os diferentes processos de tratamento do efluente de lavanderia hospitalar para descarte	127
5.7 Avaliação dos parâmetros após os diferentes processos de tratamento do efluente de lavanderia hospitalar para reuso	131
5.8 Resultado do ensaio ecotoxicológico com <i>Vibrio fischeri</i>	133
5.9 Avaliação econômica do processo semi-batelada com reciclo.....	134
6 CONCLUSÕES	138
REFERÊNCIAS.....	140
ANEXO A	149
ANEXO B	152
ANEXO C	155
ANEXO D	159
ANEXO E	163
ANEXO F	168
ANEXO G.....	173
ANEXO H.....	174
ANEXO I.....	175

1 INTRODUÇÃO

O volume diário exigido pelos hospitais para realizar as suas atividades varia de acordo com alguns fatores, tais como o número de leitos, serviços gerais oferecidos dentro da estrutura, acessibilidade a água, clima, fatores culturais e geográficos, entre outros. Consequentemente, o volume de efluente gerado pelos hospitais é bastante variável e está na faixa de 200 a 1200 L cama⁻¹ dia⁻¹ (VERLICCHI et al., 2010).

Os efluentes hospitalares podem ser lançados em rede coletiva de coleta e tratamento de esgoto sem tratamento prévio, pois o mesmo apresenta pouca diferença em relação aos efluentes domésticos em se tratando de concentração de matéria orgânica, ou seja, DQO ou DBO, metais ou pH (BRASIL, 2009). Contudo, a presença de substâncias como drogas, desinfetantes e produtos químicos variados e em elevadas concentrações nas águas residuárias hospitalares é bastante comum (NAVARRO et al., 1997).

Além disso, o efluente de lavanderia hospitalar apresenta alta nocividade ambiental, devido à presença de diversos poluentes, medicamentos e seus metabólitos, sanitizantes, desinfetantes e tensoativos. O efluente também possui uma elevada toxicidade, de 5 a 15 vezes superior ao efluente doméstico. Este fato pode interferir na eficiência do tratamento biológico, muito utilizado em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs).

Nesta perspectiva, surgem os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias eficientes na degradação de poluentes e compostos recalcitrantes, podendo promover uma mineralização completa ou parcial do efluente tratado possibilitando o aumento da sua biodegradabilidade.

Os POAs foram definidos como processos físico-químicos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

Neste trabalho foi estudado o tratamento de efluente de lavanderia hospitalar utilizando a combinação dos processos de ozonização e Fenton, a fim de obter um efluente tratado com máxima biodegradabilidade, e possivelmente o reuso no próprio processo de lavagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processamento de roupas

A lavanderia hospitalar é um dos principais serviços de apoio ao atendimento dos pacientes, corpo médico e funcionários, responsável pelo processamento têxtil e sua distribuição em perfeitas condições de higiene e conservação, em quantidade adequada a todas às unidades do hospital.

Muitos hospitais, com o intuito de ganhar espaço físico para outras atividades relacionadas à assistência direta à saúde, e ainda se abster da preocupação com a administração do enxoval, estão terceirizando o serviço de processamento de roupas para lavanderias especializadas, como a Lavebras Gestão e Higienização de Têxteis S/A, empresa fornecedora do efluente estudado neste trabalho.

As roupas utilizadas nos serviços de saúde incluem lençóis, fronhas, cobertores, toalhas, colchas, cortinas, roupas de pacientes, compressas, campos cirúrgicos, propés, aventais, gorros, dentre outros. Por meio desses exemplos, nota-se que existe uma grande variedade de sujidades, locais de origem e formas de utilização dessas roupas nos serviços de saúde (RUTALA; WEBER, 1997; KONKEWICZ, 2010).

Por tal motivo, o processamento da roupa com qualidade é fundamental para o bom funcionamento do serviço de saúde e deve ser efetuado de forma com que a roupa e todas as etapas do seu processamento não representem veículo de contaminação, eventos adversos ou qualquer outro dano aos usuários, trabalhadores e ambiente (BRASIL, 2009).

O processamento das roupas dos serviços de saúde abrange as atividades representadas na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma das atividades do processamento de roupas.

Fonte: Adaptado (BRASIL, 2009).

A roupa suja quando chega à área de recebimento de roupa suja é pesada, separada e classificada conforme o grau de sujidade. A qualidade da lavagem depende da separação da roupa suja, quando essa é qualificada de acordo com o grau de sujidade, tipo de tecido e cor (RICHTER, 1979). Os parâmetros para classificação da roupa suja são (BRASIL, 2009):

a) Grau de sujidade

- Sujidade pesada – roupa com sangue, fezes, vômitos e outras sujidades protéicas.
- Sujidade leve – roupa sem presença de fluidos corpóreos, sangue e/ou produtos químicos.

b) Coloração da roupa

- A classificação por cor tem o objetivo de evitar manchas. Sugere-se a seguinte divisão:
  - roupa branca e cores claras;
  - roupa de cores firmes;
  - roupa de cores desbotáveis.

c) Tipo de Fibra Têxtil

O processo de lavagem não é o mesmo para todos os tipos de tecido, variando conforme sua origem e composição. Portanto, deve-se considerar o tipo de tecido ao classificar a roupa.

d) Tecido, Formato, Tamanho e/ou Tipo de Peça

Esse tipo de classificação, além de determinar o processo de lavagem a ser escolhido, facilita o trabalho na área limpa e no setor de acabamento. As roupas podem ser classificadas como:

- lisas: lençóis, fronhas, colchas, etc.;
- tecidos felpudos: toalhas, roupões, etc.;
- roupas cirúrgicas: campos operatórios, aventais, etc.;
- uniformes e paramentos: camisas, camisolas, calças, pijamas, etc.;
- roupas especiais: cobertores, etc.;
- absorventes: compressas cirúrgicas, fraldas, etc.

Depois do processo de separação, o enxoval é enviado para o processo de lavagem em si, este é colocado na lavadora na área suja, e no final do processo de lavagem é retirado por meio da abertura voltada para a área limpa.

O processo de lavagem da roupa consiste na eliminação da sujeira, deixando-a com aspecto e odor agradáveis, além de reduzir no mínimo o seu nível bacteriológico. De acordo com Barrie (1994), a roupa é desinfetada durante o processo de lavagem, tornando-se livre de patógenos vegetativos, mas não se torna estéril. Desta forma, o efluente de lavagem residual, também não está estéril, e a seleção do tipo de tratamento deve ser especificamente selecionado. A lavagem consiste numa sequência de operações ordenadas, que leva em consideração o tipo e a dosagem dos produtos químicos, a ação mecânica produzida pelo batimento e esfregação das roupas nas lavadoras, a temperatura e o tempo de contato entre essas variáveis. O perfeito balanceamento desses fatores é que define o resultado final do processo de lavagem (BARRIE, 1994; TORRES, LISBOA, 1999).

Não existe um processo único e ideal para a lavagem de todas as roupas do serviço de saúde (RICHTER, 1979). As fases de um ciclo completo de lavagem consistem em: umectação, enxágues, pré-lavagem, lavagem,

alveamento, enxágues, acidulação e amaciamento (MACDONALD, 2002; BRASIL, 1986). Sendo que as roupas com sujidade pesada passam por todas as fases do ciclo; as roupas com sujidade leve dispensam-se as fases de umectação, primeiros enxágues e pré-lavagem.

A umectação consiste no uso de produtos que dilatam as fibras e reduzem a tensão superficial da água, facilitando a penetração da solução e a remoção de sujidades, como sangue, albuminas, entre outras (BRASIL, 2009).

A pré-lavagem tem como função emulsionar as gorduras ácidas, dilatar as fibras dos tecidos, preparando-as para as operações seguintes e, conseqüentemente, diminuindo a demanda de produtos químicos. Nessa fase, são usados detergentes que têm propriedades de remoção, suspensão e emulsão da sujidade (BARRIE, 1994).

Os princípios associados no processo de lavagem são de ordem física (mecânica, temperatura e tempo) e química (detergência, alveamento, desinfecção, acidulação e amaciamento). Na fase da lavagem, a combinação das ações mecânica, da temperatura, do tempo e da detergência tem a finalidade de remover o restante da sujidade (BRASIL, 1986).

O alveamento altera a tonalidade natural do tecido exercendo ação branqueadora e colabora com a redução da contaminação microbiana. Os alvejantes mais utilizados são: peróxido de hidrogênio, perborato de sódio, ácido peracético e ozônio.

O processo de acidulação tem como finalidade a remoção da alcalinidade residual por meio da adição de um produto ácido ao último enxágue, o que promove a redução do pH e a neutralização dos resíduos alcalinos da roupa (BRASIL, 1979). Esta etapa é importante, pois ocorre uma redução de pH de 12 para 5, o que reduz o risco de reação dermatológica nos pacientes.

É uma operação que consiste em adicionar, no último enxágue, um produto que contém ácidos graxos em sua composição para realinhar as fibras, lubrificá-las e eliminar a carga estática. É realizado juntamente com a neutralização. O amaciamento melhora a elasticidade das fibras, torna o tecido suave e macio, aromatiza suavemente a roupa, evita o enrugamento do tecido na calandra e melhora o acabamento (BRASIL, 2009).

Ao final desta etapa, a roupa já lavada é enviada para a área limpa, onde ocorrerá o restante das fases descritas na Figura 1. De acordo com as fases descritas ocorre, a geração de um grande volume de efluente com alto teor de poluentes de características químicas e microbiológicas diversas.

2.2 Características físico-químicas do efluente de lavanderia hospitalar

Devido ao alto consumo de água, e conseqüentemente à geração de efluentes, a lavanderia hospitalar é um setor de grande importância, afinal segundo o (BRASIL, 1986) estima-se que cerca de metade da água utilizada nos hospitais é destinada ao consumo da lavanderia. Estima-se que são necessários cerca de 40 a 50 litros de água para cada quilo de roupa nas máquinas de lavagem, considerando-se uma previsão de consumo de água de 250 litros/leito/dia.

Os efluentes de lavanderias hospitalares, assim como os efluentes dos estabelecimentos de saúde como um todo, representam uma mistura complexa de matéria orgânica, produtos químicos, medicamentos e seus metabólitos e microrganismos patogênicos (BOILLLOT et al., 2008).

A nocividade ambiental dos efluentes da lavanderia é uma das mais acentuadas dentre os setores de uma unidade hospitalar. As altas concentrações de produtos químicos como sanitizantes, desinfectantes, antibióticos, umectantes, surfactantes, entre outros, conferem a esses efluentes o poder de exercer características de menor biodegradabilidade ao efluente gerado pelas unidades hospitalares (KIST et al., 2006; EMMANUEL et al., 2005).

Os antibióticos são contaminantes potenciais para o meio ambiente. Na natureza as bactérias podem rapidamente adaptar-se, desenvolvendo resistência a diferentes antibióticos (XU et al., 2007). A constatação da ocorrência desses fármacos residuais em água superficiais e de subsolo demonstra uma necessidade de estudos que determinem os efeitos tóxicos desses fármacos no meio ambiente (BILLA; DEZOTTI, 2003).

Grull et al. (2003) publicaram dados sobre a qualidade dos efluentes de lavanderias hospitalares, os quais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características de efluentes de lavanderias hospitalares

Parâmetro	Unidade	Valores
Óleos e Graxas	mg L ⁻¹	28
DQO	mg L ⁻¹ O ₂	632
DBO	mg L ⁻¹ O ₂	172
Nitrogênio amoniacal	mg L ⁻¹	ND*
NTK	mg L ⁻¹	14
pH	-	11
Alcalinidade total	mg L ⁻¹	367
Turbidez	NTU	49
Cor aparente	mg L ⁻¹ Pt/Co	335
Cloro residual livre	mg L ⁻¹	ND
Cloro residual combinado	mg L ⁻¹	ND
SST	mg L ⁻¹	55
SDT	mg L ⁻¹	950
Ferro total	mg L ⁻¹	0,23
Manganês	mg L ⁻¹	0,027
Condutividade	µS	1.327

Fonte: Grull et al. (2003)

* ND – não detectado

Kist et al. (2008) caracterizaram o efluente bruto de uma lavanderia de um hospital localizado no Vale do Rio Pardo – RS, coletou-se amostras da água de lavagem assim que deixava a máquina, após passar por todas as etapas de lavagem e antes de chegar a fossa séptica do esgoto da cidade. Os dados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores médios da caracterização do efluente bruto de lavanderia hospitalar.

Parâmetro	Unidade	Valores
DQO	mg L ⁻¹ O ₂	1180
DBO ₅	mg L ⁻¹ O ₂	460
Turbidez	NTU	49,00
Nitrogênio total	mg L ⁻¹	12,60
Fósforo total	mg L ⁻¹	0,40
Surfactantes	mg L ⁻¹	< 0,02
pH	-	8,60
Coliformes termotolerantes	NMP/100mL	1,6 x 10 ⁴

Fonte: Kist et al. (2006).

O estudo desenvolvido por Souza (2012) teve por objetivo fazer a caracterização dos efluentes gerados em uma lavanderia hospitalar localizada em no hospital HUM de Maringá – PR, bem como, propor um tratamento para

este efluente. As amostras foram coletadas na saída da máquina de lavagem, conforme descrito abaixo:

- Efluente 1: amostra do efluente gerado nos primeiros enxágues (somente enxágues iniciais, sem adição de nenhum produto químico);
- Efluente 2: amostra do efluente gerado em todos os outros processos (desde a adição de produtos químicos, até o término do processo de lavagem);
- Efluente 3: amostra do ciclo completo da máquina;
- Efluente 4: amostra composta de todas as etapas de lavagem, retirada diretamente da caixa de saída dos efluentes.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização dos efluentes da lavanderia hospitalar do HUM.

Parâmetro	Unidade	Efluente 1	Efluente 2	Efluente 3	Efluente 4
pH	-	7,4 a 8,1	7,8 a 10,9	7,7 a 9,5	8,8 a 9,9
Cor	mg L ⁻¹ Pt/Co	175 ± 71,1	97 ± 22,9	111 ± 35,8	177 ± 31,3
Turbidez	FAU	39 ± 14,2	28 ± 8,8	30 ± 9,2	38 ± 8,0*
DQO	mg L ⁻¹	392,8 ± 141,3	292,7 ± 88,5	334,1 ± 100,8	421,7 ± 101,7
DBO	mg L ⁻¹	-	-	-	172,8 ± 73,3
Surfactantes	mg L ⁻¹	1,1 ± 0,15	9,1 ± 0,1	6,5 ± 0,20	6,24 ± 7,01
Alcalinidade total	mg L ⁻¹	35,0 ± 4,9	91,5 ± 5,3	124 ± 4,6	77 ± 88,8
Cloretos	mg L ⁻¹	22,5 ± 0,4	148 ± 9,9	46,6 ± 2,5	90,3 ± 11,0
Sulfatos	mg L ⁻¹	-	-	-	18,0 ± 3,6
Cloro residual	mg L ⁻¹	0,025 ± 0,01	0,1 ± 0,06	0,35 ± 0,17	0,44 ± 0,06
Dureza	mg L ⁻¹	49,4 ± 1,53	49,7 ± 1,99	44,1 ± 3,05	63,3 ± 50,6
Sólidos Totais (ST)	mg L ⁻¹	275 ± 17,0	834 ± 87,7	629 ± 49,12	540 ± 50,7
Sólidos Fixos (SF)	mg L ⁻¹	111 ± 14,2	607 ± 34,4	422 ± 46,11	321 ± 44,6
Fósforo Total	mg L ⁻¹	0,66	118,08	87,66	-
Fenóis Totais	mg L ⁻¹	0,44 ± 0,08	0,29 ± 0,21	0,247 ± 0,20	0,07 ± 0,09
Ferro	mg L ⁻¹	ND	ND	ND	0,2 ± 0,1
Coliformes termotolerantes	NMP/100mL	> 1.600	Ausente	Ausente	Ausente

Fonte: Souza (2012)

* resultado em NTU, ND – não detectado.

Pode ser observado que nos efluentes de lavanderias hospitalares estudados, foram encontrados coliformes termotolerantes da ordem de 10⁴ NPM/100 mL à ausente, e pH variando de 8,6 a 11. Além disso, verifica-se ampla variação de DQO, DBO, surfactantes, nitrogênio e fósforo. Essa variação é provavelmente justificada pela variação de amostragem, ao nível de sujidade das roupas e aos produtos químicos utilizados na lavagem.

De uma forma geral, pode ser observado que as concentrações de alguns parâmetros indicadores do caráter tóxico do efluente são significativas e, portanto, é imprescindível o seu tratamento, antes de lançados em corpos

receptores ou, de uma forma mais ambientalmente correta, adequá-lo para o seu específico reuso.

2.3 Tratamento de efluentes líquidos

O tratamento de efluentes industriais envolve processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse. Os métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada (FREIRE et al., 2000).

A remoção de poluentes de forma a adequar o lançamento ao padrão de qualidade vigente está associada aos conceitos de eficiência e níveis de tratamentos, os quais podem ser classificados como (ROHLOFF, 2011):

a) Tratamento preliminar: caracterizado na remoção de sólidos grosseiros em suspensão por mecanismos físicos, normalmente efetuados com gradeamento.

b) Tratamento primário: consiste na remoção de sólidos sedimentáveis em suspensão e parte da matéria orgânica. Também predomina os mecanismos físicos de remoção.

c) Tratamento secundário: caracteriza-se pela remoção da matéria orgânica em suspensão fina não removida no tratamento primário e nutrientes (nitrogênio e fósforo). Este tratamento baseia-se na remoção de poluentes por mecanismos biológicos.

d) Tratamento terciário: caracterizado pela remoção de poluentes específicos, isto é, compostos tóxicos e não biodegradáveis, e também de poluentes não removidos no tratamento secundário.

Sabe-se que os processos de tratamento de efluentes usualmente utilizados são bastante eficientes na remoção de sólidos em suspensão e de matéria orgânica. Entretanto, para a remoção de microrganismos patogênicos esses processos são ineficientes. Desse modo, é necessário o tratamento terciário para efluente de hospitais, pois este possui carga microbiana alta e este tipo de tratamento é responsável pelo controle da contaminação por patogênicos (ROHLOFF, 2011).

2.3.1 Tratamentos físico-químicos

2.3.1.1 Coagulação e floculação

Trata-se de uma técnica com o intuito de clarificação de efluentes de altos teores de partículas coloidais e sólidos suspensos, que pode ser empregada para pré e pós-tratamento. Baseia-se no princípio de neutralização da carga dos sólidos em suspensão, pois tais partículas apresentam cargas elétricas estáveis na superfície coloidal, normalmente negativa, antes da adição de agentes coagulantes (também denominados de eletrólitos). Estes agentes são capazes de provocar a desestabilização, através de mecanismos de ligação e adsorção na superfície coloidal, ao neutralizar as forças elétricas e anular as forças repulsivas (DEZZOTTI, 2008). Em seguida, as partículas induzidas agrupam-se em torno de um núcleo de aglutinação e, então, formam-se os flocos de impurezas, que podem ser facilmente separados do efluente, através de sedimentação, filtração ou flotação. Diferentemente dos outros meios de separação, a flotação consiste em um uso menor de coagulante, para que os aglomerados não sejam muito densos e com a introdução de ar no efluente, as partículas sólidas são arrastadas para a superfície líquida e facilmente removidas (BIDONE, 2007).

A floculação é um processo físico que ocorre logo após a coagulação. É baseado na ocorrência de choques entre as partículas formadas anteriormente, objetivando a formação de flocos ainda maiores, com maior volume e densidade. Para a ocorrência dos choques entre as partículas, é necessário que haja agitação na água, provocada pelos gradientes de floculação. Esses gradientes devem ser limitados para que não ultrapassem a capacidade de resistência ao cisalhamento das partículas e não destruam os flocos formados anteriormente (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Após a formação dos flocos é necessário removê-los do meio líquido. Isso pode ser feito por meio da sedimentação, a qual pode ser definida como o processo seguinte à floculação, e pode ser considerada como um fenômeno físico de separação de fases (sólido-líquido), em que as partículas apresentam movimento descendente devido à ação da força da gravidade, propiciando a clarificação do meio líquido (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Os coagulantes convencionais mais utilizados são: sulfato de alumínio, cloreto ferroso, cloreto férrico, policloreto de alumínio (PAC), entre outros, devido à grande eletropositividade dos elementos químicos que os compõem, quando são dissolvidos na água, geralmente formam compostos gelatinosos, dotados de cargas positivas (coagulantes catiônicos) (BORBA, 2001).

Os polieletrólitos são substâncias orgânicas de longa cadeia molecular e apresentam cargas iônicas em sua estrutura. Podem ser catiônicas, aniônicas ou não-iônicas, normalmente, são utilizadas para a otimização do processo coagulativo (MORAIS, 2005). Os principais fatores que influenciam o processo são o pH, a natureza química do efluente, a natureza química do floculante e agitação (tempo e velocidade). A eficiência pode aumentar através do uso combinado de agentes floculantes, principalmente, porque os polieletrólitos com baixas concentrações provocam bons resultados (SOUTO, 2009).

Como exemplo de aplicação do tratamento físico-químico em um efluente hospitalar pode-se citar o estudo feito por Gautam; Kumar e Sabumon (2007) em um Hospital em Tamil Nadu na Índia, onde o efluente foi coagulado com FeCl_3 , filtrado e desinfetado. O Hospital tem aproximadamente 2000 leitos, das quais 1800 estão normalmente ocupados, o Hospital gera cerca de 2.400 m^3/dia de efluente. Foram coletadas amostras compostas do efluente e aplicado testes simulando uma planta de tratamento de efluentes, os parâmetros analisados antes e depois da simulação foram pH, STD, SST, ST, DQO, e contagem de bactérias formadoras de colônias (CFUs).

Através da simulação, foi encontrada a dosagem ideal do coagulante FeCl_3 de 175 mg L^{-1} , o tempo e a velocidade de agitação no pH ideal de 6,76. Após este processo, foi aplicada a filtração rápida de areia. Após a filtração, a desinfecção com hipoclorito de cálcio, com um contato mínimo de 30 min. foi encontrado o ponto de ruptura de 20 mg L^{-1} .

A redução total nas Unidades Formadoras de Colônia (CFU) foi de 98,5% após a cloração. A água foi tratada em grande parte e os parâmetros ficaram dentro dos limites de descarga. Os resultados obtidos estão presentes na figura 2.

Figura 2 - Parâmetros analisados antes e após tratamento físico-químico.

Fonte: (GAUTAM; KUMAR; SABUMON, 2007).

Gautam; Kumar e Sabumon, (2007), chegaram à conclusão em seu estudo de que o tratamento com cloreto férrico é uma ótima opção para a remoção da DQO. E que o tratamento físico-químico para os efluentes hospitalares também é uma ótima opção aplicando-se a: coagulação e sedimentação, filtração e cloração; podendo ser uma opção viável para o tratamento de efluentes de hospital. Porém, Gautam; Kumar e Sabumon (2007) afirmam que, os sólidos sedimentados e lodos gerados em uma planta de tratamento de efluente hospitalar requerem digestão anaeróbia para assegurar a eliminação de patógenos, pelo menos a maioria, mas podem, também, ser incinerados juntos com resíduos infecciosos do próprio hospital.

2.3.1.2 Sedimentação ou decantação

O processo de sedimentação ou decantação é a etapa subsequente aos processos de coagulação e floculação e tem por objetivo separar os flocos, formados na etapa de floculação. É uma operação unitária convencional para a separação sólido-líquido e se baseia na diferença de densidade entre as fases.

Essa etapa é geralmente realizada em decantadores, os quais podem ser construídos em diversos formatos (circulares ou retangulares) e com diferentes formas de remoção de lodo (com ou sem mecanização). Os decantadores circulares apresentam custos menores de instalação e manutenção quando comparados com os decantadores retangulares. Tanto os sedimentadores retangulares como os circulares podem apresentar limpeza de fundo por pressão hidrostática ou com remoção de lodo mecanizada por raspagem ou sucção (DEZOTTI, 2008).

Os decantadores primários geralmente possuem profundidade que varia de 3 a 4 m e um tempo de retenção de 2 a 3 horas. O princípio de funcionamento dos decantadores é relativamente simples. O afluente entra por aberturas, e um anteparo dissipa a velocidade, dirigindo o fluxo para baixo. O efluente escoar com velocidade baixa, e sai pela extremidade oposta (vertedouros). Os sólidos decantados são raspados por uma régua fixa, sendo direcionados para um poço (DEZOTTI, 2008). A Figura 3 apresenta um decantador secundário circular, tanto durante seu processo de enchimento quanto em operação.

Figura 3 - Decantador primário.

a) decantador em processo de enchimento

b) decantador cheio

Fonte: (DEZOTTI, 2008).

2.3.1.3 Membranas

Uma membrana consiste em um filme sólido para separar duas soluções, sob influência de um tipo de força externa, seja por pressões

positivas, negativas ou por diferença de potencial elétrico, para garantir o transporte de componentes de modo seletivo (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001 apud BIDONE, 2007) ¹.

Nessas condições, a separação por membranas semipermeáveis pode ser entendida como uma operação em que o fluxo de alimentação é dividido em dois: o permeado, contendo o material que passou através da membrana, e o concentrado que contém o material que não passou através da membrana (MANCUSO; SANTOS, 2003).

O uso das membranas é uma otimização da filtração clássica e os tipos mais conhecidos são a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise. A diferença entre as categorias é o diâmetro dos poros das membranas, o tipo e a intensidade da força motriz necessária para que seja promovida a separação dos contaminantes.

O processo com membranas tem também como objetivo a remoção de organismos patogênicos incluindo protozoários, bactérias e vírus, conforme indicado na Tabela 4.

Tabela 4 - Potencial de remoção dos processos por membranas.

Membrana	Porosidade	Material retido
Microfiltração	0,1 µm – 0,2 µm	Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas
Ultrafiltração	1000– 100.000 Da	Material removido na MF + colóides + totalidade de vírus
Nanofiltração	200 – 1000 Da	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana
Osmose reversa	< 200 Da	Íons, praticamente toda a matéria orgânica

Fonte: (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Um estudo foi realizado utilizando membranas para a remoção de vírus, durante a desinfecção de águas de abastecimento ou águas residuárias, como pode ser visto em (MADAENI, FANE e GROHMANN, 1995 apud OLIVEIRA, 2004)². O trabalho apresenta a eficiência de membranas de ultrafiltração na

¹ SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. In: **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. ABES, 2001.

² MADAENI, S. S.; FANE, A. G.; GROHMANN, G. S. Virus removal from water and wastewater using membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 65 – 75, 1995.

remoção de poliovírus. A microscopia eletrônica evidenciou a retenção de vírus por adsorção na membrana e pela formação de uma matriz de depósito sobre e dentro da membrana. A remoção de vírus geralmente é alcançada com membranas de ultrafiltração (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Apesar de apresentar muitas vantagens, esta técnica necessita de custos energéticos elevados, pois durante o escoamento quanto menor o tamanho dos poros maior será a perda de carga a ser vencida (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

2.3.2 Tratamentos Biológicos

Os processos biológicos reproduzem, de certa maneira, os processos naturais que ocorrem em um corpo d'água após o lançamento de despejos. Nos corpos d'água, a matéria orgânica é convertida em produtos mineralizados inertes por mecanismos puramente naturais, caracterizando o assim chamado fenômeno da autodepuração. Em uma estação de tratamento de águas residuárias os mesmos fenômenos básicos ocorrem, mas a diferença é que há em paralelo a introdução de tecnologia. Essa tecnologia tem como objetivo fazer com que o processo de depuração se desenvolva em condições controladas (controle da eficiência), e em taxas mais elevadas (solução mais compacta) (MESSIAS, 2015).

Os processos biológicos são divididos em aeróbios, utilizando bactérias e fungos que necessitam do oxigênio molecular e formam CO_2 e H_2O_2 ao final; e anaeróbios, utilizando bactérias que não necessitam do oxigênio molecular e que produzem no fim do processo CO_2 e CH_4 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os processos biológicos são os mais comumente utilizados por apresentarem baixo custo e eficácia na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Porém, estes são limitados porque apresentam dificuldades operacionais, sendo suscetíveis às condições ambientais e às características dos efluentes; necessitam de um longo tempo para degradar a matéria orgânica, geram grande quantidade de biomassa, apresentam dificuldade na disposição do lodo e possuem estreitas faixas de pH e temperatura para ativar o sistema biológico (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.3.2.1 Lodos ativados

O sistema de lodos ativados é um dos mais difundidos do mundo e também muito utilizado no Brasil. Sua escolha muitas vezes é feita pela qualidade de seu efluente e pela redução dos requisitos de área (VON SPERLING, 1997). Entretanto, a complexidade operacional, o consumo energético e a mecanização são mais elevados. Alguns problemas operacionais tais como atividade biológica afetada por deficiências nutricionais, metais e outros constituintes inibem a atividade biológica ou ainda a aeração excessiva em efluentes que contenham surfactantes promovem formação de espumas, que podem ser contornadas com antiespumantes ou misturadores mecânicos (QASIM; CHIANG, 1994).

São partes integrantes da etapa biológica do sistema de lodos ativados: o tanque de aeração, também conhecido como reator; e o leito de secagem de lodo. No reator ocorrem as reações bioquímicas de remoção da matéria orgânica e, em determinadas condições, da matéria nitrogenada. A biomassa se utiliza do substrato presente no esgoto bruto para se desenvolver. No próprio tanque de aeração ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa), permitindo que o efluente final saia clarificado. A biomassa consegue ser facilmente separada devido à sua propriedade de floculação. Tal fato se deve ao fato das bactérias possuírem uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação das bactérias e outros microrganismos. O floco possui maiores dimensões, o que facilita a sedimentação (SPERLING, 1997).

Com a contínua alimentação do sistema pela entrada de efluentes (matéria orgânica), ocorre o crescimento do lodo biológico, sendo esse denominado de excesso de lodo. A alta produção desse excesso, geralmente leva ao tratamento anaeróbio deste lodo, antes da disposição ou destino final. Grande quantidade do lodo retirado de sistemas de tratamento aeróbio ainda contém grande quantidade de matéria orgânica, passível de ser degradada em digestores anaeróbios de lodo, antes de o lodo ser disposto em aterros sanitários ou para condicionamento de solos. Para a diminuição da produção de lodo e manutenção de bons índices de eficiência, uma alternativa é a

associação de processos biológicos anaeróbios com aeróbios (CAMPOS et al., 1997 apud OLIVEIRA, 2004).³

2.3.2.2 Filtros biológicos

O filtro biológico configura-se em um reator denominado de leito fixo ou de filme fixo, nos quais os microrganismos estão aderidos a um material suporte (pedra brita, cascalhos, suportes plásticos, concreto triturado, cascas de árvore) que formam o recheio do reator. Atualmente o plástico (Poli Cloreto de Vinila) tem grande preferência na fabricação de módulos de filtros com meio suporte sintético.

O filtro mais simples é composto por um leito de pedras ou de materiais inertes, com forma, tamanho e interstícios adequados para permitir a circulação do ar, enquanto dispositivos distribuem o efluente entre as peças que constituem o recheio. A ação biológica ocorre quando o líquido ao difundir através do leito promove o contato direto ao substrato e ao oxigênio (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

O filtro biológico é um dos mais simples processos de tratamento secundário, e de baixo custo operacional (CHERNICHARO et al., 2001) havendo necessidade, entretanto, de um monitoramento da qualidade do afluente, pois o sistema é muito sensível às suas oscilações, razão pela qual a recirculação é adotada no sentido de regularizar tanto a carga orgânica quanto hidráulica. As características dos filtros biológicos de alta taxa, estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características de filtros biológicos percoladores de alta taxa.

Eficiência de remoção (%)				Requisitos		Custo de implantação (US\$/hab)	Lodo a ser tratado (m ³ /hab.ano)
DBO	N	P	Colif. fecais	Área (m ² /hab)	Potência (W/hab)	40 – 70	1,1 – 1,5
80-90	30-40	30-45	60-90	0,3 – 0,45	0,5 – 1,0		

Fonte : Adaptado (VON SPERLING, 1997).

³ CAMPOS, J. R. et al. **Conceitos gerais sobre técnicas de tratamento de águas de abastecimento, esgotos sanitários e desinfecção**. São Carlos: EESC (apostila), jun. 1997. 43 p.

2.3.2.3 Lagoas de estabilização

As lagoas de estabilização são consideradas o método mais simples de tratamento biológico, apresentando necessidades mínimas de manutenção e operação e um bom resultado na remoção de matéria orgânica. O tratamento por lagoas de estabilização apresenta como objetivos a remoção de matéria orgânica das águas residuárias, eliminação de microrganismos patogênicos que representam um perigo à saúde e utilizar o efluente para reuso em outras finalidades, como agricultura, por exemplo.

As lagoas de estabilização são classificadas conforme a atividade metabólica de degradação predominante no processo, tais como anaeróbias, facultativas, de maturação ou aeróbias. A profundidade determina a fração da massa líquida com maior penetração de luz e, portanto, maior taxa fotossintética. O sistema de lagoas pode ser distribuído em diversas combinações, para maximizar a qualidade padrão do efluente final, além disso, o uso de lagoas com profundidades menores e conformadas em chicanas apresentam maior eficiência (CAVALCANTI et al., 2001; TAKEUTI, 2003).

A única desvantagem das lagoas de estabilização é a necessidade de uma área física bem maior que qualquer outro tipo de tratamento de águas residuárias.

2.3.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma nova alternativa para o tratamento de efluentes, tanto tóxicos quanto recalcitrantes, e tem sido muito empregado tanto pela comunidade científica quanto industrial. Estes processos consistem na geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, com destaque para o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este radical é capaz de promover a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (MALATO et al., 2002; POLEZZI, 2003).

Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) possuem propriedades adequadas para degradar todos os compostos orgânicos e reagir de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes alternativos como o O_3 (POLEZZI, 2003). A Tabela 6 apresenta o potencial de oxidação de alguns oxidantes em água.

Tabela 6 - Potencial de oxidação de alguns oxidantes.

Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
•OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
•OOH	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Fonte: Adaptado (ALMEIDA, 2009).

A estrutura do contaminante orgânico influencia nos diferentes mecanismos reacionais do radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica para substâncias com insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações de radical-radical (FERREIRA, 2015).

A oxidação de compostos orgânicos por radicais hidroxilas promove a abstração de hidrogênio e geram radicais orgânicos, conforme Equação 1. Estes radicais orgânicos reagem com o oxigênio molecular para formar radicais peróxido, conforme Equação 2, intermediários que provocam reações térmicas em cadeia para a completa mineralização da carga orgânica presente. Esta via reacional ocorre com hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA et al., 2007).

A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos, geralmente hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, conforme Equação 3. A rápida

descloração de clorofenóis também corresponde à adição eletrofílica pela geração de íons cloreto, conforme Equação 4 (NOGUEIRA et al., 2007).

As reações de transferência eletrônica predominam para compostos orgânicos como os hidrocarbonetos clorados; assim, a ocorrência de adição eletrofílica ou abstração de hidrogênio é desfavorecida, conforme Equação 5 (NOGUEIRA et al., 2007).

Há possibilidade de reações entre radicais, conforme Equação 6, porém, não são desejáveis pois consomem os radicais hidroxilas, o que prejudica a eficiência de oxidação dos compostos orgânicos, ou mesmo o seu consumo formando outro de menor de potencial de redução (Equação 7).

A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, como a presença e concentração de compostos orgânicos, bem como sua recalcitrância e as condições do meio reacional.

Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, com a formação de radicais hidroxila com ou sem a presença da radiação ultravioleta, como apresentado na Tabela 7 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tabela 7 - Sistemas oxidativos avançados.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₃ /UV	Eletro-fenton
UV	O ₃ / OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Irradiação com feixe de electrons	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fenton)		
Ultra-som (US)			
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			

Fonte: Adaptado (HUANG et al., 1993).

2.3.3.1 Sistemas homogêneos

2.3.3.1.1 Processos H₂O₂/UV

O peróxido de hidrogênio pode se decompor em espécies radicalares, ou de acordo com seu potencial de oxidação ($E^0 = +1,77 \text{ V}$), também pode reagir diretamente com as substâncias presentes nos efluentes, oxidando-as. Contudo, seu poder de oxidação pode ser melhorado por seu acoplamento com a radiação UV, levando à formação de radicais (DEZOTTI, 2008). De acordo com Huang et al. (1993), o mecanismo da fotólise do peróxido de hidrogênio é a quebra da molécula em radicais hidroxila com rendimento de dois $\bullet\text{OH}$ para cada molécula de peróxido, conforme Equação 8.

De acordo com Kurniawan et al. (2006), no processo H₂O₂/UV a radiação UV aumenta a força da oxidação do peróxido em compostos orgânicos, formando radicais hidroxila. Primeiro muitos contaminantes que absorvem a luz UV passam por uma transformação em suas estruturas moleculares, para serem mais reativos com os oxidantes. Em seguida, a radiação UV catalisa a decomposição de H₂O₂ em duas moléculas de radical

$\bullet\text{OH}$. Os radicais são formados pela divisão das ligações $\text{O}=\text{O}$ do H_2O_2 pela luz UV, como visto a seguir nas Equações (8) a (14):

Iniciação

Propagação

Terminação

Entretanto, elevadas concentrações de radicais hidroxila aumenta a possibilidade de reação reversível, conforme Equação 6, ou de consumir por via indesejada os radicais e prejudicar o processo oxidativo, conforme Equação 5. Para tanto a concentração ótima de peróxido deve ser obtida experimentalmente ou através do uso de dados da literatura, uma vez que as condições operacionais sejam semelhantes. Evidentemente, para que a cinética seja favorável, a concentração de peróxido deve ser no mínimo equivalente à proporção estequiométrica, de acordo com a degradação de carbono no efluente. É possível determinar a concentração de peróxido necessária através da quantificação da concentração de carbono orgânico total presente na amostra, conforme Equações (15), (16) e (17).

Vogel et al. (2000) realizaram um estudo para obter o número médio de oxidação do carbono (*Mean Oxidation Number of Carbon* – MOC), em que desenvolveram uma relação entre COT e DQO do efluente, conforme a Equação 18, que varia numa faixa de -4 (equivalente ao CH₄) a +4 (equivalente ao CO₂). Através do MOC determina-se o número de oxidação médio do carbono e, portanto, pode-se também determinar a concentração de peróxido de hidrogênio para o efluente.

$$MOC = 4 - 1,5 \left(DQO / TOC \right) \quad (18)$$

Em relação aos processos fotocatalíticos, as fontes disponíveis para geração de luz no comprimento de onda na região UV, para formação do radical •OH pela fotólise de peróxido de hidrogênio são: as lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio (SUBTIL et al., 2009).

Geralmente usam-se lâmpadas de 254 nm, mas como a absorção do peróxido de hidrogênio é máxima a 220 nm, seria mais conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg, mais caras, mas que emitem na faixa 210-240 nm (USEPA, 1998; TAMBOSI, 2005). Caso se utilize essas lâmpadas são necessárias elevadas concentrações de peróxido, mas, com cautela, pois o próprio peróxido pode atuar como sequestrador de radicais •OH, reduzindo a eficiência do sistema (USEPA, 1998; DEZOTTI, 2008).

2.3.3.1.2 Processos Fenton

O reagente de Fenton, como o próprio nome indica, foi descoberto por H. J. H. Fenton em 1894 durante o estudo da oxidação do ácido málico, no qual concluiu que o peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos (Fe²⁺) provoca a sua oxidação (HUANG; DONG; TANG, 1993). A reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio resulta na geração do radical hidroxila (•OH), conforme Equação 19 (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

Segundo Neyens e Baeyens (2003), os íons ferrosos (Fe^{2+}) iniciam e catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando na geração dos radicais hidroxila. A formação desses radicais envolve uma sequência de reações complexas em solução aquosa, iniciada pela Equação 19 e terminada pela Equação 20.

Interferências provenientes da alta concentração do H_2O_2 que pode atuar como sequestrador de radical hidroxila e formar o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), o qual apresenta um menor potencial de redução e, assim, prejudicar o processo oxidativo (as reações descritas estão nas Equações 21, 22 e 23). Como o peróxido apresenta-se em excesso, a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação ao Fe^{3+} , já que a reação do peróxido com o íon férrico é muito mais lenta do que com o ferroso. Isso revela que apesar do ferro atuar como catalisador, em solução irá predominar o íon Fe^{3+} , por apresentar redução oxidativa muito menor que o Fe^{2+} (CARDEÑA, 2009).

Na presença de compostos orgânicos, os radicais hidroxila podem interagir a carga orgânica por quatro vias: adição radicalar, abstração de hidrogênio, transferência de elétron e a combinação de radicais. O carbono radicalar ($\text{R}\cdot$), formado na reação dos radicais hidroxila e compostos orgânicos, pode reagir rapidamente (e usualmente o fazem) com o oxigênio da água, de maneira irreversível, conforme Equações 24 e 25 (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Estes radicais orgânicos $R^\bullet$, $R-OO^\bullet$ e $R-O^\bullet$ podem formar, com seus pares ou aleatoriamente, moléculas relativamente estáveis ou reagir com íons de ferro. Essa produção de radicais orgânicos pode continuar a reagir com os radicais hidroxila e oxigênio, até decomposição adicional ou mineralização completa em água e gás carbônico.

A aplicação do reagente Fenton em vários intervalos de pH foi estudada por Deng e Englehardt (2006), que obteve a maior remoção da carga orgânica em pH 3. Entretanto, com o pH abaixo de 3 a eficiência do método diminuiu, principalmente, por uma menor taxa de reação entre o Fe^{2+} e o H_2O_2 , além disso, esta reação pode ser inibida com excesso de radicais hidroxila que formam subprodutos tóxicos indesejados. Enquanto com o pH acima de 5, também houve perda de eficiência na remoção de DQO, pois aumenta a taxa de decomposição do peróxido, portanto, desativa os íons de ferro em hidróxido de ferro. Na equação 26 é possível verificar que a reação Fenton depende da acidez do meio reacional.

De acordo com Neyens e Baeyens (2003), os radicais hidroxila podem reagir adicionando-se a anéis aromáticos e heterocíclicos, em determinadas condições, tais como: na presença de substratos orgânicos (RH), excesso de íons ferrosos (Fe^{2+}) e pH baixo. Eles também podem abstrair um átomo de hidrogênio, iniciando reações radicalares em cadeia, conforme mostrado nas equações 27 a 29.

Os radicais livres orgânicos produzidos na reação mostrada na equação 26 provavelmente serão oxidados pelos íons férricos (Fe^{3+}), reduzido pelo íons ferrosos (Fe^{2+}) ou dimerizados, de acordo com as equações 30 a 32.

Os íons férricos Fe^{3+} formados reagem com a água formando vários hidróxi-aquocomplexos, como mostrado nas equações 33 a 37.

Esses complexos hidróxi-férricos são muito pouco solúveis e continuam para a capacidade de coagulação do reagente Fenton. Os sólidos suspensos dissolvidos são capturados e precipitados. Durante a reação de Fenton é possível observar uma grande quantidade de pequenos flocos.

Uma desvantagem do método Fenton é a produção de um lodo contendo ferro, quando há uma variação de pH ou durante um tratamento por precipitação. Por outro lado, o custo da aplicação da reação Fenton pode ser mais baixo comparado a outros processos oxidativos, desde que otimizado a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ por mol de carbono oxidado. Um fator essencial a se observar quando a etapa de tratamento, pelo método Fenton, antecede o tratamento biológico, em que o excesso de H_2O_2 poderia inibir ou matar os microrganismos. Além disso, algumas análises, como Demanda Química de Oxigênio (DQO), poderiam sofrer a mesma interferência (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.3.3.1.3 Ozonização

Desde o início do século XX, o ozônio vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas. Podem-se destacar duas características importantes do ozônio: é um forte agente oxidante ($E^0 \sim 2,8 \text{ V}$) e não é uma fonte intrínseca de poluição. A primeira propriedade permite que o ozônio possa oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos. Dentre as substâncias químicas ordinárias, somente o flúor possui um potencial de redução maior que o ozônio ($E^0 \sim 3,0 \text{ V}$). Outros oxidantes normalmente empregados, tais como KMnO_4 (E^0

$\sim 1,7$ V) e Cl_2 ($E^0 \sim 1,4$ V), costumam levar à formação de subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente), que podem ser inclusive mais tóxicos que os compostos poluentes originais. A segunda propriedade vantajosa do ozônio, é que seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e indispensável para as atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos (MANAHAN, 2005).

A produção do ozônio pode ser obtida por exposição do gás oxigênio à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico ou ainda descarga eletroquímica. Este último é o mais empregado nos ozonizadores comerciais, pelo fato de prover uma maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Também conhecido por efeito corona, o equipamento consiste entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial, cerca de 10 kV, pelo qual ocorre a passagem de ar ou de oxigênio puro para geração de ozônio, conforme as Equações 38 e 39.

Devido à geometria da molécula de ozônio e sendo dipolar, pode reagir como um agente eletrofílico ou nucleofílico. De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos, dentre outros), que pode ser verificado pelo mecanismo de Criegee ou ozonólise, conforme apresentado na Figura 4, em que as ligações duplas carbono-carbono são quebradas pelo ozônio (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

Figura 4 - Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: a) mecanismo de Criegee e b) exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.

Fonte: (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Assim, a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes suas constantes cinéticas são relativamente lentas, com valores típicos entre 10^{-1} e 10^3 (mol L^{-1}) s^{-1} , dependendo das espécies envolvidas (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000). Compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes, como cloro, sofrem ozonólise mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativantes, como o grupo hidroxila. Além disso, as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

A limitação cinética, alta seletividade na degradação e baixa eficiência na mineralização de compostos poluentes podem ser contornadas usando-se a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio em meio aquoso. O ozônio é termodinamicamente instável, sendo sua decomposição catalisada por vários materiais (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003). Em meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion (OH^-), pois promove uma série de reações radiculares que levam à formação de radicais hidroxila. Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes.

Iniciação

A reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ e do radical hidroperoxila $HO_2^{\bullet}$, conforme a Equação 40.

O radical hidroperoxila apresenta equilíbrio ácido-base:

Propagação

O anion radical ozonóide ($O_3^{\bullet-}$) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) decompõe-se, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila. As reações do O_3 mostrando esses mecanismos estão representadas nas Equações 42 a 46.

O $\bullet OH$ pode reagir com o ozônio conforme a Equação 47:

Substâncias que convertem $\bullet OH$ para radicais superóxidos $O_2^{\bullet-}$ e/ou $HO_2^{\bullet}$ promovem a reação em cadeia e devido a isto, são chamadas de promotoras. Moléculas orgânicas (R) também podem agir como promotoras, tal como mostrado na Equação 48.

Se o oxigênio está presente, radicais orgânicos peroxi $\text{ROO}^\bullet$ podem ser formados. E estes podem reagir em seguida, eliminando $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ e entrando na reação em cadeia, representada pela Equação 49, 50 e 51.

Terminação

Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários, que não produzem $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$, atuando como inibidores das reações em cadeia, conforme mostram as Equações 52 e 53.

Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais, tal como mostra a Equação 54.

A combinação destas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxila, conforme a Equação 55.

O emprego do ozônio visando à formação de radical hidroxila (ou seja, atuando como um Processo Oxidativo Avançado - POA) é muito mais versátil e costuma ser a forma mais empregada, principalmente por ser muito eficiente para promover à completa mineralização dos compostos orgânicos poluentes. Várias abordagens podem ser utilizadas com este intuito, dentre elas

destacam-se o uso combinado do ozônio com OH^- , radiação UV, H_2O_2 , Fenton, ultrassom, catalisadores, dentre outros.

Enfim, as vantagens no tratamento com ozônio estão no alto potencial de oxidação, aumento da concentração de oxigênio dissolvido na água e a elevada eficiência quando combinado com demais técnicas; em contrapartida, apresenta alto custo, alta reatividade, baixa seletividade e ainda alta instabilidade, por isso deve ser gerado “*in situ*” (DEZOTTI, 2008). Como realiza apenas uma oxidação parcial de compostos orgânicos, a viabilidade do custo-benefício é um dos maiores dificuldades no uso do ozônio, ocasionado pela baixa solubilidade e estabilidade aquosa, que depende principalmente do pH reacional, já que a decomposição do mesmo é acelerada na presença de íons hidroxila, conforme Equações 56 e 57 (VON GURTEN, 2003).

A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples (embora não a mais eficiente) para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Geralmente, em condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, e acima de pH 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares). Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas) com pH ao redor de 7, ambos mecanismos podem estar presentes e outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) contribuirão para definir a extensão de cada um deles (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000). Independente se a reação ocorrer via direta ou indireta, apresenta bons resultados na desinfecção de águas para consumo, na esterilização de agentes patogênicos e menor toxicidade, além disso, promove remoção de cor pela degradação de compostos cromóforos e de odor pela oxidação de sulfetos (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

2.3.3.1.4 Ozonização Catalítica

A eficiência da técnica de ozonização pode ser potencializada pelo uso em conjunto com metais de transição no processo oxidativo, dentre eles

destacam-se ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), cobalto (Co), cádmio (Cd), cobre (Cu), prata (Ag), cromo (Cr) e zinco (Zn). O emprego destes catalisadores influi na velocidade da reação, na seletividade, no consumo de ozônio, no mecanismo reacional e na taxa de tratabilidade (KASPRZYK-HORDERN; ZIOTEK; NAWROCKI, 2003).

A ozonização catalítica atua geralmente por dois processos: homogêneo, baseado na ativação do ozônio por íons metálicos presentes em solução aquosa ou; heterogêneo, na presença de óxidos metálicos ou óxidos metálicos suportados. No primeiro processo, o ozônio pode ser decomposto pelos íons metálicos por diferentes mecanismos, porém, na maioria dos casos ocorre a formação de radicais hidroxila.

Hill^{4,5} (1948; 1949 apud, MAHMOUD; FREIRE, 2007, p. 200) demonstrou por evidências experimentais essa interação direta conforme Equação 58, na qual o metal pode ter o estado de oxidação original restaurado por reações paralelas com espécies radicalares, como por exemplo, o radical hidroperoxila, conforme Equação 59. Segundo Gottschalk et al. (2000) existem evidências de que o íon metálico decompõe o ozônio com geração do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), que irá transferir os elétrons à molécula de ozônio e produzir o ozonóide ($O_3^{\bullet-}$), instável, que conseqüentemente, ocasiona a formação de radicais hidroxila, conforme as Equações 60, 61 e 62.

Pines e Reckhow (2002) propuseram o segundo processo de interativo entre metais de transição e o ozônio, denominado de complexação, através da ozonização de ácido oxálico em pH 6 na presença de cobalto. Inicialmente, o cobalto sofre o ataque do ozônio, em seguida, o oxalato compartilha os

⁴ Hill, G. Kinetics, mechanism, and activation energy of the cobaltous ion catalyzed decomposition of ozone. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, n. 4, p. 1306-1307, 1948.

⁵ Hill, G. The kinetics of the oxidation of cobaltous ion by ozone. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, n. 7, p. 2434-2435, 1949.

elétrons ao metal para a formação do complexo oxalato-Co(II). Posteriormente, o complexo é oxidado e produz o complexo de oxalato-Co(III), que por ser instável decompõe-se em Co(II) e o radical de oxalato, conforme as Equações 63, 64, 65 e 66.

A degradação do oxalato aumentou com o reajuste do pH de 6,7 para 5,3. Tal fato comprova o mecanismo proposto, uma vez que em processos de ozonização convencionais a redução do pH acarreta em menor redução de poluentes, pois reduz a concentração de íons hidroxila, responsáveis por decompor o ozônio e gerar radicais hidroxila. Além disso, testaram o uso de um agente sequestrador de radicais hidroxila e não houve qualquer mudança na degradabilidade do ácido oxálico, o que demonstra ser efetiva a reação direta entre ozônio e complexo de cobalto-oxalato (PINES; RECKHOW, 2000; BELTRÁN, 2002).

Gracia et al. (1996) examinaram a atividade catalítica do Mn (II), Fe (II), Fe (III), Cr (III), de Ag (I), Cu (II), Zn (II), Co (II) e Cd (II) no processo de ozonização de substâncias húmicas presentes na água. Observou-se que para doses muito elevadas de ozônio (4,5 g O₃ / 1 g de COT), a ozonização apenas fornece 33 % de redução de COT da água. A aplicação de ozonização catalítica com metais de transição melhora significativamente a eficiência da remoção de substâncias húmicas, sob as mesmas condições experimentais. Os melhores resultados foram obtidos para Mn (II) (62 %) e Ag (I) (61 %) de redução de COT. Em presença de outros metais como Fe (II), Cd (II), Fe (III), Cu (II), Zn (II), Co (II), Cr (II) foi ligeiramente menos eficaz. A aplicação de ozonização catalítica resultou em uma diminuição significativa do consumo de ozônio.

Diversos trabalhos relatam o manganês como agente oxidante promissor, em baixas concentrações da ordem de 0,5 a 1,0 mg L⁻¹. No entanto, o manganês apresenta uma limitação, pois atua apenas cargas poluentes com

baixas concentrações recalcitrantes, ou seja, pequenas concentrações de ácidos húmicos. Estudos demonstraram que para DQO superiores a 1000 mg L⁻¹, ocorre a inibição do manganês e a eficiência era drasticamente reduzida (MA; GRAHAM, 1999).

Legube e Leitner (1999) ilustraram propostas de mecanismos de reação do Fe (II) com o ozônio, conforme Equações 67 a 71. Vale ressaltar que a utilização de íons Fe²⁺ em processos de ozonização catalítica é restringida a meios ácidos (catálise homogênea), uma vez que em valores de pH superiores ocorre a precipitação desses íons (ASSALIN; DURÁN, 2007).

O Fe²⁺ também pode reagir com o ozônio formando o intermediário FeO²⁺, conforme Equações 70 e 71.

Conforme as Equações 67 a 71, o mecanismo de reação consiste na transferência de elétrons do metal reduzido para o ozônio, formando Fe³⁺ e o íon radicalar O₃^{•-} e a partir deste um radical intermediário, que, em seguida, produz o radical hidroxila. Na presença de excesso do Fe²⁺, o radical hidroxila pode oxidar um segundo Fe²⁺, proporcionando uma razão estequiométrica de 0,5 mol de ozônio por mol de íon ferroso (LEGUBE; LEITNER, 1999). Mas, observa-se também que o excesso do catalisador também pode interferir na velocidade da oxidação, com o consumo do radical hidroxila (Equação 69).

Apesar dos bons resultados obtidos nos processos catalíticos, é fundamental que os metais utilizados sejam removidos ao final do tratamento, devido à toxicidade elevada quando presentes em corpos d'água. Além disso, o uso excessivo pode ocasionar um elevado custo do tratamento, pois os metais catalíticos são onerosos, e, portanto, a viabilidade do processo necessita estudos de otimização entre quantidade e eficiência (ASSALIN; DURÁN, 2007).

2.4 Reuso de efluentes

O reaproveitamento ou reuso de água e efluentes, é a forma pela qual a água, tratada ou não, retorna a um processo.

A recuperação de água é a renovação desta até a sua qualidade original, por meio de tratamento ou processamento. Em uma definição mais relacionada com reuso, significa o melhoramento da qualidade de água para que esta possa ser utilizada diretamente (isto é, em reuso direto). Este termo também inclui, frequentemente, o fornecimento de água residuária até o local de sua utilização e o próprio processo de utilização (HILL, 2003).

Este reuso reduz a demanda sobre os mananciais de água bruta devido a substituição da fonte, isto é, pela substituição de água potável por uma de qualidade inferior onde tal substituição for possível, tendo em vista a qualidade exigida para o consumo. Além disso, evita a descarga de esgotos e efluentes em corpos hídricos, favorece a conservação do solo e o aumento da resistência à erosão.

Para a aplicação do reuso em processos industriais, atenção especial deve ser dada à qualidade das águas em questão, aos potenciais efeitos sobre a saúde dos usuários e sobre as instalações industriais (corrosão, incrustação e deposição em tubulações, tanques e outros equipamentos), além dos efeitos nocivos aos processos produtivos, como alterações da solubilidade de reagentes nas etapas de processamento e alterações das características físicas e químicas dos produtos finais. Para evitar tais problemas, devem ser realizadas algumas análises, tais como, viabilidade de utilização do efluente tratado, caracterização qualitativa e quantitativa dos efluentes gerados, além de estabelecer critérios de segregação e os tratamentos necessários, para o fim de reuso requerido.

Em um primeiro momento deve ser avaliada a possibilidade de utilização direta dos efluentes, ou seja, sem a necessidade de tratamento específico, o que muitas vezes é possível quando a qualidade da água do efluente gerado é apropriada para a aplicação direta em um determinado fim. Depois de coletados os dados qualitativos e quantitativos dos efluentes gerados, devem ser checados os requisitos de qualidade exigidos para cada aplicação, como

subsídio para a definição das tecnologias de tratamento de efluentes necessárias (HOAG, 2008).

A NBR 13.969/97 define a classificação e respectivos valores de parâmetros para água de reuso, produzida a partir de tratamento de esgoto doméstico, os quais estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Classificação e características de água de reuso, de acordo com a NBR 13.969/1997.

	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Parâmetro	Lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água, incluindo chafarizes	Lavagens de pisos, calçadas e irrigação de jardins, manutenção de lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes	Descargas de vasos sanitários	Aplicação em pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos, por meio de escoamento superficial ou por sistema de irrigação pontual
pH	6 – 8	*	*	*
Turbidez (NTU)	< 5	< 5	< 10	*
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	< 200	*	*	*
Cloro Residual (mg L ⁻¹)	0,5 - 1,5	> 0,5	*	*
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	*	*	*	> 2,0
Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL)	< 200	< 500	< 500	< 5000

Fonte: NBR 13.969/1997 - *Valor não especificado pela norma.

2.4.1 Reuso de água de lavanderia hospitalar

Diante do elevado consumo de água em lavanderias hospitalares e à complexidade do efluente gerado, o reuso interno de águas servidas nesses estabelecimentos pode representar, além de economia e conservação, uma forma de se evitar os impactos advindos do descarte inadequado desses efluentes no ambiente.

Os critérios estabelecidos para a prática do reuso são baseados principalmente na proteção da saúde pública e do ambiente. Normalmente

abranchem os tratamentos mínimos necessários, os padrões de qualidades exigidos para determinados usos, a eficiência exigida para o tratamento, à concepção dos sistemas de distribuição e o controle de uso de áreas (BORGES, 2003).

Para o reuso de efluentes de lavanderias hospitalares devem ser seguidos alguns critérios, como as qualidades físicas, químicas e microbiológicas que devem ser monitoradas. Além disso, a tecnologia de tratamento adotado deve garantir que tais parâmetros não ultrapassem as concentrações máximas recomendadas.

No Brasil, ainda não existe uma regulamentação que aborde o reuso de água em lavanderias hospitalares. No entanto, de acordo com informações fornecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, para reuso de efluentes tratados em lavanderias hospitalares devem ser observadas as recomendações do Manual de Processamento de Roupas de Serviços de Saúde (BRASIL, 2009).

Na falta de uma legislação específica, este trabalho considerar-se-á que a água de reuso deverá apresentar as características recomendadas para a água usada em lavanderia, conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros recomendados para água de lavagem de roupas hospitalares

Parâmetros	Valores Máximos
Dureza (mg L ⁻¹)	100
Ferro (mg L ⁻¹)	0,3
Manganês (mg L ⁻¹)	0,05
Cobre (mg L ⁻¹)	1
pH	6,5 a 9,0
Cor Aparente (Pt/Co)	15
Turbidez (NTU)	5
Aspecto	Límpida e sem matérias em suspensão
Alcalinidade Total (mg L ⁻¹)	150 a 200
Cloretos (mg L ⁻¹)	250
Sulfato (mg L ⁻¹)	250
Bacteriológica	Ausência em 100 mL

Fonte: (BRASIL, 2009).

Além do reuso na própria lavanderia, caso os parâmetros não atendam as recomendações da ANVISA (BRASIL, 2009), poderá ser feito um reuso menos nobre, como uso em descargas de vaso sanitário, lavagens de pisos e outros afins, como apresentados na Tabela 8.

2.5 Tratamento de efluentes empregado na lavanderia hospitalar Lavebras Gestão de Têxteis S/A

A primeira etapa do tratamento do efluente da lavanderia hospitalar Lavebras Gestão de Têxteis S.A. é o gradeamento, no qual ocorre a remoção de sólidos grosseiros, principalmente felpas, conforme é apresentado na Figura 5. As principais finalidades desta etapa são: proteção dos dispositivos de transporte (bombas e tubulações); proteção das unidades de tratamento subsequentes e dos corpos receptores.

Figura 5 - Gradeamento.

Fonte: Próprio autor.

Após passar pela etapa de gradeamento, o efluente segue para um tanque de equalização, conforme a Figura 6. Este tanque tem como função a homogeneização dos efluentes oriundos de todas as etapas do processo de lavagem do enxoval hospitalar, acarretando no amortecimento de picos de concentração e/ou vazão.

Figura 6 - Tanque de equalização.

Fonte: Próprio autor.

Em seguida, ocorre a separação de partículas sólidas através de processo de floculação e sedimentação, utilizando flocoadores e decantador, conforme Figura 7. Os sólidos sedimentados são denominados lodo primário bruto, que são enviados para os adensadores.

Figura 7 - Decantador.

Fonte: Próprio autor.

Nesta etapa, o efluente segue para o tanque de aeração, onde ocorre a remoção da matéria orgânica, por meio de reações bioquímicas, realizadas por microrganismos aeróbios (bactérias, protozoários e fungos). O sistema de lodo

ativado simula o processo natural de decomposição, com eficiência no tratamento de partículas finas em suspensão. O oxigênio é obtido por agitação mecânica promovendo alta turbulência no efluente, conforme ilustra a Figura 8.

Figura 8 - Tanque de aeração.

Fonte – Próprio autor

A base do processo biológico por lodo ativado é o contato efetivo entre os organismos e o material orgânico contido nos efluentes, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos, que convertem a matéria orgânica em dióxido de carbono, água e material celular.

O efluente do tanque de aeração é submetido à decantação, onde ocorre a clarificação do efluente e a separação dos sólidos (biomassa aglutinada), que voltam para o tanque de aeração. Este retorno é necessário para garantir a elevada concentração de microrganismos ativos biologicamente capazes de decompor com maior eficiência o material orgânico.

O efluente líquido oriundo do decantador secundário é então descartado diretamente para o corpo receptor, conforme mostra a Figura 9. O lodo “morto” é colocado em um tanque (Figura 10) e, posteriormente, descartado em aterro sanitário.

Figura 9 - Descarte do efluente para o corpo receptor.

Fonte: Próprio autor.

Figura 10 - Lodo "morto"

Fonte: Próprio autor.

3 OBJETIVOS

3.1 Principal

Este trabalho tem como objetivo central o estudo do tratamento do efluente bruto de lavanderia hospitalar gerado pela Lavebras Gestão e Higienização de Têxteis S.A., por meio do processo oxidativo avançado, através da combinação dos processos de ozonização e Fenton, em processo semi-batelada com reciclo. Após avaliação da melhor condição experimental, o produto tratado químicamente e fisicamente será analisado para verificação se a sua qualidade atenderá ao (1) reuso; (2) descarte em corpo hídrico ou (3) tratamento biológico por lodo ativado.

3.2 Específicos

- Caracterização analítica do efluente de lavanderia hospitalar pré e pós-tratamentos;
- Verificar a melhor condição do processo combinado de ozonização e Fenton, utilizando as seguintes variáveis: concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de Fe^{2+} e pH, sendo analisada pelas ferramentas estatísticas (ANOVA e Minitab), em função da redução do Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) como fator resposta;
- Este trabalho também propõe uma nova configuração de reator para um processo semi-batelada com reciclo, em função de uma espuma gerada durante o processo de tratamento, onde a tensão superficial da espuma pode ser rompida e o líquido retornado ao reator, sem comprometimento do volume e da cinética reacional.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste projeto foi utilizado efluente proveniente da lavanderia hospitalar da cidade de Santana do Parnaíba-SP, fornecido pela empresa Lavebras Gestão e Higienização de Têxteis S.A. Os experimentos e as determinações analíticas foram realizados na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) nos laboratórios LOB (Departamento de e Ciências Básicas e Ambientais) e LOQ (Departamento de Engenharia Química) seguindo os protocolos de ensaios vigentes às metodologias ambientais.

4.1 Amostragem e preservação

As amostras foram coletadas diretamente do tanque equalizador da estação de tratamento da lavanderia, armazenadas em recipientes de plástico e congeladas, a fim de minimizar alterações nas características físico-química do efluente. Em todos os experimentos foram utilizados 2 L do efluente de lavanderia hospitalar, previamente condicionados naturalmente à temperatura ambiente em todos os experimentos. Em função de minimizar alguma alteração físico-química intrínseca para esse tipo de efluente, buscou-se sempre descongelar a quantidade suficiente de efluente para processar os experimentos possíveis em um dia.

4.2 Reagentes

Para o processo combinado de ozonização e Fenton: solução de sulfato de ferro hepta-hidratado técnico ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 0,5; 0,75 e 1,0 g L^{-1}), solução de hidróxido de sódio técnico (NaOH a 50 % m/m), solução de peróxido de hidrogênio técnico (H_2O_2 a 30 % m/m) e solução de ácido sulfúrico técnico (H_2SO_4 a 98 % m/m).

Os reagentes e soluções empregados para as caracterizações analíticas foram:

Determinação da DBO: tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,025 mol L^{-1}), cloreto férrico (FeCl_3 0,25 mg L^{-1}), cloreto de cálcio (CaCl_2 36,42 mg L^{-1}), sulfato de magnésio (MgSO_4 22,5 mg L^{-1}), tampão fosfato pH 7,2 (NH_4Cl 1,7 g

L^{-1} / KH_2PO_4 8,5 g L^{-1} / K_2HPO_4 21,7 g L^{-1} / Na_2HPO_4 16,3 g L^{-1}), sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 36,40 g L^{-1}), azida sódica (NaOH / NaI / NaN_3 , 50:14:1 em proporção em massa).

Determinação da DQO: biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 1596 mg L^{-1}), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 1,0 eq L^{-1}), solução de ácido sulfúrico concentrado (98 % m/m), sulfato ácido de prata (Ag_2SO_4 0,67 % m/v em H_2SO_4), sulfato de mercúrio (HgSO_4 0,5 g).

Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico: tampão de borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 4,8 g L^{-1} e NaOH 352 mg L^{-1}), ácido bórico (H_3BO_3 20 g L^{-1}), hidróxido-tiosulfato de sódio (NaOH 250 g L^{-1} e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 12,5 mol L^{-1}), hidróxido de sódio (NaOH 5 eq L^{-1}), reagente de digestão ácida (K_2SO_4 134 g L^{-1} , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 11,43 g L^{-1} e H_2SO_4 13,4 % v/v) e o reagente Nessler.

Determinação de fenol: fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 1 g L^{-1}), bicarbonato de sódio (NaHCO_3 150 g L^{-1}) e o reagente folin.

Determinação de metais: solução de água régia (HNO_3 65 % m/m, HCl 36,5 % m/m, proporção 1:3 V/V, ambos PA), ácido sulfúrico PA (H_2SO_4 98 % m/m) e peróxido de hidrogênio PA (H_2O_2 30 % m/m).

Determinação de óleos e graxas: ácido clorídrico (HCl 36,5% m/m), diatomácea (terra de infusórios) e hexano (95% m/m).

Determinação de cloreto e sulfato: solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3 5,5 mmol L^{-1}) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 200 mmol L^{-1}).

Determinação de surfactantes (detergentes): solução azul de metileno (0,1 g L^{-1} azul metileno e 43,5 g L^{-1} NaH_2PO_4), solução de lavagem (43,5 g L^{-1} NaH_2PO_4) e clorofórmio (99,8% m/m).

4.3 Equipamentos

- Balança analítica – Shimadzu, modelo AY220;
- Balança semi-analítica – Shimadzu, modelo BL3200H;
- Espectrofotômetro UV-Vis – Bel Photonics, modelo SP 1105;
- Placa de aquecimento com controle de temperatura, tempo e agitação magnética – Logen Scientific, modelo LS59D;
- Bomba peristáltica – Logen Scientific, modelo LS2400;

- PHmetro de bolso – Hanna Instruments, modelo 6M;
- Ozonizador – Ozone & Life, modelo O&L 3.0 RM;
- Forno digestor de DQO construído no Departamento de Engenharia de Materiais (LOM-EEL-USP) a partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio;
- Bloco digestor de nitrogênio – Quimis, modelo Q327828EXM;
- Conjunto de placa de sebelin para Soxhlet – Quimis, modelo Q308;
- Incubadora – SP Labor, modelo SP-500 BOD;
- Estufa de esterilização e secagem – SP Labor, modelo SP-100/42/A;
- Forno mufla – SP Labor, modelo SP-1200;
- Analisador de carbono – Shimadzu, modelo TOC-V_{CPN};
- Espectrômetro de absorção atômica (EAA) – PerkinElmer, modelo AAnalyst 800;
- Espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) – PerkinElmer, modelo Optima 8000;
- Cromatógrafo iônico – Metrohm, modelo 940 Professional IC Vário;
- BOD Sensor – Velp Scientifica, modelo S10220136;
- Turbidímetro – TECNOPON, modelo TB 1000;
- Agitador magnético sem aquecimento – Quimis, modelo Q221M;
- Aparelho Microtox – *Modern Water*, modelo 500 *Analyser*;
- Medidor de potência e consumo – ICEL, modelo ME-2500.

4.3.1 Análise de metais

As determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse no efluente *in natura* e pós-tratamento foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), marca PerkinElmer, modelo Optima 8000, conforme mostrado na Figura 11. O equipamento possui um sistema integrado com quatro tipos de nebulizadores:

- 1) *Cross flow* – para matrizes complexas ou digestão em HF;
- 2) *Mira mist* – para alto teor de sólidos ou digestão em HF;
- 3) *Gemconelowflow* – para altor teor de sólidos;

4) *Meinhard C1* – maior sensibilidade, não indicada para alto teor de sólidos nem digestão em HF.

Contém três tipos de câmaras de nebulização:

- 1) *Scott* – resistente a HF e indicado matrizes em geral;
- 2) *Unbaffledcyclone* – não resistente à HF;
- 3) *Baffledcyclone* – não resistentes à HF, sendo específica para alto teor de sólidos.

Figura 11 - Espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente (ICP - OES), utilizado para determinação de metais, enxofre e fósforo.

Fonte – Próprio autor

Apresenta diversos componentes de tocha para chama em amostras inorgânicas ou orgânicas, além de um amostrador automático S10. O equipamento apresenta sistema ótico de feixe radial e axial, com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Internamente, possui uma câmera acoplada dentro da câmara de combustão, cuja temperatura atinge 10000 K. Possui sistema de correção de *background* e programação de métodos definidos para interferências. Além disso, possui uma ferramenta específica denominada de *Shear Gas* (sistema de gás perpendicular), que não requer manutenção, responsável por remover a região fria do plasma (ao eliminar interferências e minimizar a necessidade de usar

supressores de ionização) e otimiza o desempenho da vista axial. A Figura 12 apresenta a vista lateral do sistema de gás perpendicular.

Figura 12 - Vista do sistema de *Shear Gas* (sistema de gás perpendicular no ICP - OES).

Fonte – Próprio autor

Ainda existe a possibilidade de uma coluna ser acoplada para identificação das espécies de ferro presentes (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Possui um sistema de gerador de hidretos para análises de mercúrio (Hg), arsênio (As), bismuto (Bi), germânio (Ge), selênio (Se) e telúrio (Te). Alguns elementos não metálicos tais como cloro (Cl), nitrogênio (N), carbono (C), fósforo (P), enxofre (S) e os demais metais, inclusive, o silício (Si) e o bismuto (Bi) podem ser analisados sem o gerador de hidretos. Apresenta controle automático via software, que permite um programa analítico, com ajuste de vazões de gases (Ar e N_2) e da introdução de analito pela bomba. Seu sistema de difração permite varreduras espectrais com resolução de 0,001 nm.

4.3.2 Análise de toxicidade

As análises de toxicidade foram realizadas no efluente *in natura* em um aparelho Microtox da marca Modern Water, modelo 500 Analyser, conforme a Figura 13.

É um bioanalisador que utiliza bactérias luminescentes *Vibrio fischeri* NRRL B-11177 como organismo-teste para ensaios de toxicidades. O sistema fornece de maneira rápida e eficaz resultados de contaminação de diversas

substâncias em corpos d'água, análise de tratamento de águas residuárias, amostras de solo e em soluções onde há presença de substâncias nocivas. O M500 é um fotômetro, auto-calibrável, com controle de temperatura de bancada, que permite obter testes de toxicidade aguda e crônica, além de testes específicos de ATP e Mutatox. Todos os testes podem ser feitos através do Software Microtox Omni, que permite calcular, gerar dados estáticos e relatórios [ABNT NBR 15411-3, 2012].

Figura 13 - Aparelho Microtox Model 500 Analyser.

Fonte – Próprio autor

4.4 Metodologias analíticas

Para a caracterização físico-química do efluente *in natura* e tratado utilizou-se os métodos definidos pelo Standard Methods e APHA-AWWA, conforme aos parâmetros descritos no Artigo 18 do Decreto Estadual 8.468 de 1976 da CETESB e Artigo 16 da Resolução CONAMA 430 de 2010, respectivamente, nos ANEXOS A e B.

4.4.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação de DQO baseou-se na oxidação de matéria orgânica pela redução do dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador, digerida à temperatura elevada, e posterior medida de absorvância

no comprimento de onda 620 nm para alto teor e de 420 nm para baixo teor (CETESB, 2009).

Neste procedimento, a amostra é introduzida em um bloco digestor (Figura 14) por 1 hora e 30 minutos, na presença de um forte agente oxidante (dicromato de potássio), em um sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde. Os reagentes utilizados também contêm íons prata e mercúrio. O catalisador do sistema é a prata, enquanto o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Os procedimentos de preparo dos reagentes, amostras e curvas analíticas são apresentadas no ANEXO C e D.

Figura 14 - Bloco digestor em alumínio com termômetro para análise de DQO.

Fonte – Próprio autor

4.4.2 Demanda biológica de oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ de um efluente é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia, para uma forma inorgânica estável. A DBO é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20 °C é frequentemente usado e referido como DBO₅ (APHA-AWWA, 1998; SOTTORIVA, 2006).

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO_5 nas amostras foram baseados no método manométrico modificado, que possui boa eficiência analítica, conforme descritos no ANEXO E.

4.4.3 Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico

As determinações das espécies de nitrogênio em águas podem ser subdivididas em dois grupos: amoniacal/orgânico e nitrato/nitrito. Neste projeto foram determinadas as formas reduzidas, que correspondem ao nitrogênio orgânico e amoniacal. A destilação da amônia é a operação fundamental, empregando-se uso de uma solução tampão de borato e de hidróxido de sódio para a elevação do pH para 9,5. Esta alteração força a conversão da amônia à forma gasosa. Assim, a amostra inserida no tubo de borossilicato é colocada no bloco digestor para provocar o seu desprendimento, que será transferido para um condensador através de um sistema de sifão e rolhas de silicone. Em seguida, a amônia condensada foi recolhida em um balão volumétrico de 100,0 mL com solução de ácido bórico e a concentração de nitrogênio amoniacal da amostra pode ser determinada.

Para o nitrogênio orgânico, após a remoção da amônia por destilação, o nitrogênio foi convertido em sulfato de amônio por digestão com solução de sulfato ácido de cobre. Ao produto digerido foi adicionada fenolftaleína e, em seguida, solução alcalina de hidróxido-tiosulfato de sódio até coloração rósea, então a amônia resultante foi destilada conforme método anterior. Ambas as formas originais presentes na amostra foram convertidas em complexo estável com reagente de Nessler de coloração alaranjada e as leituras foram realizadas em 420 nm, após 15 minutos da adição do complexante. Os procedimentos e curva analítica estão no ANEXO F.

4.4.4 Determinação de carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo $\text{TOC-V}_{\text{CPH}}$, conforme Figura 15, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e para determinação de amostras que contenham apenas

compostos orgânicos pode-se determinar o carbono orgânico total (COT) pelo método de carbono orgânico não purgável (*Non-Purgeable Organic Carbon* – NPOC) por espectroscopia no infravermelho. Enquanto para amostras com teores de carbono tanto orgânicos quanto inorgânicos deve-se determinar o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI) pelo método do carbono orgânico total (*Total Organic Carbon* – TOC).

Para determinação do carbono orgânico total, a curva analítica de NPOC foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 até 1000 mg L⁻¹. Para a determinação de carbono total, a curva analítica de COT foi preparada com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre 0 a 1000 mg L⁻¹. O limite de detecção do método é de 2 mg L⁻¹ e o coeficiente de variação estabelecido para análises de COT, TC e CI foi de 3%.

Figura 15 - Analisador de carbono total para determinação da concentração de carbono.

Fonte – Próprio autor

A amostra foi preparada entre pH 2,9 a 3,1, sem presença de precipitados, a qual após homogeneização, foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono orgânico total (COT), através do método de NPOC.

4.4.5 Determinação de fenol

As determinações dos compostos fenólicos neste trabalho foram determinadas por meio de método colorimétrico na espectrofotometria UV/visível. Em uma alíquota de amostra em béquer foram adicionados os reagentes de carbonato de cálcio e Folin, em seguida, a solução foi aquecida à 50 °C durante 15 minutos. O agente complexante de Folin, após aquecimento controlado adquire coloração azul. Após resfriamento, o conteúdo da solução foi transferido para um balão volumétrico e realizada a medida em 720 nm.

4.4.6 Determinação de sólidos

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes em inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada. Os sólidos que compõem a amostra de efluente foram divididos em: sólidos totais, totais fixos, totais voláteis e totais dissolvidos.

4.4.6.1 Sólidos totais (ST)

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante (APHA-AWWA, 2005). A determinação do teor de sólidos totais foi pela Equação 72.

$$ST = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (72)$$

Em que:

ST – sólidos totais (mg L⁻¹);

M – massa da cápsula de porcelana com amostra após secam a 105 °C (g);

M₀ – massa da cápsula de porcelana, previamente tarada (g);

f – fator de conversão de unidades (10⁶);

V – volume da amostra (mL).

4.4.6.2 Sólidos totais fixos (STF)

Representam a porção que permaneceu na cápsula após a calcinação dos sólidos a 600 °C (APHA-AWWA, 2005). A determinação do teor de sólidos totais fixos foi pela Equação 73.

$$STF = \frac{(M_1 - M_0)}{V} \quad (73)$$

Em que:

STF – sólidos totais fixos (mg L⁻¹);

M₁ – massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

M₀ – massa da cápsula de porcelana, previamente tarada (g);

f – fator de conversão de unidades (10⁶);

V – volume de amostra (mL).

4.4.6.3 Sólidos totais voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo o resíduo seco e o peso da cápsula pós-calcinação equivale ao peso dos sólidos totais voláteis (APHA-AWWA, 2005). A determinação do teor de sólidos totais voláteis foi pela Equação 74.

$$STV = (ST - STF).f \quad (74)$$

Em que:

STV – sólidos totais voláteis (mg L⁻¹);

ST – sólidos totais (mg L⁻¹);

STF – sólidos totais fixos (mg L⁻¹).

4.4.6.4 Sólidos totais dissolvidos (STD)

É constituído de todas as substâncias que não ficaram retidas na filtração e permaneceram após total secagem de determinado volume de amostra (SABESP, 1999). A determinação do teor de sólidos totais dissolvidos foi pela Equação 75.

$$STD = \frac{(M-M_0).f}{V} \quad (75)$$

Em que:

STD – sólidos totais dissolvidos (mg L^{-1});

M – massa da cápsula de porcelana com amostra após secam a 180°C (g);

M_0 – massa da cápsula de porcelana, previamente tarada (g);

f – fator de conversão de unidades (10^6);

V – volume da amostra (mL).

4.4.7 Determinação de turbidez

O teste de turbidez é usado para controlar a quantidade de coagulantes e de reagentes auxiliares que são necessários para produzir água de clareza desejável. Para a determinação da turbidez nefelométrica das amostras de efluente investigadas, utilizou-se um turbidímetro da TECNOPON, modelo TB 1000, com precisão de 2 %. Para a calibração do equipamento utilizaram-se padrões de 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8,0 NTU, 80 NTU e 1000 NTU. A amostra foi filtrada com papel qualitativo para garantir a eliminação de suspensão.

4.4.8 Determinação de cor

A cor verdadeira é determinada através de um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 455 nm, o qual apresenta máxima absorbância. As amostras são filtradas por membranas com porosidade de 0,45 a 0,90 μm , manualmente com o auxílio de uma seringa. As concentrações dos padrões de platina-cobalto foram expressa em mg L^{-1} Pt-Co (APHA, 2005).

4.4.9 Determinação de óleos e graxas

O método mais indicado para a determinação de óleos e graxas é pelo método da extração com solvente, conhecido como método Soxhlet. Neste, a amostra é inicialmente acidificada para promover a quebra de emulsão e facilitar a separação do óleo. A amostra é, em seguida, filtrada em filtro constituído de malha de musseline, papel de filtro e suspensão auxiliar de terra diatomácea. Após filtração e secagem em estufa a 105°C , o material retido no

filtro é extraído com hexano em refluxo, em aquecimento por 4 horas. Após o período de extração, retira-se o balão com o solvente contendo o óleo dissolvido, promovendo-se, em seguida, a evaporação do solvente para que o balão permaneça com o óleo retido e, então, seja pesado em balança analítica até peso constante previamente seco em estufa. A diferença entre a massa do balão com o óleo impregnado e do balão vazio, relativo ao volume de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. A determinação de óleos e graxas foi pela Equação 76.

$$OG = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10^6}{V} \quad (76)$$

Em que:

OG – óleos e graxas (mg L⁻¹);

m₁ – massa do balão de destilação com óleo retido seco a 105 °C (g);

m₀ – massa do balão de destilação, previamente tarada (g);

V – volume de amostra inicial (mL).

4.4.10 Determinação de surfactantes

O método consiste em adicionar uma alíquota da amostra em um funil de separação, em um pH neutro (confirmado pela fenolftaleína), em seguida, realizar extração com clorofórmio na presença de solução de azul de metileno com agitação intensa por 30 segundos. Aguardar e coletar a parte inferior, descartar a solução remanescente e lavar o funil de separação. Transferir a fração coletada novamente ao funil de separação e juntamente com solução de lavagem para eliminação de interferências. Após agitação e formação das fases, coletar a fração inferior transferindo quantitativamente a um balão volumétrico de 25,0 mL e avolumar com clorofórmio para realizar leitura imediata em espectrofotômetro em 652 nm.

4.4.11 Determinação de metais

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica são previstos em lei, principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte, conforme o CONAMA 430/11 e pelo que prevê o artigo 18 da CETESB. Desta forma, estudos e metodologias foram desenvolvidas, padronizadas e adotadas como referência para a análise de águas residuais e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 2005).

Para amostras de efluente de lavanderia hospitalar *in natura* e pós-tratadas foram adicionadas alíquotas de 20,0 mL com 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) e digeridos em chapa de aquecimento por 30 minutos. Após digestão, a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 50,0 mL e realizada análise em ICP-OES. As análises compreendem os parâmetros metálicos da Resolução Conama 430/10 e do Decreto Estadual 8.468 de 1976 da CETESB, na qual apenas a análise de mercúrio é feita através da técnica do gerador de hidretos.

4.4.12 Determinação da alcalinidade total

A alcalinidade foi determinada pelo método de titulação descrito por Silva (1977), a metodologia está descrita no Anexo G.

4.4.13 Caracterização microbiológica

Para a identificação de coliformes totais e termotolerantes foi utilizada a técnica dos tubos múltiplos, método qualitativo, que permite determinar o número mais provável (NMP) dos microrganismos. A unidade NMP/100 mL e o limite de detecção do método utilizado foi de 1600. Amostras cujo NMP/100 mL fossem maiores que 1600 eram identificadas como > 1600.

4.4.14 Determinação de Oxigênio Dissolvido (OD)

Para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi utilizado o método de Winkler (1888). Esse método se baseia na adição de sulfato manganoso em meio alcalino que na presença de OD, o manganês é oxidado a uma valência mais alta, formando um precipitado marrom. Após acidificação subsequente, o precipitado se dissolve novamente, retornando o manganês ao estado bivalente com a consequente oxidação do iodeto para iodo no estado livre. Esta concentração, portanto, equivale a concentração de oxigênio originalmente dissolvido na amostra. O iodo formado é determinado através da titulação com tiosulfato de sódio, usando-se como indicador a suspensão de amido.

4.4.15 Determinação de concentração de cloreto e sulfato

Para a determinação de concentração de cloreto e sulfato, as amostras do efluente de lavanderia hospitalar *in natura* e pós-tratamento foram diluídas em balão volumétrico e filtradas em filtro cromatográfico de 45 μm , em seguida, foram analisadas em um cromatógrafo iônico modelo 940 Professional IC Vário (Metrohm) equipado com *loop* de amostra de 20 μL , coluna analítica 6.1006.430 Metrosep A Supp 4, coluna de guarda RP2 Guard, supressora eletroquímica e detector de condutividade elétrica. Como fase móvel, uma solução aquosa de Na_2CO_3 e H_2SO_4 com concentração de 5,5 mmol L^{-1} e 200 mmol L^{-1} , respectivamente, foi empregada. N_2 foi utilizado a pressão constante de 5,5 MPa, para a movimentação das válvulas de injeções e para deslocar a solução eluente até a bomba.

4.4.16 Aferição do ozonizador

A vazão mássica real de ozônio no sistema reacional é fundamental para o processo oxidativo avançado, por isso é preciso quantificar a concentração desse introduzida ao sistema. Para tal, foi montado um sistema adaptado com uma proveta de 2000 mL e um kitassato de 2000 mL, ambos tampados.

Colocou-se na proveta 90 g de KI e adicionou-se 100 mL de H_2SO_4 a 10% v/v e completou-se com água deionizada até o volume final de 2000 mL. Para o kitassato, efetuou-se o mesmo procedimento, mas com a metade dos reagentes da proveta. Em seguida, houve a vedação da proveta por um tubo fechado de polipropileno, que possui duas mangueiras: uma para entrada do ozônio e outra acoplada ao kitassato. A bomba de compressão foi ligada e a potência do ozonizador ajustados conforme planejamento de experimentos adotado. Após borbulhar a solução de KI com a mistura gasosa de $\text{O}_2 + \text{O}_3$, por um determinado tempo, pode-se verificar a oxidação da solução de KI, ao alterar a coloração inicial levemente amarela para um amarelo intenso ou ainda castanho. A Figura 16 apresenta a solução de iodeto (tanto da proveta quanto do kitassato) antes e após a quantificação.

Figura 16 - Esquema para quantificação de O_3 em função da vazão do O_2 e potência do ozonizador: A) antes da aferição, com solução levemente amarela e B) após 15 minutos de reação, com solução castanha intensa.

Fonte: Próprio autor.

A função da solução no kitassato consiste em reagir com o excesso de ozônio caso haja a saturação da solução de KI da proveta. Coletaram-se duas alíquotas de 100 mL cada, após 15 minutos do processo de oxidação-redução (tempo estipulado para medida). Cada alíquota foi titulada (dosada) com uma

solução previamente padronizada de tiosulfato de sódio a 0,025 eq L⁻¹, empregando a titrimetria pelo processo indireto (VOGEL, 1981).

4.4.16.1 Quantificação da concentração de ozônio

Para quantificação da vazão mássica de O₃ borbulhado em uma solução de KI em meio ácido, a metodologia aplicada na determinação de ozônio gerado foi a iodimetria clássica (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). O triiodeto (I₃⁻), produto estável e solúvel, que possui mesmo número de equivalentes do ozônio, é obtido conforme as reações da Equação 77, 78 e 79.

Como pode ser observado na Equação 73, o ozônio é transformado em íon iodato, que simultaneamente é reduzido ao íon triiodeto, tal como na Equação 74. A Equação 75 apresenta de uma forma geral, o processo de oxidação-redução entre o ozônio (reduzido) e o íon iodeto (oxidado). Após a reação se processar, a concentração do íon triiodeto foi dosada pela solução padrão de tiosulfato de sódio, segundo a reação da Equação 80.

O cálculo teórico da vazão mássica de Ozônio, em cada potência do ozonizador, foi realizado através da estequiometria das reações entre a solução de iodeto e o ozônio produzido, segundo as relações estequiométricas mostrada na Equação 81. Consequentemente, pela equivalência química das reações pode-se apresentar as igualdades da Equação 82.

Sendo o número de equivalência função da massa reagida de ozônio sobre seu respectivo equivalente-grama, pode-se, através do volume consumido da solução padrão de tiosulfato de sódio, determinar o valor real da massa de O_3 produzido, em função do tempo (15 min) e da alíquota titulada (100,0 mL) pela Equação 83.

$$(NVf)_{Na_2S_2O_3} = (m/E)_{O_3} \quad (83)$$

Onde:

N = concentração normal da solução de tiosulfato de sódio ($eq\ L^{-1}$);

V = volume consumido de tiosulfato de sódio (L);

m = massa de ozônio (g);

E = equivalente-grama do ozônio (48/6).

A Equação 83 pode ser simplificada conforme a Equação 84. Com a massa obtida pela Equação 84, pode-se calcular a vazão de ozônio pela relação da Equação 85. A metodologia para realizar a aferição do ozonizador, encontra-se no ANEXO H.

$$(m)_{O_3} = (0,025 \cdot Vf)_{Na_2S_2O_3} * (48/6) = 0,2(Vf)_{Na_2S_2O_3} \quad (84)$$

$$Qm_{O_3} = (m \cdot 10^3)/t \quad (85)$$

Onde:

Qm = vazão mássica de ozônio ($mg\ min^{-1}$);

t = tempo (min) de ozonização.

4.4.17 Determinação de toxicidade com a bactéria *Vibrio fischeri*

Nesse ensaio, o organismo-teste é exposto a diferentes concentrações de amostra e os efeitos tóxicos produzidos sobre ele são observados e quantificados. Os testes de toxicidade não permitem obter uma resposta absoluta sobre o risco que uma determinada amostra apresenta para a população humana, uma vez que é muito difícil extrapolar para os seres humanos os resultados de toxicidade obtidos para os organismos em

laboratório e até mesmo correlacionar os resultados de toxicidade entre organismos de diferentes espécies (RIBO, 1997; DORNFELD, 2002).

O teste permite utilizar diferentes esquemas de diluição e deve ser realizado de forma a se obter uma curva dose-resposta estatisticamente aceitável, que permita a interpolação dos valores de CE50. A diluição da amostra é feita com diluente (solução de NaCl 2 %) em uma série de cubetas aqui denominadas série A. Para uma segunda série de cubetas B são transferidos volumes adequados de diluente e reagente. É feita uma primeira medida da luminescência das cubetas da série B. Em seguida, completa-se o volume dessas cubetas com o conteúdo das cubetas da série A. Após períodos específicos de tempo são realizadas novas medidas da luminescência. O procedimento geral está resumido na Figura 17.

Figura 17 - Esquema do procedimento geral do teste de toxicidade aguda com a bactéria luminescente *V. fischeri*.

Fonte: (CETESB, 2003).

A metodologia utilizada para a amostra de efluente de lavanderia hospitalar foi realizada pelas seguintes etapas:

- Reativou a bactéria *Vibrio fischeri*, que encontrava congelada. Adicionou-se 1000 µL de solução de reconstituição em uma cubeta, posicionando-a no aparelho microtox, deixando no mínimo 10 min para estabilizar a temperatura. Feito isso, abriu-se a ampola de bactéria e adicionou-se a solução com a temperatura já estabilizada, homogeneizando a mistura por 30 seg. Em seguida transferiu-se a mistura de volta para a cubeta, retornando-a ao mesmo local no aparelho.

Aguardou-se 15 min. para a completa reativação da bactéria.

Procedimento com a amostra:

- Colocou-se cubetas nas posições F3, A, B, C e D. Para fazer a diluição da bactéria, adicionou-se 1500 µL de diluente (solução de NaCl 2 %) na cubeta F3, e aguardou 10 min. para estabilização da temperatura.

- Adicionou-se 1000 µL de diluente nas cubetas da fileira A e C1 a C4 e aguardou 5 min.

- Em F3, adicionou-se 150 µL de bactéria e homogeneizou-se com cuidado. Em seguida, transferiu-se 100 µL da solução de F3 para B1. Cronometrou-se 15 min. a partir deste momento. Repetiu-se a transferência para o restante da fileira B e D.

- Na cubeta C5, adicionou-se 250 µL de ajuste osmótico (NaCl 22 %) e 2500 µL da amostra. Homogeneizou-se a mistura 5 vezes, e descartou ao final 750 µL. Então transferiu-se 1000 µL para C4 e homogeneizou-se. Fez-se o mesmo procedimento de C4→C3, C3→C2, C2→C1, C1→A5, A5→A4, A4→A3, A3→A2 e descartou-se 1000 µL da solução final de A2.

Para fazer a medição, colocou-se a cubeta B1 no leitor e apertou-se a tecla set (pois esta cubeta é o controle), depois a tecla read e anotou-se o valor. Realizou o mesmo procedimento para o restante da fileira B e a fileira D.

- Após as leituras, transferiu-se com jato leve, 900 µL de amostra A1 para B1, sem homogeneização ou agitação. Cronometrou-se a partir deste momento 15 min. Fez-se o mesmo procedimento para as demais amostras de A→B e de C→D.

Após os 15 min. fizeram-se as leituras de cada amostra, como foi dito anteriormente.

Os dados foram inseridos no software a fim de obter a curva e o grau de toxicidade da amostra.

É no reator (1) que ocorre o processo de oxidação da matéria orgânica. Em toda sua parte possui formato cilíndrico, e é onde ocorre a entrada de $O_2 + O_3$ (4) proveniente do ozonizador (6); introdução de solução catalítica de ferro (7), introdução da solução de peróxido de hidrogênio (9), alimentação do efluente (11) e coleta de amostras (13).

A entrada de $O_2 + O_3$ é pela base do reator (4) na forma de micro-bolhas utilizando uma pedra porosa de aquário (4a), para melhor adsorção de $O_2 + O_3$ e homogeneização do sistema oxidativo. O fluxo é ascendente, onde o oxigênio do compressor de ar atmosférico de 8 Kg/cm^2 (5) é convertido em ozônio pelo método de descarga elétrica que ocorre no ozonizador (6).

A entrada de solução catalítica de ferro (7) e da solução de peróxido de hidrogênio (9) se faz 17 cm acima da entrada de $O_2 + O_3$, porém em lado oposto. A solução (7a) é previamente preparada em meio sulfúrico é introduzida ao reator por meio de uma bomba peristáltica (8), que é acionada 10 segundos após a entrada do ozônio e permanece por 30 minutos do tempo total de reação, que é de 60 minutos. A solução (9a) de peróxido de hidrogênio é introduzida no reator por meio da bomba peristáltica (9) do mesmo modo e tempo da solução catalítica de ferro.

A entrada do reciclo do efluente, após quebra da espuma, se processo pela entrada (11) através de uma bomba de pulso (12).

A coleta de amostras (13) é realizada manualmente através de uma válvula de vidro tipo abre/fecha que permite coletar a amostra rapidamente e fechar o sistema, sem interferir no mesmo.

O módulo (2) tem o formato de um cone e é preso ao reator por uma presilha metálica (2a). Ele é constituído por um tubo de vidro (2b) com uma curvatura de 180° . Este tubo possui em seu interior uma agulha (2c) projetada em favor do fluxo, onde é introduzido ar atmosférico, através de uma bomba centrífuga, com a função de romper a tensão superficial da espuma (2d), cuja saída permite o encaixe de uma mangueira (2e) para o transporte do efluente até o terceiro módulo (3) (reservatório), que está ligado a uma bomba de pulso (12). Esta impulsiona o líquido de volta ao sistema reacional (11) como um reciclo, não comprometendo o volume e a cinética reacional, completando o ciclo da configuração do reator.

A metodologia em todos os experimentos foi idêntica e assim adotada: inicialmente mediram-se 2 L do efluente de lavanderia hospitalar em uma proveta, previamente condicionado naturalmente à temperatura ambiente e homogeneizado em um béquer. Conforme cada condição experimental, o pH do efluente foi ajustado por meio de um pHmetro de bancada, com soluções comerciais de H_2SO_4 98 % m/m e NaOH 50 % m/m. Em seguida, o efluente foi introduzido no reator, a bomba de compressão de ar e o ozonizador são ligados e então iniciou a adição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, solubilizada previamente com H_2SO_4 98 % m/m, e da solução de H_2O_2 30 % m/m, sendo ambas introduzidas ao reator através de bomba peristáltica durante 30 minutos do tempo de reação total, ambos conforme níveis do experimento no planejamento.

Em todos os experimentos observou-se que somente nos 10 minutos iniciais da reação de oxidação do efluente de lavanderia hospitalar, ocorria a formação intensa de uma espuma, possivelmente em função da rápida degradação e respectiva mineralização do efluente a CO_2 . Desta forma, injetou-se o ar atmosférico através de uma mangueira de silicone acoplada à agulha, possibilitando o rompimento da tensão superficial da espuma. O líquido proveniente da espuma era escoado em um barrilete, que pôde ser retornado ao reator por uma bomba peristáltica de pulso, sem comprometer o volume inicial do reator. Após o tempo estabelecido de reação, ocorre a remoção do catalisador (principalmente Fe) pelo ajuste do pH para 9,0, onde produtos com Kps alcalinos formam produtos poucos solúveis.

Este reator já foi utilizado por Ferreira (2015) e Messias (2015) em tratamentos oxidativos com bons resultados, e, desta forma, não houve necessidade de projetar um reator ou adaptá-lo para o presente estudo, uma vez que o mesmo pode operar em processos diversos.

4.6 Planejamento experimental

4.6.1 Delineamento exploratório fatorial fracionado 2^{3-1} com três pontos centrais e duplicata para Ozonização Catalítica

Primeiramente, um planejamento fatorial fracionado, composto de três fatores em dois níveis, em duplicata, e com um ponto central como delineamento, em triplicata, foi utilizado para avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados no tratamento do efluente de lavanderia hospitalar por ozonização catalítica.

Os fatores avaliados foram concentração de Fe^{2+} (A), tempo de reação (B) e pH (C) do meio reacional. As concentrações de Fe^{2+} : $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ correspondem a 2,52 e 5,03 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com 99,0 % de pureza para 2 L de efluente.

O experimento proposto utilizou o ar atmosférico como fonte de O_2 para o ozonizador, através de um compressor de ar, visando reduzir o custo do processo, sem prejudicar o rendimento cinético do tratamento (aproximadamente, mantendo a mesma vazão mássica de O_3 com o aumento da potência do ozonizador). A vazão de ar atmosférico comprimido no compressor foi igual a $0,5 \text{ L min}^{-1}$ com pressão de 8 kgf/cm^2 e potência de 86 W no ozonizador.

As Tabelas 10 e 11 apresentam as variáveis com os respectivos níveis selecionados e a matriz exploratória fatorial fracionada 2^{3-1} , com 3 pontos centrais e em duplicatas para o tratamento do efluente de lavanderia hospitalar por ozonização catalítica.

Tabela 10 - Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.

Fator	Simbologia	Baixo (-)	Nível Central (0)	Alto (+)
$\text{Fe}^{+2} (\text{g L}^{-1})$	A	0,00	0,25	0,50
tempo (min)	B	30	45	60
pH	C	4,0	7,0	10,0

Fonte: próprio autor

Tabela 11 - Matriz experimental exploratória fatorial fracionada 2^{3-1} , em duplicatas aleatórias, com triplicata no ponto central, no estudo de tratamento de efluente de lavanderia hospitalar por ozonização catalítica.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C
1	-1	1	-1
2	0	0	0
3	-1	-1	1
4	1	-1	-1
5	0	0	0
6	1	1	1
7	1	-1	-1
8	0	0	0
9	1	1	1
10	-1	-1	1
11	-1	1	-1

Fonte: próprio autor

A eficiência de remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização catalítica é influenciada por diversos fatores, tais como tempo de tratamento, concentração de ozônio aplicada (potência), vazão de oxigênio, concentração do catalisador e principalmente pelo pH.

Por estar relacionado com a concentração dos íons hidroxila (OH^-), o pH influencia diretamente na decomposição do ozônio molecular. Em situações que uma pequena concentração do íon hidroxila está presente ($\text{pH} \leq 4,0$), a decomposição do ozônio é pouco afetada. Nestas condições, a reação ocorre predominantemente via ozônio molecular (reação direta). Em contrapartida, em pH alcalino, a presença do íon hidroxila, em concentração considerável, pode iniciar a decomposição do ozônio molecular, levando à formação do radical hidroxila (reação indireta).

Muitos trabalhos encontrados na literatura comparam a eficiência do processo de ozonização, na degradação de diferentes substratos, via reação direta e indireta. E para este planejamento optou-se em trabalhar em meio ácido (pH 4,0), meio alcalino (pH 10,0) e em meio neutro (pH 7,0), justamente para comparar a eficiência do ozônio na degradação da matéria orgânica presente no efluente de lavanderia hospitalar, via reação direta e indireta.

Com objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional, utilizou-se catalisador no processo. No

entanto, algumas considerações devem ser feitas, quando da aplicação do processo catalítico, a) a solubilidade do catalisador no meio racional; b) a dificuldade de reuso dos catalisadores empregados; c) necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter tóxico dos mesmos e/ou efeitos adversos não desejados (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Para este planejamento optou-se em trabalhar com íons ferrosos como catalisador. Portanto, não há uma definição do tipo de catálise do processo, pois em pH ácido os íons ferrosos estão solúveis (homogêneo), mas em pH 7 e 10, há uma formação de um produto pouco solúvel com o íon Fe^{2+} (heterogêneo).

Desta forma, para processos em que íons Fe^{n+} são utilizados como catalisadores, o meio deve ser essencialmente ácido devido à baixa solubilidade destes íons em meio alcalino, bem como, a concentração deve ser avaliada experimentalmente. A concentração máxima de Fe^{2+} neste planejamento foi $0,5 \text{ g L}^{-1}$, nível intermediário (central) de $0,25 \text{ g L}^{-1}$; e no nível baixo não foi adicionado Fe^{2+} , justamente para verificar a sua significância na ozonização catalítica.

4.6.2 Planejamento fatorial completo 2^3 com três pontos centrais e duplicata para processo combinado

Um planejamento fatorial completo, composto de três fatores em dois níveis, em duplicata, e com um ponto central, em triplicata, como delineamento, foi utilizado para avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados no tratamento de efluente de lavanderia hospitalar por combinação dos processos de ozonização e Fenton.

Com o intuito de maximizar a degradação da carga orgânica obtida no planejamento de ozonização catalítica e, ainda, pelo fato do efluente *in natura* já conter certa concentração de peróxido de hidrogênio, utilizado na lavanderia como alvejante (ANEXO I), foi realizado este estudo de tratamento híbrido.

Os fatores avaliados foram concentração de Fe^{2+} (A), concentração de peróxido de hidrogênio (B) e pH em faixa ácida (C). As concentrações de Fe^{2+} de $1,5 \text{ g L}^{-1}$, $1,75 \text{ g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1}$ correspondem a 15,09; 17,61 e 20,12 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,0 % m/m), para 2 L de efluente. As concentrações de H_2O_2 de

5,0 g L⁻¹, 7,5 g L⁻¹ e 10,0 g L⁻¹ correspondem a 30,8; 46,2; 62,0 mL de H₂O₂ para 2 L de efluente.

Como no planejamento exploratório, o delineamento proposto também utilizou o ar atmosférico como fonte de O₂ para o ozonizador, através de um compressor de ar, visando reduzir o custo do processo, sem prejudicar o rendimento cinético do tratamento, em que a vazão de ar atmosférico comprimido no compressor foi igual a 0,5 L min⁻¹ com pressão de 8 kgf/cm² e potência de 86 W no ozonizador.

As variáveis respostas avaliadas foram os percentuais de redução de COT e DQO. Os parâmetros definidos para os fatores estão na Tabela 12 e a matriz experimental exploratória adotada está apresentada na Tabela 13.

Tabela 12 - Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.

Fator	Simbologia	Baixo (-)	Nível Central (0)	Alto (+)
Fe ⁺² (g L ⁻¹)	A	1,5	1,75	2,0
H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	B	5,0	7,5	10,0
pH	C	3,0	3,5	4,0

Fonte: próprio autor

Tabela 13 - Matriz experimental fatorial completa 2^3 , em duplicatas aleatórias, com triplicata no ponto central, no estudo de tratamento de efluente de lavanderia hospitalar por processo combinado de ozonização e Fenton.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C
1	1	1	1
2	1	-1	-1
3	-1	1	1
4	-1	1	1
5	0	0	0
6	0	0	0
7	-1	-1	-1
8	-1	1	-1
9	1	-1	1
10	1	-1	1
11	1	-1	-1
12	-1	-1	1
13	-1	-1	1
14	1	1	-1
15	0	0	0
16	-1	-1	-1
17	1	1	1
18	1	1	-1
19	-1	1	-1

Fonte: próprio autor

Todos os experimentos deste planejamento de experimentos foram realizados com tempo reacional de 60 minutos, pois este foi o nível mais significativo no planejamento exploratório, atingindo assim maior degradação de carga orgânica.

Tanto no processo de ozonização como no de Fenton, a faixa de pH empregada é de extrema importância. Normalmente, o processo Fenton tradicional é empregado com pH na faixa de 2,0 a 4,5 (DENG et. al, 2006). O meio ácido é exigido para que a decomposição do peróxido de hidrogênio seja eficaz e para que a produção de radicais hidroxila possa ser maximizada.

Através do planejamento exploratório, constatou-se que houve maior redução de percentagem de DQO e COT em meio ácido (pH = 4). Assim, trabalhou-se no nível alto com pH 4, nível baixo pH 3 e em um nível intermediário (central) em pH 3,5.

De acordo com a razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, o processo Fenton funciona de modo diferente, dependendo do tipo de tratamento desejado. Assim sendo, se

a concentração de íons ferrosos for superior à concentração de peróxido de hidrogênio, o tratamento tende para a coagulação química; por outro lado, se o contrário ocorrer, o tratamento tende para a oxidação química. Portanto, é indispensável o conhecimento experimental da relação mútua desses parâmetros em função da formação e do consumo do radical hidroxila.

A concentração máxima de Fe^{2+} neste trabalho foi de $2,0 \text{ g L}^{-1}$, a fim de aumentar o poder de degradação de matéria orgânica do tratamento POA em relação ao planejamento exploratório.

A concentração de peróxido de hidrogênio no nível alto foi de $10,0 \text{ g L}^{-1}$, nível baixo foi de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e no ponto central de $7,5 \text{ g L}^{-1}$. Como o efluente *in natura* já contém certa concentração de H_2O_2 , sendo que essa quantidade varia conforme a sujidade do enxoval. Deste modo, para os ensaios experimentais a dosagem complementar da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizada com concentrações mínimas e máximas estimadas em função do efluente gerado.

4.7 Tratamento com lodo ativado

As amostras de biomassa do lodo ativado foram coletadas na Estação de Tratamento de Efluentes da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP). As amostras foram colocadas em frascos de polietileno, que foram preenchidos até a metade de seu volume de modo a manter o oxigênio em sua parte superior, necessário a sobrevivência da microfauna durante o transporte. Observou-se que no período em que foi coletada a biomassa, a estação apresentava grande formação de espuma no reator biológico.

No laboratório de Ciências Ambientais (LOB), a biomassa de lodo ativado foi submetida ao processo de aclimação, ou adaptação, com o efluente de lavanderia hospitalar. Esta etapa constituiu em alimentar a biomassa no reator com o efluente e aeração do mesmo, através de uma bomba de ar atmosférico conectada a um difusor de ar, necessário para promover a oxigenação e agitação do meio. A alimentação foi feita com o efluente de lavanderia hospitalar e o pH ajustado para 7.

4.8 Tratamento biológico do efluente de lavanderia hospitalar

Nessa etapa foi utilizado um reator de vidro com capacidade de 2 L de operado em batelada. A Figura 19 ilustra o esquema do reator utilizado no processo.

Figura 19 - Esquema do sistema utilizado no tratamento biológico em batelada

Fonte: próprio autor

Antes de iniciar o tratamento biológico, o pH do efluente foi ajustado para 7,0. No reator introduziu-se 1000 mL de lodo e 1000 mL de efluente pré-tratado por processo combinado de ozonização catalítica e Fenton com $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} , $5,0 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH 4,0. O efluente foi aerado através de difusores alimentados com ar comprimido por um período de 24 h.

Após homogeneização do sistema, imediatamente uma alíquota foi coletada e deixada em repouso para a sedimentação do lodo, sendo essa a amostra inicial ou amostra de referência. Após 24 h de reação, foi desligada a aeração do sistema, e após a sedimentação do lodo, o líquido sobrenadante foi retirado para a caracterização analítica.

Este ensaio foi realizado em temperatura ambiente. Ressalta-se que em temperaturas baixas, o tratamento biológico perde sua eficiência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização analítica do efluente *in natura*

Dentre os principais parâmetros utilizados na caracterização do efluente de lavanderia hospitalar incluiu-se: pH, cor verdadeira, turbidez, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), nitrogênio amoniacal (N-NH₃) e orgânico (N-org), fósforo, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), óleos e graxas, surfactante aniônico e metais. Os resultados estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Características físico-químicas do efluente de lavanderia hospitalar *in natura* com os valores permitidos pelas legislações para descarte.

Parâmetro	Valores Médios	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	CONAMA 430/11 Artigo 16
Cor Verdadeira (mg Pt-Co L ⁻¹)	41,5	-	-
COT (mg L ⁻¹)	181,6	-	-
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	179,6	60 ou ainda remoção de 80%	Remoção de 60%
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	696,4	-	-
Fenol (mg L ⁻¹)	2,45	0,5	0,5
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	4,14	-	20
N-org (mg L ⁻¹)	1,31	-	-
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	118,8	100	70 ^[1]
P (mg L ⁻¹)	0,74	-	0,02
pH	10,0	5,0 – 9,0	5,0 – 9,0
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	1240,2	-	-
Sólidos Totais Fixos (mg L ⁻¹)	977,1	-	-
Sólidos Totais Voláteis (mg L ⁻¹)	263,1	-	-
Surfactantes (mg L ⁻¹)	5,43	-	-
Turbidez (NTU)	195,0	-	-
Coliformes Totais (NMP/100 mL)	360	-	-
Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL)	Ausentes	-	-

(-) parâmetros não listados; [1] soma de óleos vegetais e gordura animal (50 mg L⁻¹) e óleos minerais (20 mg L⁻¹).

Fonte: próprio autor.

O efluente de lavanderia hospitalar, dentro de suas características, possui pH alcalino, acima dos parâmetros aceitáveis para descarte, provavelmente devido a solução de NaOH 50% m/m adicionada ao processo de lavagem à condição operacional em pH 11,5, ideal para a abertura das fibras do algodão do tecido.

A cor dos efluentes é uma característica confusamente controlada pela legislação. O lançamento de efluentes coloridos atrai a atenção de quem estiver observando um corpo hídrico. A cor no ambiente é a cor aparente, composta de substâncias dissolvidas (corantes naturais ou artificiais) e coloidais (turbidez). O efluente de lavanderia hospitalar é caracterizado como um efluente de coloração branco azulado devido principalmente à utilização de amaciantes.

O efluente *in natura* apresentou valor significativo para turbidez, esta é devida, muito provavelmente, à presença de matéria orgânica não solúvel e fibras de tecidos suspensos no meio líquido.

Os surfactantes apresentam-se como componentes de difícil remoção no tratamento de efluentes de lavanderias (GE et al., 2004). A concentração desse parâmetro foi de 5,43 mg L⁻¹, isso ocorreu devido o efluente possuir altas concentrações de produtos químicos, dentre eles detergentes e amaciantes, que possui surfactantes em sua formulação.

Apesar da DQO não constar nos parâmetros de descarte em águas, é um fator de extrema importância, por auxiliar na determinação do grau de recalcitrância de um composto em função da relação com a DBO, indicando a sua biodegradabilidade. Os valores de DQO estão relacionados às etapas de lavagem, e a quantidade de matéria orgânica, ou compostos químicos, presentes nessas etapas, e passíveis de oxidação pelo método analítico.

Para o parâmetro DBO₅, a média do efluente de lavanderia hospitalar bruto foi de 179,6 mg L⁻¹, abaixo, do valor médio encontrado por Kist (2008), sendo de 460 mg L⁻¹, possivelmente devido as diferentes etapas e formulações.

Outro parâmetro importante a ser analisado é a relação DBO₅/DQO, que, de certa forma, pode dar um indicativo de biodegradabilidade. De acordo com a Companhia Ambiental de São Paulo (CETESB), esta relação é diferente para diversos resíduos, que podem ser alterados, em especial, por meio de

tratamento biológico. A razão DBO_5/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental, servindo de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. De acordo com os resultados do efluente bruto, a média da relação DBO_5/DQO foi de 0,26. Os efluentes de lavanderia hospitalar apresentam valores médios de DBO_5/DQO na faixa de 0,39 a 0,47 (KIST, 2008; SOUZA, 2012).

O valor obtido é menor do que relatado na literatura, em função da grande quantidade de insumos químicos utilizados na lavagem e na sujidade do enxoval hospitalar. Este valor demonstra que o efluente de lavanderia hospitalar é considerado passível de biodegradação (JARDIM; CANELA, 2004); logo, este efluente exige cuidados na escolha do processo de tratamento para que se consiga a melhor eficiência na remoção da matéria orgânica.

Apesar das análises de sólidos totais, fixo e voláteis não constarem na legislação, são fatores qualitativos importantes para determinar as características químicas das substâncias dissolvidas. A presença de sólidos totais dissolvidos no efluente de lavanderia hospitalar, de 1240 mg L^{-1} , demonstra que cerca de 80% destes sólidos devem corresponder a carga inorgânica, enquanto apenas 20% para a fração de carga orgânica. A concentração de sólidos encontrada é devida, provavelmente, por este efluente ter característica de grande volume de insumos químicos e fibras de tecidos suspensos.

O parâmetro fósforo não está determinado pelo artigo 18 da CETESB, mas pelo artigo 16 do CONAMA 430/11, sendo sua concentração no efluente de lavanderia hospitalar explicado pelo uso de detergente para pré-lavagem de enxoval à base de ácido etidrônico.

Com relação aos fenóis totais, observou-se baixas concentrações, porém acima do permitido. Provavelmente o enxoval hospitalar contém produtos a base de fenóis, aplicados em hospitais como desinfetantes de instrumentos cirúrgicos, bactericidas, assepsia hospitalar e alguns medicamentos. Outro fator importante a ser considerado está no fato das reações paralelas que podem ocorrer no tempo de armazenamento do efluente, que contém concentrações significativas de agentes oxidantes.

O parâmetro de óleos e graxas também apresentou concentração acima do permitido pelas legislações, provavelmente provindos de contaminantes como fezes, sangue e tecidos humanos.

Observou-se que com relação a coliformes totais, foi encontrada uma pequena concentração no efluente de lavanderia hospitalar, provavelmente devido ao material fecal encontrado nas roupas e a ineficiência do tratamento térmico empregado durante a lavagem do enxoval.

Quanto a coliformes termotolerantes, o uso de produtos químicos levou a inativação celular das bactérias, resultando em um efluente livre destes microrganismos.

As determinações espectrométricas dos elementos metálicos presentes no efluente estudado em comparação com a legislação estadual estão na Tabela 15.

Tabela 15 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de lavanderia hospitalar *in natura*.

Parâmetro	Valores Médios	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	CONAMA 430/11 Artigo 16
Alumínio (mg L ⁻¹)	0,408	-	-
Arsênio (mg L ⁻¹)	< 0,005	0,20	0,50
Bário (mg L ⁻¹)	0,054	5,00	5,00
Boro (mg L ⁻¹)	< 0,05	5,00	5,00
Cádmio (mg L ⁻¹)	< 0,005	0,20	0,20
Cálcio (mg L ⁻¹)	26,780	-	-
Chumbo (mg L ⁻¹)	< 0,01	0,50	0,50
Cobre (mg L ⁻¹)	< 0,01	1,00	1,00
Cromo total (mg L ⁻¹)	< 0,01	5,00	1,10
Estanho (mg L ⁻¹)	< 0,01	4,00	4,00
Ferro Total (mg L ⁻¹)	0,438	15,00	15,00
Magnésio (mg L ⁻¹)	7,866	-	-
Manganês (mg L ⁻¹)	< 0,01	1,00	1,00
Mercúrio (mg L ⁻¹)	< 0,001	0,01	0,01
Níquel (mg L ⁻¹)	< 0,01	2,00	2,00
Prata (mg L ⁻¹)	< 0,01	0,02	0,10
Selênio (mg L ⁻¹)	< 0,005	0,02	0,30
Zinco (mg L ⁻¹)	0,246	5,00	5,00

(-) parâmetros não listados.

Fonte: próprio autor.

Todos os metais referentes ao Artigo 18 da CETESB e Artigo 16 do CONAMA se encontram em níveis não prejudiciais aos tratamentos biológicos e para descartes em corpos receptores. As baixas concentrações de metais encontradas no efluente indicam baixo potencial poluidor em relação a este parâmetro, estando dentro dos limites estabelecidos por BRASIL (2009), para reuso de efluentes no processo de lavagem de roupas hospitalares. Tais valores são importantes do ponto de vista à seleção do destino após o tratamento, como por exemplo, para reuso de efluentes no mesmo processo de lavagem de roupas hospitalares.

A alcalinidade das águas residuárias é o resultado da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de elementos como cálcio, magnésio, sódio, potássio, amônia, dentre outros compostos. Realizou-se a análise para determinação de sódio, cálcio, potássio e magnésio, as concentrações encontrados foram de 224,6 mg L⁻¹, 26,8 mg L⁻¹, 2,6 mg L⁻¹ e 7,9 mg L⁻¹, respectivamente. A alcalinidade é provavelmente devido à presença dos detergentes utilizados no processo de lavagem, e ainda, a concentração de sódio é devido à utilização de hidróxido de sódio como neutralizador de resíduo ácido.

5.3 Avaliação da redução de COT e DQO no tratamento por ozonização catalítica no planejamento exploratório fatorial fracionado 2³⁻¹ em duplicata com ponto central em triplicata

Para melhor avaliar os resultados, a Tabela 16 apresenta os percentuais de redução do COT e DQO, em duplicatas das condições experimentais no tratamento por ozonização catalítica do efluente de lavanderia hospitalar. Também apresenta os fatores e níveis estudados para cada experimento.

De uma forma geral, com os resultados do percentual de redução média de COT e DQO mostrado na Tabela 16, obteve-se uma variação mínima de 3,14 % (ensaio 1) e máxima de 42,86 % (ensaio 7) para COT, e variação mínima de 4,05 % (ensaio 1) e máxima de 68,77 % (ensaio 7) para DQO.

Para uma análise apenas em função dos resultados, o melhor resultado médio, tanto para a redução de COT (41,14 %) como de DQO (66,09 %), foi

obtido com os experimentos da duplicata 4 e 7, mostrando que a concentração de Fe^{2+} (A) em $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de efluente, o tempo (B) de 30 min e o pH (C) em 4,0.

Tabela 16 - Percentuais de redução de COT e DQO no delineamento exploratório fatorial fracionado 2^{3-1} na sequência das duplicatas e do ponto central em triplicata.

Ensaio	Fator			% Red. COT	% Red. DQO
	A	B	C		
1	-1	-1	1	3,14	4,05
2	0	0	0	33,38	57,64
3	-1	1	-1	25,58	6,75
4	1	-1	-1	39,42	63,41
5	0	0	0	34,23	67,12
6	1	1	1	37,50	66,08
7	1	-1	-1	42,86	68,77
8	0	0	0	32,52	64,89
9	1	1	1	26,53	64,00
10	-1	1	-1	21,98	14,30
11	-1	-1	1	14,23	14,30

A – concentração de Fe^{2+} ; B – tempo; C – pH do meio reacional.

Fonte: próprio autor.

Apenas pelos resultados obtidos a partir da Tabela 16 não é possível avaliar e otimizar as melhores condições experimentais, e, desta forma, o conjunto das respostas de redução de COT e DQO foram avaliadas em função das análises estatísticas geradas pelo programa Minitab 16. Em função dos valores experimentais obtidos e fatores respostas para o planejamento proposto, primeiramente será apresentado a análise estatística de cada um dos fatores e posteriormente a discussão técnica dos resultados.

5.3.1 Probabilidade normal do delineamento exploratório

Primeiramente construiu-se o gráfico de probabilidade de redução percentual de cada variável de saída, para verificar a normalidade dos dados experimentais do planejamento. Isto deve ser feito, pois o princípio fundamental da análise estatística baseia-se em uma distribuição normal. Os gráficos de distribuição normal apresentam uma análise qualitativa do comportamento normal ou não do processo em estudo. Quando não existem desvios acentuados de normalidade, os pontos devem estar distribuídos de forma satisfatória ou próxima ao longo da reta de distribuição normal ou também, se

os pontos estiverem desalinhados, estes devem estar dentro do intervalo de confiança.

As respostas numéricas foram obtidas pelo método de Ryan-Joiner (RJ), no qual os dados seguem uma distribuição normal quando o p-valor $> 0,05^6$. As reduções percentuais de COT no planejamento experimental apresentam-se em uma distribuição normal, pois possuem p-valor $> 0,05$ e os pontos estão alinhados à reta, conforme a Figura 20.

Figura 20 - Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de COT.

Fonte: Próprio autor.

Para a redução percentual de DQO, observa-se na Figura 21, que a distribuição dos dados não segue uma distribuição normal, com p-valor igual a 0,005, sendo este menor que o critério de normalidade estabelecido pelo método de Ryan-Joiner (p-valor $> 0,05$), para 95 % de confiança.

De uma forma geral, analisando a probabilidade normal verifica-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados, para COT e DQO, provenientes da matriz fatorial 2^{3-1} , apesar de desalinhados sobre a reta normal, encontram-se distribuídos dentro do limite de erro experimental (intervalo de confiança), para o nível de 95 %, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais.

⁶ **Conceito estatístico:** a hipótese nula é aquela em que não há diferenças no conjunto amostral (neste caso, ter um comportamento normal). A hipótese alternativa, portanto, seria o complemento desta (não ter comportamento normal). Rejeita-se a nula com p-valor $< 0,05$, caso contrário ela não pode ser descartada.

Figura 21 - Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO.

Fonte: Próprio autor.

5.3.2 Gráficos residuais do delineamento exploratório

O gráfico de resíduos contra os valores ajustados detecta as variâncias inconstantes, termos de maiores ordens faltantes ou ainda pontos anômalos, pois deve apresentar valores dispersos aleatoriamente em torno de zero, igualmente distribuídos. Portanto, a não ocorrência deste fato pode sugerir que ocorreu influência de algum parâmetro externo que não foi estudado. A probabilidade normal dos resíduos verifica a normalidade do conjunto de dados, referente ao modelo estatístico ajustado em relação aos valores de dados experimentais. O histograma de resíduos deve ser utilizado para determinar se os dados são assimétricos ou se contém *outliers*. O gráfico de resíduos contra a ordem deve ser utilizado para verificar a pressuposição de que os resíduos não são correlacionados (MINITAB, c2016).

Os gráficos residuais relativos à redução percentual de COT e de DQO, conforme as Figuras 22 e 23 apresentam uma probabilidade normal dos resíduos bem distribuídos na reta.

Figura 22 - Gráficos residuais para a redução percentual de COT.

Fonte: Próprio autor

Entretanto, o histograma da variável resposta DQO não possui uma representação normal bem adequada, principalmente por causa dos diversos possíveis interferentes intrínsecos a este método analítico. Também é possível notar que não há suposição de variâncias iguais nos ajustes de ambas às análises e nem um padrão definido na ordem.

Figura 23 - Gráficos residuais para a redução percentual de DQO.

Fonte: Próprio autor

5.3.3 Efeitos do delineamento exploratório

Os gráficos de efeitos determinam visualmente, quais dentre os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C) foram mais influentes no processo. Para a variável resposta percentagem de redução de COT, a melhor

condição é encontrada com o fator A no nível alto, B no nível central e C no nível baixo, conforme Figura 24.

Figura 24 - Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Já para a variável resposta percentagem de redução de DQO, a melhor condição é encontrada com o fator A no nível alto, B no nível central e C no nível central, conforme Figura 25.

Figura 25 - Gráfico de efeito para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Complementando a análise dos resultados obtidos, avaliaram-se os efeitos de 2ª ordem e os sinergismos sobre a eficiência do processo de ozonização catalítica da matéria orgânica do efluente de lavanderia hospitalar

sobre o sinal de resposta do % COT e da % DQO, conforme mostrado nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

Figura 26 - Gráfico de interações de 2ª ordem para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Figura 27 - Gráfico de interações de 2ª ordem para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Ao analisar as interações de 2ª ordem observa-se que para as duas variáveis resposta, percentual de redução de DQO e COT, apenas o par combinado tempo e pH apresentou sinergismo.

Porém, deve-se fazer uma análise estatística mais específica, que permita concluir o quanto significativo foram estas interações sobre o sinal de resposta.

5.3.4 Ajuste fatorial do delineamento exploratório

O efeito de um fator é considerado significativo somente caso apresente um p-valor $< 0,05^7$ (MINITAB, c2016). Para a variável resposta percentagem de redução de COT, os fatores concentração de Fe^{2+} e pH apresentaram significância para o processo de tratamento, conforme Tabela 17. Já para a variável resposta percentagem de redução de DQO, o fator concentração de Fe^{2+} e o ponto central apresentaram significância para o processo de tratamento, conforme Tabela 18.

Tabela 17 - Efeitos e coeficientes estimados para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Termo	Efeito	Coeficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	T	P
Constante		26,406	1,681	15,71	0,000
A	20,343	10,171	1,681	6,05	0,001
B	2,985	1,492	1,681	0,89	0,409
C	-12,107	-6,053	1,681	-3,60	0,011
Ponto Central		6,972	3,218	2,17	0,073

Fonte: Próprio autor

Tabela 18 - Efeitos e coeficientes estimados para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Termo	Efeito	Coeficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	T	P
Constante		38,246	1,750	21,85	0,000
A	56,794	28,397	1,750	16,23	0,000
B	1,225	0,613	1,750	0,35	0,738
C	-0,123	-0,062	1,750	-0,04	0,973
Ponto Central		24,969	3,351	7,45	0,000

Fonte: Próprio autor

O ajuste fatorial compreende no modelo matemático estatístico capacidade de prever os resultados ainda não experimentados, a partir de um conjunto de dados preliminares, através da determinação dos efeitos e dos coeficientes de cada fator. O modelo ajustado será significativo se ambos os coeficientes, de determinação e de determinação ajustado, forem acima de

⁷ **Conceito estatístico:** a hipótese nula é aquela em que não há diferenças no conjunto amostral (neste caso, não ter significância). A hipótese alternativa, portanto, seria o complemento desta (ter significância). Rejeita-se a nula com p-valor $< 0,05$, caso contrário ela não pode ser descartada.

75%. Para todas as variáveis respostas deste planejamento, tanto DQO quanto COT, houve significância do ajuste, conforme Tabela 19.

Tabela 19 - Ajuste do modelo fatorial para as variáveis de percentagem de redução de COT e DQO.

Modelo	COT	DQO
Estimativa do desvio padrão do erro	4,754	4,950
Coeficiente de determinação (%)	90,18	98,15
Coeficiente de determinação ajustado (%)	83,63	93,69

Fonte: Próprio autor

5.3.5 Análise de variância (ANOVA) do delineamento exploratório

A análise de variância consiste em conjunto de modelos estatísticos, tais como os mínimos quadrados, para avaliação da variância amostral total, em partes que podem ser atribuídas a diferentes fatores ou ao erro experimental. Um fator é considerado significativo quando apresentar p-valor ou nível de significância abaixo de 0,05⁸.

As Tabelas 20 e 21 apresentam a análise de variância (ANOVA) dos fatores envolvidos no tratamento do efluente de lavanderia hospitalar com o processo ozonização catalítica, para as respostas de percentagem de redução de COT e DQO, respectivamente.

De acordo com a análise de variância, para a resposta percentual de redução de COT, apenas o fator tempo e o ponto central não apresentaram efeito significativo.

Já para a variável resposta percentual de redução de DQO, os fatores tempo e pH não apresentaram efeito significativo no processo de tratamento.

⁸ **Conceito estatístico:** a hipótese nula é aquela em que não há diferenças no conjunto amostral (neste caso, não ter significância). A hipótese alternativa, portanto, seria o complemento desta (ter significância). Rejeita-se a nula com p-valor < 0,05, caso contrário ela não pode ser descartada.

Tabela 20 - Análise de variância para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	P
Efeitos principais	3	1138,65	1138,65	379,55	16,80	0,003
A	1	827,68	827,68	827,68	36,63	0,001
B	1	17,82	17,82	17,82	0,79	0,409
C	1	293,16	293,16	293,16	12,97	0,011
Curvatura	1	106,04	106,04	106,04	4,69	0,073
Erro residual	6	135,58	135,58	22,60		
Erro puro	6	135,58	135,58	22,60		
Total	10	1380,28				

Fonte: Próprio autor

Tabela 21 - Análise de variância para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	P
Efeitos principais	3	6454,18	6454,18	2151,39	87,80	0,000
A	1	6451,15	6451,15	6451,15	263,28	0,000
B	1	3,00	3,00	3,00	0,12	0,738
C	1	0,03	0,03	0,03	0,00	0,973
Curvatura	1	1360,25	1360,25	1360,25	55,51	0,000
Erro residual	6	147,02	147,02	24,50		
Erro puro	6	147,02	147,02	24,50		
Total	10	7961,44				

Fonte: Próprio autor

5.3.6 Análise de pareto do delineamento exploratório

No Diagrama de Pareto, quaisquer efeitos que se estendam além da linha de referência são significativos ao nível de significância de 95 %. Como mostra a Figura 27, somente o fator tempo não foi significativo para a variável resposta percentual de redução de COT. Já para a variável resposta percentual de redução de DQO, apenas o fator concentração de Fe^{2+} foi significativo no processo de tratamento por ozonização catalítica, conforme Figura 28.

Figura 28 - Análise de pareto para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Figura 29 - Análise de pareto para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Graficamente é possível observar o nível de significância entre as variáveis ao processo de ozonização do efluente de interesse. Conforme discutido anteriormente, a faixa de pH e o tempo devem ser melhor avaliados.

5.3.7 Superfície de contorno do delineamento exploratório

Os gráficos de superfície de contorno possibilitam a visualização da abrangência experimental, pois as regiões que apresentam maiores percentuais são aquelas de melhores resultados, de forma que essas regiões são chamadas de pontos de máximo. Entretanto, os pontos de máximo dos

gráficos não necessariamente são absolutos, ou seja, pode tratar-se de máximos localizados (BRUNS et al., 2003).

Figura 30 - Gráfico de contorno para a variável resposta COT em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e tempo (B).

Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 30, percentual de redução de COT em função da concentração de Fe^{2+} e tempo, que quanto maior a concentração de Fe^{2+} e menor o tempo, maior será o percentual de redução de COT, podendo obter níveis acima de 40 %.

Figura 31 - Gráfico de contorno para a variável resposta de COT em relação a tempo (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Figura 32 - Gráfico de contorno para a variável resposta COT em relação a concentração de Fe^{2+} (A) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Já na Figura 32, percentual de redução de COT em função da concentração de Fe^{2+} e do pH, que quanto maior a concentração de Fe^{2+} e menor o pH, maior será o percentual de redução de COT, podendo obter níveis acima de 40 %.

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam os gráficos de contorno para a variável resposta percentual de redução de DQO. Os três gráficos de contorno para variável resposta, apresentam uma otimização no ponto central, o que representa um bom resultado.

Figura 33 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e tempo (B).

Fonte: Próprio autor

Figura 34 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Figura 35 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação a tempo (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Com base no planejamento experimental empregado foi proposto um modelo estatístico que predissesse o comportamento do processo de tratamento do efluente de lavanderia hospitalar por ozonização catalítica.

A equação 86 representa a modelagem obtida, tendo como fator de resposta o percentual de redução COT.

$$\% \text{COT}_{\text{red.}} = 26,406 + 10,171.A + 1,492.B - 6,053.C \quad (86)$$

Em que:

A: nível do fator A (concentração de Fe^{2+});

B: nível do fator B (tempo);

C: nível do fator C (pH).

Portanto, a otimização das variáveis se faz nos níveis selecionados pela análise estatística: concentração de Fe^{2+} ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), tempo (30 min) e pH (4,0), obtendo-se teoricamente 44,12 % de redução de COT. Foi realizado o experimento, em duplicata, com as variáveis do modelo matemático, obtendo 42,83 % de redução de COT.

Também foi proposto um modelo estatístico para o fator de resposta percentual de redução de DQO, conforme equação 87.

$$\% \text{DQO}_{\text{red.}} = 38,24 + 28,39.A + 0,6126.B - 0,0616.C \quad (87)$$

Em que:

A: nível do fator A (concentração de Fe^{2+});

B: nível do fator B (tempo);

C: nível do fator C (pH).

O modelo matemático encontrado não demonstra indícios de falta de ajuste e apresenta um R^2 igual 98,15 % das variações em torno da média.

Portanto, a otimização das variáveis se faz nos níveis selecionados pela análise estatística, igualmente a mesma para a variável COT, sendo: concentração de Fe^{2+} ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), tempo (60 min) e pH (4,0), obtendo-se teoricamente 67,30 % de redução de DQO. Foi realizado o experimento, em duplicata, com as variáveis do modelo matemático, obtendo 65,72 % de redução de DQO.

O presente estudo, embora exploratório, obteve bons resultados, devido principalmente a presença de pontos otimizados na redução de DQO.

No tipo de planejamento adotado (fatorial fracionado com ponto central) pode haver confundimento, portanto, isto significa que não é possível determinar o efeito individual de um ou mais fatores. Uma vez que os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), tempo (B) e pH (C) estão confundidos com as interações BC, AC e AB, respectivamente. Além disso, o ponto central encontra-se confundido com a interação ABC.

A partir desse planejamento exploratório foi possível traçar os níveis do delineamento para o tratamento combinado por ozonização e Fenton, onde foi fixado o tempo de 60 minutos; utilização de faixa de pH ácida e aumento da concentração de Fe^{2+} , a fim de obter um maior aumento na degradação da matéria orgânica.

5.4 Avaliação da redução de COT e DQO no tratamento de efluente de lavanderia hospitalar por processo combinado no planejamento fatorial completo 2^3 em duplicata com ponto central em triplicata

Para melhor avaliar os resultados, a Tabela 22 apresenta os percentuais de redução do COT e DQO, em duplicatas não aleatorizadas das condições experimentais no tratamento do efluente de lavanderia hospitalar. Também apresenta os fatores e níveis estudados para cada experimento.

Tabela 22 - Percentuais de redução de COT e DQO no delineamento fatorial completo 2^3 em sequencia aleatória das duplicatas e dos três pontos centrais.

Ensaio	Fator			% Red. COT	% Red. DQO
	A	B	C		
1	1	1	1	93,40	94,62
2	1	-1	-1	81,38	90,79
3	-1	1	1	89,58	85,44
4	-1	1	1	88,83	85,85
5	0	0	0	89,69	91,92
6	0	0	0	89,30	93,05
7	-1	-1	-1	86,74	91,52
8	-1	1	-1	85,51	90,30
9	1	-1	1	95,18	94,92
10	1	-1	1	95,30	95,08
11	1	-1	-1	81,24	90,70
12	-1	1	-1	89,66	87,87
13	-1	-1	1	91,22	90,06
14	1	1	-1	93,36	92,49
15	0	0	0	89,38	92,49
16	-1	-1	-1	89,94	92,41
17	1	1	1	93,44	94,43
18	1	1	-1	91,51	91,27
19	-1	1	-1	86,74	90,17

A – concentração de Fe^{2+} ; B – concentração de H_2O_2 ; C – pH do meio reacional.

Fonte: próprio autor.

De uma forma geral, com os resultados do percentual de redução média de COT e DQO mostrado na Tabela 22, obteve-se uma variação mínima de 81,24 % (ensaio 11) e máxima de 95,30 % (ensaio 10) para COT, e variação mínima de 85,44 % (ensaio 3) e máxima de 95,08 % (ensaio 10) para DQO.

Para uma análise apenas em função dos resultados, o melhor resultado médio, tanto para a redução média de COT (95,24 %) como de DQO (95,00 %), foi obtido com os experimentos da duplicata 9 e 10, mostrando que a concentração de Fe^{2+} (A) em $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de efluente, a concentração de H_2O_2 (B) em $5,0 \text{ g L}^{-1}$ de efluente e o pH (C) em 4,0.

Apenas pelos resultados obtidos a partir da Tabela 22 não é possível avaliar e otimizar as melhores condições experimentais, e, desta forma, o conjunto das respostas de redução de COT e DQO foram avaliadas em função das análises estatísticas geradas pelo programa Minitab 16. Em função dos valores experimentais obtidos e fatores respostas para o planejamento proposto, primeiramente será apresentado à análise estatística de cada um dos fatores e posteriormente a discussão técnica dos resultados.

5.4.1 Probabilidade normal do planejamento experimental

Primeiramente construiu-se o gráfico de probabilidade de redução percentual de cada variável de saída, para verificar a normalidade dos dados experimentais do planejamento. As reduções percentuais de COT no planejamento experimental apresentam-se em uma distribuição normal, pois possuem $p\text{-valor} > 0,05$ e os pontos, apesar de desalinhados à reta, estão dentro do intervalo de confiança, conforme a Figura 36.

Figura 36 - Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de COT.

Fonte: Próprio autor

A redução percentual de DQO normalmente está associada à redução de COT, pois ambas representam a matéria orgânica, isto pode ser comprovado, pelo gráfico de probabilidade normal, com $p\text{-valor} > 0,05$, conforme a Figura 37.

Figura 37 - Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO.

Fonte: Próprio autor.

De uma forma geral, analisando a probabilidade normal do conjunto experimental do processo combinado de ozonização e Fenton, verifica-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados, para COT e DQO, provenientes da matriz fatorial 2^3 , apesar de desalinhados sobre a reta normal, encontram-se distribuídos dentro do limite de erro experimental, para o nível de 95 %, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais.

5.4.2 Gráficos residuais do planejamento experimental

Em função dos valores experimentais e residuais obtidos para cada experimento, avaliaram-se os efeitos e a distribuição residual deste planejamento, conforme mostram as Figuras 38 e 39.

Figura 38 - Gráficos residuais para a redução percentual de COT.

Fonte: Próprio autor

Figura 39 - Gráficos residuais para a redução percentual de DQO.

Fonte: Próprio autor

Os gráficos residuais relativos à redução percentual de COT e de DQO, conforme as Figuras 38 e 39, ambos os gráficos, de porcentagem de redução de COT e DQO, apresentam uma probabilidade normal dos resíduos bem distribuídos na reta. Entretanto os histogramas não possuem uma representação normal bem adequada, principalmente na DQO, isto ocorre por causa dos diversos possíveis interferentes intrínsecos a este método analítico. Também é possível notar que não há suposição de variâncias iguais nos ajustes de ambas às análises e nem um padrão definido na ordem.

5.4.3 Efeitos do planejamento experimental

Os gráficos de efeitos determinam visualmente, quais dentre os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C) foram mais influentes no processo. Para a variável resposta percentagem de redução de COT, a melhor condição é encontrada com os fatores A, B e C no nível alto, conforme a Figura 40.

Figura 40 - Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Já para a variável resposta percentagem de redução de DQO, a melhor condição é encontrada com o fator A no nível alto e os fatores B e C no nível central, conforme a Figura 41.

Figura 41 - Gráfico de efeito para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Complementando a análise dos resultados obtidos, avaliaram-se os efeitos de 2ª ordem e os sinergismos sobre a eficiência do processo combinado da matéria orgânica do efluente de lavanderia hospitalar sobre o sinal de resposta do % COT e da % DQO, conforme mostrado nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

Figura 42 - Gráfico de interações de 2ª ordem para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Ao analisar as interações de 2ª ordem sobre o percentual de redução de COT, observa-se que todos os pares combinados: concentração de Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{2+} e pH; e concentração de H_2O_2 e pH, apresentaram sinergismos.

Figura 43 - Gráfico de interações de 2ª ordem para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Para a percentagem de redução de DQO, observa-se que não houve sinergismo entre os pares combinados, porém houve interação entre todos eles já que nenhuma das retas está paralela em relação à outra.

Porém, deve-se fazer uma análise estatística mais específica, que permita concluir o quanto significativo foram estas interações sobre o sinal resposta. Dessa forma, para melhor interpretação dos efeitos e interações foi realizada a análise de variância dos efeitos principais e das interações e a análise de Pareto.

5.4.4 Ajuste fatorial do planejamento experimental

Para a variável resposta percentagem de redução de COT, os fatores concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e pH apresentaram significância para o processo de tratamento, conforme as Tabelas 23.

Tabela 23 - Efeitos e coeficientes estimados para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Termo	Efeito	Coeficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	T	P
Constante		89,56	0,2396	373,74	0,000
A	2,07	1,04	0,2396	4,33	0,001
B	1,46	0,73	0,2396	3,05	0,012
C	5,02	2,51	0,2396	10,48	0,000
Ponto Central		-0,108	0,6031	-0,18	0,862

Fonte: Próprio autor

Já para a variável resposta percentagem de redução de DQO, o fator concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e o ponto central apresentaram significância para o processo de tratamento, conforme a Tabela 24.

Tabela 24 - Efeitos e coeficientes estimados para a variável resposta DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Termo	Efeito	Coeficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	T	P
Constante		91,120	0,1640	555,56	0,000
A	3,835	1,918	0,1640	11,69	0,000
B	-1,098	-0,549	0,1640	-3,35	0,007
C	-0,173	-0,086	0,1640	-0,53	0,610
Ponto Central		1,367	0,4128	3,31	0,008

Fonte: Próprio autor

O modelo ajustado será significativo se ambos os coeficientes, de determinação e de determinação ajustado, forem acima de 75%. Para todas as variáveis respostas deste planejamento, tanto DQO quanto COT, houve significância do ajuste, conforme Tabela 25.

Tabela 25 - Ajuste do modelo fatorial para as variáveis de percentagem de redução de COT e DQO.

Modelo	COT	DQO
Estimativa do desvio padrão do erro	0,959	0,656
Coeficiente de determinação (%)	96,77	96,83
Coeficiente de determinação ajustado (%)	87,14	88,16

Fonte: Próprio autor

5.4.5 Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental

As Tabelas 26 e 27 apresentam a análise de variância (ANOVA) dos fatores envolvidos no tratamento do efluente de lavanderia hospitalar com o processo combinado de ozonização e Fenton, para as respostas de percentagem de redução de COT e DQO, respectivamente.

Tabela 26 - Análise de variância para a variável resposta COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	P
Efeitos principais	3	126,724	126,724	42,241	45,97	0,000
A	1	17,202	17,202	17,202	18,72	0,001
B	1	8,570	8,570	8,570	9,33	0,012
C	1	100,952	100,952	100,952	109,87	0,000
Curvatura	1	0,029	0,029	0,029	0,03	0,862
Erro residual	10	9,188	9,188	0,919		
Erro puro	10	9,188	9,188	0,919		
Total	18	284,574				

Fonte: Próprio autor

De acordo com a análise de variância, para a resposta de percentagem de redução de COT, apenas o ponto central não apresentou significância.

Tabela 27 - Análise de variância para a variável resposta DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	P
Efeitos principais	3	63,766	63,776	21,2553	22,45	0,000
A	1	58,829	58,8289	58,8289	4,75	0,054
B	1	4,818	4,818	4,8180	41,21	0,000
C	1	0,119	0,119	0,1190	21,37	0,001
Curvatura	1	4,719	4,7186	4,7186	99,95	0,000
Erro residual	10	4,304	4,3042	0,4304		
Erro puro	10	4,304	4,3042	0,4304		
Total	18	135,990				

Fonte: Próprio autor

Para a resposta de percentagem de redução de DQO, apenas o fator concentração de Fe^{2+} , não apresentou efeito significativo, com valor de $p > 0,05$.

5.4.6 Análise de pareto do planejamento experimental

Como mostra a Figura 44, todos os fatores e interações foram significativos para a variável resposta percentagem de redução de COT.

Figura 44 - Análise de pareto para a variável resposta COT para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Figura 45 - Análise de pareto para variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Fe^{2+} (A), concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Na Figura 45, a análise de pareto da variável resposta DQO, somente o fator pH não foi significativo e somente a interação entre concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e pH não foi significativa ao processo de oxidação combinado por ozonização e Fenton do efluente de lavanderia hospitalar.

5.4.7 Superfície de contorno do planejamento experimental

Os gráficos de contorno estão presentes nas Figuras de 46 a 51.

Figura 46 - Gráfico de contorno para a variável resposta de COT em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e a concentração de H_2O_2 (B).

Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 46, percentual de redução de COT em função da concentração de Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 , que quanto maior a concentração de Fe^{2+} e maior concentração de H_2O_2 , maior será o percentual de redução de COT, podendo obter níveis de até 94%.

Figura 47 - Gráfico de contorno para a variável resposta de COT em relação à concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 47, percentual de redução de COT em função da concentração de H_2O_2 e pH, que quanto menor a concentração de H_2O_2 e maior o pH, maior será o percentual de redução de COT, podendo obter níveis de até 94%.

Figura 48 - Gráfico de contorno para a variável resposta de COT em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 48, percentual de redução de COT em função da concentração de Fe^{2+} e pH, ambos em níveis altos obtém-se melhores reduções (> 94 %).

Figura 49 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e concentração de H_2O_2 (B).

Fonte: Próprio autor

Na Figura 49, onde o percentual de redução de DQO em função das variáveis concentração de Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 , que independentemente do nível de concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de íon ferroso de $2,0 \text{ g L}^{-1}$, bem como, os níveis no ponto central de ambas as variáveis, podem obter níveis maiores que 94 %.

Figura 50 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de concentração de H_2O_2 (B) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Na Figura 50, que o percentual de redução de DQO, em função da concentração de H_2O_2 e pH, apresenta uma otimização nos níveis do ponto central, podendo obter níveis até 94 %.

Figura 51 - Gráfico de contorno para a variável resposta de DQO em relação à concentração de Fe^{2+} (A) e pH (C).

Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 51, percentual de redução de DQO em função da concentração de Fe^{2+} e pH, ambos em níveis altos obtém-se melhores reduções (> 94 %), corroborando com o que foi observado anteriormente na Figura 48.

Com base no planejamento experimental empregado foi proposto um modelo estatístico que predissesse o comportamento do processo combinado de ozonização e Fenton.

A equação 87 representa a modelagem obtida, tendo como fator de resposta o percentual de redução COT.

$$\begin{aligned} \%COT_{\text{red.}} = & 89,56 + 1,037.A + 0,732.B + 2,512.C + 1,594.A.B \\ & + 1,217.A.C - 1,496.B.C - 1,741.A.B.C \end{aligned} \quad (87)$$

Em que:

A: nível do fator A (concentração de Fe^{2+});

B: nível do fator B (concentração de H_2O_2);

C: nível do fator C (pH).

O modelo matemático encontrado não demonstra indícios de falta de ajuste e apresenta um R^2 igual 96,77 % das variações em torno da média.

Portanto, a otimização das variáveis se faz nos níveis selecionados pela análise estatística: concentração de Fe^{2+} (2,0 g L⁻¹), concentração de H_2O_2 (5,0 g L⁻¹) e pH (4,0), obtendo-se teoricamente 95,24 % de redução de COT. Foi realizado o experimento, em duplicata, com as variáveis do modelo matemático, obtendo 95,24 % de redução de COT, exatamente o valor teórico.

Também foi proposto um modelo estatístico para o fator de resposta percentual de redução de DQO, conforme equação 88.

$$\begin{aligned} \%DQO_{\text{red.}} = & 91,12 + 1,918.A - 0,549.B - 0,086.C + 0,714.A.B \\ & + 1,811.A.C - 0,400.B.C - 0,003.A.B.C \end{aligned} \quad (88)$$

Em que:

A: nível do fator A (concentração de Fe^{2+});

B: nível do fator B (concentração de H_2O_2);

C: nível do fator C (pH).

O modelo matemático encontrado não demonstra indícios de falta de ajuste e apresenta um R^2 igual 96,83 % das variações em torno da média.

Portanto, a otimização das variáveis se faz nos níveis selecionados pela análise estatística, igualmente a mesma para a variável COT, sendo: concentração de Fe^{2+} ($2,0 \text{ g L}^{-1}$), concentração de H_2O_2 ($5,0 \text{ g L}^{-1}$) e pH (4,0), obtendo-se teoricamente 95,01 % de redução de DQO. Foi realizado o experimento, em duplicata, com as variáveis do modelo matemático, obtendo 95,00 % de redução de DQO.

Desta forma, os resultados experimentais comprovam os modelos matemáticos preditos, confirmando a acurácia dos resultados obtidos para o tratamento por processo combinado de ozonização e Fenton do efluente de lavanderia hospitalar.

Em função do resultado experimental obtido para a máxima degradação do efluente por ozonização e Fenton, optou-se em combinar os processos oxidativos químico e biológico, para que o efluente tratado possa atender as especificações para água de reuso, de acordo com a NBR 13.969/97 e/ou com a ANVISA (BRASIL, 2009).

Em face da alta correlação do modelo e de toda a análise estatística favorável aos fatores e seus respectivos níveis, não foi necessário realizar um novo planejamento de experimentos, ou seja, a seleção da faixa dos especificados níveis foi possível de ser otimizada estatisticamente com os resultados obtidos neste planejamento experimental.

5.5 Tratamento Biológico

Para o processo de tratamento biológico foi ajustado o pH do efluente para 7,0 introduziu no reator biológico a seguinte composição: 1,0 L de lodo ativado e 1,0 L do efluente pré-tratado pelo processo combinado de ozonização e Fenton (referente ao experimento do modelo matemático).

O tempo de detenção hidráulica foi de 24 horas. Durante este tempo, foram coletadas três amostras, sendo a primeira no tempo inicial, a segunda após 1 hora de reação e a última após as 24 horas de detenção hidráulica, em seguida analisados os parâmetros de DQO e COT. A Figura 52 mostra o processo de degradação do efluente de lavanderia hospitalar tratado pelo processo de oxidação e biológico.

Figura 52 - Porcentagem de redução do COT e DQO do efluente *in natura* após o tratamento combinado (*in natura* / oxidativo / biológico)

Fonte: Microsoft Excel
Próprio autor

Observa-se que tanto para COT quanto para DQO houve um significativo aumento na porcentagem de redução após 24 horas de tempo de detenção hidráulica. Para COT a redução foi de 76,52 % e para DQO foi de 76,56 % em relação ao tratamento por POA, ozonização e Fenton. O processo de ozonização e Fenton prévio foi significativo para atingir o alto valor de degradação da matéria orgânica do efluente de lavanderia hospitalar em questão, após o tratamento com lodo ativado.

Desta forma, o processo híbrido de ozonização e Fenton com o lodo ativado foi eficiente para que a qualidade do efluente tratado atingisse concentrações dos parâmetros de controles ambientais adequados para o descarte e/ou reuso. Com esse incremento do processo químico de oxidação no efluente de lavanderia hospitalar, uma avaliação específica no custo e benefício foi realizada, conforme discutido nos itens posteriores.

5.6 Avaliação dos parâmetros após os diferentes processos de tratamento do efluente de lavanderia hospitalar para descarte

Foram testadas duas combinações diferentes de processo, ozonização/Fenton, bem como o processo ozonização/Fenton/lodo ativado,

com o objetivo de verificar que combinação levaria a condições ambientais para o descarte do efluente tratado em corpo receptor.

Para o tratamento combinado POA + biológico foi utilizado o efluente obtido com a melhor de redução de COT e DQO realizado no processo combinado de ozonização e Fenton (POA), ou seja, o efluente referente ao experimento do modelo matemático: concentração de Fe^{2+} $2,0 \text{ g L}^{-1}$, concentração de H_2O_2 $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e pH 4,0.

A Tabela 28 apresenta os resultados analíticos de parâmetros orgânicos e inorgânicos diversos, utilizados na caracterização do efluente de lavanderia hospitalar em estudo após ser submetido ao tratamento combinado de ozonização e Fenton (POA) e ozonização/Fenton/lodo ativado (POA + biológico) de acordo com a legislação Artigo 18 da CETESB e Artigo 16 do CONAMA para descarte. Salienta-se que foi realizada uma amostragem única do efluente e este foi analisado e tratado pelos diferentes processos.

Tabela 28 – Resultados das análises físico-químicas no efluente de lavanderia hospitalar após cada processo de tratamento.

Parâmetro	POA	POA + biológico	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	CONAMA 430/11 Artigo 16
COT (mg L^{-1})	8,64	8,03	-	-
DBO ₅ ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	22,15	8,49	60 ou ainda remoção de 80%	Remoção de 60%
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	34,82	26,94	-	-
Fenol (mg L^{-1})	0,04	0,03	0,5	0,5
N-NH ₃ (mg L^{-1})	3,45	5,50	-	20
N-org (mg L^{-1})	0,79	0,87	-	-
Óleos e Graxas (mg L^{-1})	21,34	19,38	100	70 ^[1]
P (mg L^{-1})	0,00	11,60	-	0,02
pH	8,0	7,0	5,0 – 9,0	5,0 – 9,0
Sólidos Totais (mg L^{-1})	9803	4992	-	-
Sólidos Totais Fixos (mg L^{-1})	9695	4640	-	-
Sólidos Totais Voláteis (mg L^{-1})	108	352	-	-

(-) parâmetros não listados; [1] soma de óleos vegetais e gordura animal (50 mg L^{-1}) e óleos minerais (20 mg L^{-1}).

Fonte: próprio autor.

Como já destacado anteriormente, a legislação do Estado de São Paulo e Federal não apresenta um valor específico de DQO para descarte de

efluentes nos corpos receptores. Entretanto, recomenda o valor de $\text{DBO} < 60 \text{ mg L}^{-1}$ ou a eficiência mínima de redução nos processos de tratamento de no mínimo 80 %. De modo geral, em ambos os parâmetros (COT e DQO), os dois tratamentos, POA e POA + biológico, foram efetivos. Em relação a DBO_5 , observa-se que o rendimento dos tratamentos atingiram o limite para o descarte, ou seja, foi maior do que 80 %, sendo para POA de 87,67 % e para o processo híbrido de 95,27 %.

Outro parâmetro importante a ser analisado é a relação DBO_5/DQO . Segundo a CETESB, esta relação é diferente para os diversos resíduos, alterando-se mediante tratamento, especialmente biológico. A relação DBO_5/DQO diz muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na destruição de determinada carga orgânica. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004), que citam que uma relação $\text{DBO}_5/\text{DQO} > 0,4$ é característica do efluente biodegradável. Desta forma, observa-se pela Tabela 27 que o resultado alcançado somente por POA (ozonização e Fenton) atingiu a relação de 0,64, o que pode confirmar que somente este tratamento aumentou a biodegradabilidade do efluente de lavanderia hospitalar (46 %). Após o tratamento híbrido (POA + biológico) esta relação foi para 0,95, o que mostra a importância do processo combinado de ozonização e Fenton, como pré-tratamento para o processo biológico convencional (lodo ativado).

O nitrogênio amoniacal e orgânico teve um percentual de redução após o POA com valores de 16,67 e 39,69 %, respectivamente.

Os resultados de sólidos totais e voláteis apresentaram porcentagem de redução de 49,09 % e 52,14 % respectivamente para o sistema híbrido em relação ao processo combinado. Uma observação importante deve ser destacada em relação a esses parâmetros, em função da elevada concentração após o tratamento por POA. O aumento é função da alta concentração de ácido (H_2SO_4), catalisador ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH) adicionados no processo oxidativo avançado, na qual aumenta a concentração dos sólidos fixos. Mas, também deve-se destacar que os reagentes utilizados no processo de ozonização e Fenton não foram inibitórios para a cinética de oxidação biológica, comprovada pela degradação pelos microrganismos presentes na biota do lodo ativado.

Os parâmetros óleos e graxas e fenol apresentaram reduções maiores que 82 %.

O parâmetro fósforo total apresentou redução de 100 % para o processo combinado de ozonização e Fenton. Porém, após o tratamento biológico apresentou concentração de 11,60 mg L⁻¹, possivelmente devido a alta concentração de detergente no lodo, inviabilizando o descarte segundo o Artigo 16 do CONAMA.

As determinações espectrométricas dos elementos metálicos presentes no efluente *in natura* e após cada tratamento (químico e biológico), em comparação com a legislação estadual, estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de lavanderia hospitalar *in natura* e após os respectivos tratamentos.

Parâmetro	Valores Médios			CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	CONAMA 430/11 Artigo 16
	<i>in natura</i>	POA	POA + biológico		
Arsênio (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,20	0,50
Bário (mg L ⁻¹)	0,05	< 0,01	< 0,01	5,00	5,00
Boro (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	5,00	5,00
Cádmio (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,20	0,20
Chumbo (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,50	0,50
Cobre (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,00	1,00
Cromo total (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	5,00	1,10
Estanho (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	4,00	4,00
Ferro Total (mg L ⁻¹)	0,44	< 0,01	< 0,01	15,00	15,00
Manganês (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,00	1,00
Mercúrio (mg L ⁻¹)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01	0,01
Níquel (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	2,00	2,00
Prata (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	0,10
Selênio (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,02	0,30
Zinco (mg L ⁻¹)	0,25	< 0,05	30,30	5,00	5,00

Fonte: próprio autor.

Como já discutido anteriormente, no efluente de lavanderia hospitalar em questão, todos os metais referentes ao Artigo 18 da CETESB se encontram em níveis não prejudiciais para descartes em corpos receptores. Após o processamento oxidativo catalítico (ozonização e Fenton), todos os metais se mantiveram dentro dos limites estabelecidos, havendo ainda redução de concentração dos metais detectados no efluente *in natura*.

Porém, o efluente depois de submetido ao tratamento biológico apresentou elevada concentração de Zn, ultrapassando os valores máximos permitidos para descarte. Possivelmente, esse aumento na concentração pode ser do próprio lodo e do ar atmosférico do laboratório (aeração do sistema biológico).

5.7 Avaliação dos parâmetros após os diferentes processos de tratamento do efluente de lavanderia hospitalar para reuso

As duas combinações de tratamentos também foram testadas com o objetivo de verificar que combinação levaria à obtenção de uma água de reuso, com condições de ser utilizada no próprio processo de lavagem da lavanderia hospitalar.

Os resultados obtidos nos dois tratamentos e os limites estabelecidos por Brasil (2009) são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultados das análises físico-químicas e biológicas segundo Brasil (2009)

Parâmetro	<i>in natura</i>	POA	POA + biológico	Brasil (2009)
Dureza (mg L ⁻¹)	34,65	< 0,05	25,0	100
Ferro (mg L ⁻¹)	0,44	< 0,01	< 0,01	0,3
Manganês (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05
Cobre (mg L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,0
pH	10,0	8,0	7,0	6,5 – 9,0
Cor Aparente (Pt/Co)	41,47	4,89	4,23	15
Turbidez (NTU)	195,0	3,69	3,38	5
Alcalinidade	99,0	83,5	82,8	150 a 200
Cloretos (mg L ⁻¹)	721,3	692,3	161,2	250
Sulfatos (mg L ⁻¹)	547,6	8051,3	3489,6	250
Surfactantes (mg L ⁻¹)	5,43	0,35	0,15	0,5*
Coliformes Totais (NMP/ 100 mL)	360	Ausentes	Ausentes	Ausentes
Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL)	Ausentes	Ausentes	Ausentes	Ausentes

*Para os parâmetros não definidos por Brasil (2009) recomenda-se, segundo o próprio manual, seguir os valores apresentados na portaria MS/518 (2004).

Fonte: próprio autor.

A análise dos resultados permite observar a importância que o tratamento primário de ozonização e Fenton exerceu sobre o processo de remoção final dos parâmetros avaliados.

Os resultados de cor e turbidez mostraram-se bastante satisfatórios, visto que apresentou 89,80 % de remoção da cor e 98,27 % para turbidez para o processo híbrido, essas reduções deixaram os parâmetros abaixo dos limites estabelecidos para reuso em lavanderias hospitalares (BRASIL, 2009).

Após o tratamento oxidativo químico observou-se remoção total de ferro no efluente, cuja concentração encontrava-se fora do limite estabelecido para reuso. Depois de tratado pelo processo híbrido, as concentrações dos metais se encontram abaixo do permitido pela legislação.

A dureza determinadas nos efluentes bruto e tratados se mostrou abaixo do valor determinado pela legislação, cujo limite é de 100 mg L^{-1} . Valores menores que 100 mg L^{-1} de dureza na água utilizada em lavanderias é de fundamental importância para que o processo de lavagem seja eficiente (BRASIL, 2007).

A alcalinidade total das águas residuárias é o resultado da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de elementos como cálcio, magnésio, sódio, potássio, amônia, dentre outros compostos. Observou-se uma pequena redução desse parâmetro após os tratamentos químico e híbrido, 15,66 % e 16,36 % respectivamente, sendo que ambos se encontram dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

Observa-se pelos resultados expostos na Tabela 30 que apenas os parâmetros de sulfatos e cloretos se encontram fora do estabelecido por Brasil (2009) em relação ao processo combinado de ozonização e Fenton.

A concentração de sulfatos presente no efluente é devido ao catalisador $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ utilizado no tratamento oxidativo químico. O pH do efluente também era ajustado para 4,0 no início do tratamento, assim o aumento da concentração de sulfatos, mesmo que em pequena parcela, também pode estar relacionado à adição de ácido sulfúrico no ajuste de pH.

Após o tratamento biológico observou-se redução na concentração de sulfatos de 56,66%, porém esta redução não foi suficiente para atingir o valor limite estabelecido para reuso do efluente no próprio processo de lavagem (BRASIL, 2009).

Como o parâmetro de concentração de sulfatos não atendeu a recomendação da ANVISA (BRASIL, 2009), poderá ser feito um reuso menos nobre desse efluente tratado, dentro da própria lavanderia, como uso de descargas de vaso sanitário, lavagem de pisos e outros afins, conforme apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Resultado das análises físico-química e biológica segundo a NBR 13.969/1997.

Parâmetro	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	POA	POA + Biológico
pH	6 – 8	*	*	*	8,0	7,0
Turbidez (NTU)	< 5	< 5	< 10	*	3,69	3,38
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	< 200	*	*	*	9411	4843
Cloro Residual (mg L ⁻¹)	0,5 - 1,5	> 0,5	*	*	0,07	0,23
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	*	*	*	> 2,0	7,59	7,98
Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL)	< 200	< 500	< 500	< 5000	Ausentes	Ausentes

*Valor não especificado pela norma NBR 13.969/1997.

Fonte: próprio autor.

Observa-se pelos resultados expostos na Tabela 31 que ambos os efluentes tratados se enquadram nos parâmetros estabelecidos para Classes 3 e 4 segundo a NBR 13969/1997. Portanto, o efluente tratado poderá ser reutilizado em descargas em vasos sanitários na própria lavanderia e em aplicação em pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos no campo.

5.8 Resultado do ensaio ecotoxicológico com *Vibrio fischeri*

As amostras foram submetidas ao teste Microtox com a bactéria *Vibrio fischeri* utilizando o protocolo 81,9 % teste básico, conforme a Norma Técnica L5.227 da Cetesb e as CE₅₀ – 15 min foram determinadas com auxílio do programa computacional Microtox Omni Windows Software. A Tabela 32 mostra a diferença nos resultados obtidos nos testes de toxicidade para os diferentes processos oxidativo de tratamento estudados para a degradação do efluente de lavanderia hospitalar em questão.

Tabela 32 - Valor de CE_{50} para *Vibrio fischeri* exposto ao efluente de lavanderia hospitalar.

Efluente	CE_{50} (%)	Toxicidade
<i>in natura</i>	2,947	Muito tóxica
POA	47,92	Tóxica
POA + biológico	54,93	Moderadamente tóxica

Fonte: próprio autor.

Observa-se a elevada toxicidade do efluente de lavanderia hospitalar, possivelmente devido à presença de antibióticos, fenóis e outros produtos químicos utilizados no processo de lavagem.

O tratamento híbrido, químico e biológico, se mostrou mais eficaz. Porém, é possível observar pela análise a importância do tratamento inicial por POA, que elevou o efluente da categoria muito tóxica para a tóxica.

5.9 Avaliação econômica do processo semi-batelada com reciclo

A avaliação econômica (consumo de energia e de reagentes) do processo de tratamento do efluente de lavanderia hospitalar, segundo a matriz fatorial completo 2^3 , foi realizada levando em consideração somente o processo químico (ozonização catalítica e Fenton), ou seja, não entrou nesta análise o processo físico-químico (ajuste do pH e precipitação) e o biológico.

Como detalhado anteriormente, no processo combinado de ozonização e Fenton foram utilizados os seguintes equipamentos que consomem energia elétrica: o ozonizador, duas bombas peristálticas para a injeção do catalisador Fe^{2+} e do peróxido de hidrogênio, o compressor de 8 kgf / cm^2 e vazão de O_2 do ar atmosférico de $1/2 \text{ L min}^{-1}$, uma bomba de pulso e uma de compressão utilizadas para o reciclo do líquido após o rompimento da tensão superficial da espuma. O valor estimado do consumo energético destes equipamentos foi determinado por medição experimental, considerando todos os tempos otimizados de cada experimento da Tabela 22, utilizando-se o equipamento medidor de potência e consumo da marca ICEL, modelo ME-2500 (220 V e 60 Hz), com Certificado de Conformidade nº 201111011512. A Tabela 33 apresenta os valores determinados de energia para os equipamentos utilizados no processo de batelada com reciclo, para o tempo de 60 minutos de reação.

Tabela 33 - Quantidade de energia consumida no processo de ozonização e Fenton, para todos os experimentos, considerando o volume de 2 L de efluente de lavanderia hospitalar e 60 min de reação.

Equipamentos	Potência (W)	Tempo (min)	Consumo (kWh)
Compressor	220	60	0,083
Ozonizador	87	60	0,092
Bomba peristáltica 1	20	30	0,017
Bomba peristáltica 2	20	30	0,019
Bomba de pulso	7	10	0,001
Bomba de compressão (agulha)	220	10	0,007

Fonte: próprio autor.

Observando-se os valores da Tabela 33 (considerando 60 minutos de reação), o ozonizador e o compressor são os equipamentos de maior consumo energético, demandando os maiores valores entre as outras variáveis (aproximadamente 80 %). Desta forma, o custo do processo é significativamente dependente da potência do ozonizador e da vazão de ar utilizada no compressor.

Considerando também os insumos, tem-se uma estimativa de consumo dos seguintes reagentes, para todos os experimentos: H_2SO_4 (98 % m/m), NaOH (50 % m/m), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99 % m/m) e H_2O_2 (30 % m/m). A Tabela 34 mostra a quantidade dos reagentes, utilizados no tratamento do efluente de lavanderia hospitalar para todos os experimentos, pelo processo combinado de ozonização e Fenton, para 2 L de efluente com pH inicial 10,0 (efluente *in natura*) e tempo de 60 minutos de reação.

Tabela 34 - Quantidade dos reagentes usados no processo de ozonização e Fenton para todos os experimentos, considerando o volume de 2 L de efluente de lavanderia hospitalar e 60 minutos de reação.

Experimento	H_2SO_4 98 % m/m (mL)	NaOH 50 % m/m (mL)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99 % m/m (g)	H_2O_2 30 % m/m (mL)
1 e 17	2,90	4,75	20,12	61,56
2 e 11	3,10	4,50	20,12	30,78
3 e 4	2,90	4,75	15,09	61,56
5, 6 e 15	3,00	4,63	17,61	46,18
7 e 16	3,10	4,50	15,09	30,78
8 e 19	3,10	4,50	15,09	61,56
9 e 10	2,90	4,75	20,12	30,78
12 e 13	2,90	4,75	15,09	30,78
14 e 18	3,10	4,50	20,12	61,56

Fonte: próprio autor.

Para o cálculo final do consumo de energia e de reagentes, considerou proporcionalmente a relação custo/benefício (menor é melhor), como apresentado na Tabela 35.

Tabela 35 - Valores de consumo de energia e de reagentes por litro de efluente de lavanderia hospitalar tratado por processo combinado de ozonização e Fenton da duplicata e triplicata dos experimentos.

Experimento	Consumo de Energia* (R\$/L)	Consumo de Reagentes (R\$/L)	Valor Total (R\$/L)	Redução de COT médio (%)	Relação R\$/% _{red} (10 ³)**
1 e 17	0,06320	0,22126	0,12799	93,42	1,37
2 e 11	0,06320	0,18710	0,09382	81,31	1,15
3 e 4	0,06320	0,18590	0,11600	89,02	1,30
5, 6 e 15	0,06320	0,18580	0,10417	89,46	1,16
7 e 16	0,06320	0,15174	0,12223	88,34	1,38
8 e 19	0,06320	0,18716	0,11722	86,13	1,36
9 e 10	0,06320	0,18400	0,09256	95,24	0,97
12 e 13	0,06320	0,15048	0,08053	90,44	0,89
14 e 18	0,06320	0,22252	0,12925	92,44	1,40

Legenda: *1 kWh = R\$ 0,57718 (ANEEL – Bandeirante Energia S/A); **fator para melhor avaliar a relação. Cotações realizadas no dia 27/07/2017: FeSO₄·7H₂O (R\$ 4,79 / kg) pela empresa Quimibrás Industrias Químicas S.A. para compras de 25 kg; NaOH 50 % m/m (R\$ 2,00 / kg) pela empresa Rodoquímica Indústria, Comércio e Transportes de Produtos Químicos Ltda para compras acima de 1000 kg; H₂O₂ 130 volumes (R\$ 2,48 / kg) e H₂SO₄ (R\$ 0,69 / kg) pela revista Química e Derivados, Revista Nº 579.

Avaliando de uma forma geral os resultados da Tabela 35, observa-se que o melhor resultado do processo é o que possui a segunda menor relação de custo/benefício dentre os experimentos. Como pode ser observado no experimento 9 e 10 da planilha de experimentos 2³, que obteve 95,24 % de redução de degradação da concentração de COT e o seu custo/benefício (0,97). Outro fator relevante é que os custos dos insumos foram maiores em relação aos custos de energia, para todos os experimentos.

De acordo com a modelagem estatística predita com os dados obtidos no planejamento de experimentos, a otimização das variáveis obteve exatamente 95,24 % de redução de COT com um custo de R\$ 0,09256; visando o melhor custo/benefício aliado a maior taxa de degradação do efluente de lavanderia hospitalar, a otimização das variáveis se faz em: concentração de Fe²⁺ 2,0 g L⁻¹, concentração de H₂O₂ de 5,0 g L⁻¹ e pH 4,0.

Atualmente, o custo de um ozonizador industrial é de aproximadamente R\$ 63.000,00 sendo que pode produzir uma vazão mássica de 50 g h^{-1} de O_3 . Outro fator importante é que esse equipamento já tem acoplado um secador e concentrador de oxigênio (mínimo 90 %) retirado do ar atmosférico. Segundo o fornecedor do equipamento, o consumo energético é de aproximadamente 40 W g^{-1} de O_3 . Para o experimento realizado em escala de bancada, o consumo energético é de aproximadamente 940 W g^{-1} de O_3 , aproximadamente 23 vezes maior quando comparado com um projeto a nível industrial.

Não é objetivo deste trabalho fazer uma previsão de *scale up* do processo, mas em função do custo e benefício obtido, aliado aos inúmeros benefícios mostrados com o tratamento por processo combinado de ozonização e Fenton, este mostra ser viável e com qualidade do efluente final importantes para o meio ambiente.

6 CONCLUSÕES

O efluente de lavanderia hospitalar possui uma complexidade em sua composição, que mesmo com características físicas e químicas de passível de biodegradação, é um passivo muito tóxico.

Em função das características operacionais e químicas dos processos oxidativos, os tratamentos de efluentes possuem muitas variáveis de controle, com certa dificuldade para garantir a eficiência cinética de degradação de carga orgânica. Desta forma, o reator utilizado para o tratamento por ozonização e Fenton do efluente de lavanderia hospitalar conseguiu, de certa forma, controlar e otimizar as variáveis utilizadas no processo semi-batelada com reciclo, sem comprometer a eficiência do processo, em função da formação de espuma como produto e seu respectivo retorno ao sistema reacional.

O processo combinado de ozonização e Fenton do efluente de lavanderia hospitalar obteve as maiores reduções nas % COT e DQO de 95,24 % e 95,00 %, respectivamente, para as seguintes variáveis: concentração de Fe^{2+} de $2,0 \text{ g L}^{-1}$, concentração de H_2O_2 de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e pH em 4,0. Estes resultados foram obtidos e avaliados através do planejamento de experimentos fatorial completo 2^3 e otimizados por análise estatística, cujo modelo matemático ajustado obteve 94,19 % para a variável resposta redução de COT, com todas as variáveis significativas para o processo, em destaque o pH.

Em função dos resultados obtidos, redução de DBO_5 de 87,67 % e aumento da biodegradabilidade de 46 %, pode-se dizer que o tratamento por POA apresentou expressivo potencial de aplicação para o tratamento do efluente de lavanderia hospitalar, concomitantemente sob os aspectos eficiência e custo de R\$ 0,09 / L de efluente, sendo o produto final adequado às características dos parâmetros de controle estabelecido pelo artigo 18 (CETESB), viabilizando, assim, o seu descarte.

Como o tratamento oxidativo se mostrou altamente eficaz e pensando em uma medida de produção mais limpa, sugere-se o reuso desse efluente, visto o potencial para aplicação. Foi realizada a caracterização do efluente tratado por POA com o objetivo de se chegar à água de reuso. O tratamento

combinado se mostrou eficaz na remoção de cor e turbidez, cerca de 88 %, porém não foi eficiente na remoção de cloretos e sulfatos.

Como apenas o processo combinado de ozonização e Fenton não deu qualidade final ao efluente tratado para água de reuso, empregou-se o sistema híbrido, ozonização e Fenton e biológica com lodo ativado, cuja eficiência POA-SLA foi avaliada quanto à porcentagem de redução da matéria orgânica, sendo de 95,27 % DBO₅ e biodegradabilidade de 0,95. Porém, apesar do parâmetro cloreto estar de acordo com o estabelecido por BRASIL (2009), a concentração final de íon sulfato não se enquadrava nos parâmetros estabelecidos para água de reuso no próprio processo de lavagem do enxoval hospitalar.

Neste caso, foi realizada uma nova análise, a fim de dar um fim menos nobre a esse efluente tratado pensando ainda na sustentabilidade ambiental. Constatou-se que ambos os efluentes tratados, tanto pelo oxidativo quanto pelo processo híbrido, podem ser reutilizados em descargas em vasos sanitários na própria lavanderia ou em aplicação em pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos no campo.

REFERÊNCIAS

APHA; AWWA; WPFC. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th Edition. Washington – DC, EUA. 2005.

ALMEIDA, E.; et al., Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p 818-824, 2004.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, v. 26, p. 76-86, 2007.

BARRIE, D. **How hospital line and laundry are provided**. **Journal of Hospital Infection**, v. 27, 219-235, 1994.

BIDONE, R. F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BILA, D.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p.523-530, 2003.

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

BORBA, L. R. **Viabilidade do uso da moringa oleifera lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2001.

BORGES, L. Z. **Caracterização da Água Cinza para Promoção da Sustentabilidade dos Recursos Hídricos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Manual de Lavanderia Hospitalar**. Brasília: Centro de documentação do Ministério da saúde, 1986. 47 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Processamento de roupas em serviços de saúde: prevenção e controle de riscos**. Brasília: Ministério da Saúde. Brasil. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/manuais/processamento_roupas.pdf> Acesso em: 06 jul. 2017.

BRASIL AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Processamento de roupas em serviços de saúde: prevenção e controle de riscos / Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Brasília: ANVISA, 2009.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B. **Como fazer experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 401 p.

BUSS, D. F. et al. Monitoramento biológico de ecossistemas aquáticos continentais. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 3, p. 339- 345, 2008.

CARDEÑA, U. M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-fenton**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009.

CAVALCANTI, P. F. F. et al. **Pós-tratamento de efluentes em reatores anaeróbios por lagoas de polimento**. Belo Horizonte: PROSAB, 2001. v. 2, p. 105-170.

CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.) et al. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: [s.n.], 2001. 554 p.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334-340, 2007.

DEZOTTI, M. C. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p. (Série Escola Piloto de Engenharia Química, v. 5).

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. São Carlos: RiMa. 2005. v. 1.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **ELIMINACIÓN de contaminantes por fotocátalisis heterogênea**. La Plata, 2001. Rede CYTED, 2001.

DORNFELD, C. B.; **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental no reservatório de Salto Grande (Americana – SP)**. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.

EMMANUEL, E. et al. Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 1, p. 1-11, 2005.

FERREIRA, G. A. **Ozonização catalítica do chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP utilizando rejeito industrial de borra de fosfato como reagente em processo batelada**. 2015. 250 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GAUTAM K., KUMAR S., SABUMON P. C. Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 83, n. 3, p. 298-306, 2007.

GE, J. et al. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. **Separation Purification Technology**, v. 36, p. 33-39, 2004.

GRULL, D.; BLUM, J.R.C.; MANCUSO, P.C.S. Reuso de água em lavanderias de roupas hospitalares. In: MANCUSO, P.C.S.; SANTOS, H.F. dos. (Eds.). **Reuso de água**. Barueri, SP: Manole, 2003.

HILL, M. Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering. **Treatment and Reuse**, 4th ed., New York (USA), 2003.

HOAG, L. S. A. **Reuso de Água em Hospitais: o Caso do Hospital "Santa Casa de Misericórdia de Itajubá"**. 2008. 204 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) - Universidade Federal de Engenharia de Itajubá, Itajubá, 2008.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v. 13, p. 361-377, 1993.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water**. New York: WILEY-VCH, 2000. p. 189.

GRACIA, R.; ARAGUES, J. L.; OVELLEIRO, J. L. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their Ozonation by-products. **Ozone Sci. Eng.**, v. 18, p. 195, 1996.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Caderno temático: fundamentos da oxidação química no tratamento de efluente e remediação de solos**. Campinas: IQ/UNICAMP, UENFIRJ, 2004.

KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HINZLE, E. **Water Res**, v. 31, p. 1013, 1997.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 639-669, 2003.

KIST, L. T. et al. Gerenciamento e aplicação do método fenton para tratamento de efluente de lavanderia hospitalar. In: AIDIS; Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Sección Uruguay. **Rescatando antiguos principios para los nuevos desafíos del milenio**. Montevideo: AIDIS, 2006. p.1-7.

KURNIAWAN, T. A., HUNG-LO, W., CHAN, G.Y.S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p.35-37, 2006.

LEGUBE, B.; LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, p. 61-72, 1999.

LIMA, A. C. A. **Gerenciamento e Controle de Poluição**. Curso de Especialização em Gestão Ambiental, Centro Universitário Claretiano, 2005

MA, J.; GRAHAM, J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances. **Water Research**, v. 33, p. 785-793, 1999.

MACDONALD, L. L. Linen services. In: TIETJE, L.; BOSSEMEYER, D.; MCINTOSH, N. **Infection Prevention: guidelines for healthcare facilities with limited resources**. Baltimore, Maryland: JHPIEGO Corporation, 2002.

MACHADO, E. L.; LUTTERBECK, C. A.; SCHWAICKHARDT, R. O. Eletrooxidação no tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar. **Santa Cruz do Sul: Caderno de Pesquisa, Série Biologia**, v. 24, n. 1, p. 35-46, 2012.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MALATO S. et al. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. **Chemosphere**, 2002.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 8th ed. Boca Raton: CRC Press: 2005.

MANCUSO, P.C.S., SANTOS, H.F. **Reuso de Água**. São Paulo: Manole, 576 p, 2003.

MESSIAS, R. A. **Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semi-batelada com reciclo**. 2015. 219 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

MINITAB. **Minitab**, c2016. Suporte ao minitab® 17. Disponível em: <<http://support.minitab.com/pt-br/minitab/17/>>. Acesso em: 02 ago. 2017.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NAVARRO, A.; SANTIAGO, R.; PÉREZ, F. Determination of LC50 from *Daphnia Magna* in treated industrial wastewaters and non-treated hospital effluents. **Environmental International**, v. 23, n. 4, p. 535-540, 1997.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidat ion as anadvanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, S. V. W. B. D. **Modelo para tomada de decisão na escolha de sistema de tratamento de esgoto sanitário.** Tese (Doutorado) - Departamento de Administração da Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade - Universidade de São Paulo, 2004.

PINES, D. S., RECKHOW, D. A. Effect of dissolved Co(II) on the ozonation of oxalic acid. **Environmental Scientific Technology**, v. 36, n. 19, p. 4046-4051, 2002.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso.** 2003. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

QASIM, S. R.; CHIANG, W. **Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment.** Lancaster: Technomic, 1994. 339 p.

RIBO, J. M. **Environmental toxicology and water quality.** Barcelona: Institut Català de Tecnologia, 1997, 283 p.

RICHTER, H. B. **Moderna lavanderia hospitalar.** 2. ed, São Paulo: Sociedade Beneficiente São Camilo, 1979.

ROHLOFF, Claudia Cristina. **Avaliação da situação dos hospitais do rio grande do sul no que se refere ao licenciamento de estações de tratamento de efluentes**. 2011. 2 v. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SABESP COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Norma técnica interna SABESP NTS 013**. Sólidos: método de ensaio. São Paulo: SABESP, 1999.

SABESP COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Norma técnica L5.227**. Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*: método de ensaio. São Paulo: CETESB, 2003.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. 2006. 192f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

SOUZA, R. C. **Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar para fins de reuso**. 2012. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

SOUTO, G. D'A. B. **Lixiviado de aterros sanitários – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SPERLING, M. V. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Lodos Ativados. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA. Universidade de Minas Gerais - UFMG, 1997.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Revista Ambiente & Água**, v. 4, n. 3, p. 169-180, 2009.

TAKEUTI, M. R. S. **Avaliação de desempenho de uma estação de tratamento de esgoto por lagoas de estabilização com chicanas**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 2003.

TAMBOSI, J. L. **Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica**. 131. p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2005.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Waste engineering**. New York: McGraw Hill, 2003. 1334 p.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas, 2004. 83 p.

TORRES, S; LISBOA, T. C. **Limpeza e higiene, lavanderia hospitalar**. São Paulo: CLR Balieiro, 1999.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Handbook advanced photochemical oxidation processes**. Washington, DC: Government Printing Office, 1998. EPA/625/R-98/004.

VERLICCHI, P. et al. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. **J Hydrol**, v. 389, p. 416 – 428, 2010.

VOGEL, A. I. **Química analítica quantitativa**. 5. ed. São Paulo: Guanabara Koogan, 1981.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, F.; ROHR, P. R. V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

VON GURTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I – Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. 2. ed. Belo Horizonte: Depto de Engenharia Hidráulica e Sanitária, UFMG, 1997. 428 p.

XU, J.; GALLERT, C. E.; WINTER, J. Multiple antibiotic resistance of *Esterococos* isolates from raw of sand-filtered sewage. **Appl. Microbiol. Biotechnol**, v. 74, p. 493-500, 2007.

YOON, J.; LEE, Y.; KIM, S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidations of conditions of wastewater treatment. **Water Science Technology**, v. 44, n. 5, p. 15-21, 2001.

ZHANG, Y.; CHOI, J.; HUANG, C. Optimization of fenton process for the treatment for landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. B125, p. 16-174, 2005.

ANEXO A
ARTIGO 18 CETESB

Artigo 18 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam às seguintes condições:

I - pH entre 5,0 e 9,0;

II - temperatura inferior a 40°C;

III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL/L, em teste de uma hora em "cone imhoff";

IV - substâncias solúveis em hexana até 100 mg/L;

V - DBO 5 dias, 20°C no máximo de 60 mg/L. Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20°C do despejo em no mínimo 80%;

VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:

a) Arsênico - 0,2 mg/L;

b) Bário - 5,0 mg/L;

c) Boro - 5,0 mg/L;

d) Cádmio - 0,2 mg/L;

e) Chumbo - 0,5 mg/L;

f) Cianeto - 0,2 mg/L;

g) Cobre - 1,0 mg/L;

- h) Cromo hexavalente - 0,1 mg/L;
- i) Cromo total - 5,0 mg/L;
- j) Estanho - 4,0 mg/L;
- k) Fenol - 0,5 mg/L;
- l) Ferro solúvel - (Fe^{2+}) - 15,0 mg/L;
- m) Fluoretos - 10,0 mg/L;
- n) Manganês solúvel - (Mn^{2+}) - 1,0 mg/L;
- o) Mercúrio - 0,01 mg/L;
- p) Níquel - 2,0 mg/L;
- q) Prata - 0,02 mg/L;
- r) Selênio - 0,02 mg/L;
- s) Zinco - 5,0 mg/L.

VII - outras substâncias, potencialmente prejudiciais, em concentrações máximas a serem fixadas, para cada caso, a critério da CETESB;

VIII - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média diária.

§ 1º - Além de obedecerem aos limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo, na Classificação das Águas.

§ 2º - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizadas, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um destes, ou ao conjunto após a mistura, a critério da CETESB.

§ 3º - Em caso de efluente com mais de uma substância potencialmente prejudicial, a CETESB poderá reduzir os respectivos limites individuais, na proporção do número de substâncias presentes.

§ 4º - Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, a CETESB poderá autorizar o lançamento com base em estudos de impacto ambiental, realizada pela entidade responsável pela emissão, fixando o tipo de tratamento e as condições desse lançamento.

ANEXO B
RESOLUÇÃO CONAMA 430/11
Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedecem as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

e) óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg/L;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;

f) ausência de materiais flutuantes; e

g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

II - Padrões de lançamento de efluentes: Parâmetros inorgânicos:

Arsênico - 0,5 mg/L;

Bário - 5,0 mg/L;

Boro - 5,0 mg/L;

Cádmio - 0,2 mg/L;

Chumbo - 0,5 mg/L;

Cianeto total - 1,0 mg/L;

Cianeto livre (destilável por ácidos fracos) - 0,2 mg/L;

Cobre - 1,0 mg/L;
Cromo hexavalente - 0,1 mg/L;
Cromo trivalente - 1,0 mg/L;
Estanho - 4,0 mg/L;
Ferro dissolvido - 15,0 mg/L;
Fluoreto - 10,0 mg/L;
Mangans solúvel - (Mn^{2+}) - 1,0 mg/L;
Mercúrio - 0,01 mg/L;
Níquel - 2,0 mg/L;
Nitrogênio amoniacal total - 20,0 mg/L;
Prata - 0,10 mg/L;
Selênio - 0,30 mg/L;
Sulfeto - 1,0 mg/L;
Zinco - 5,0 mg/L.

Parâmetros orgânicos:

Benzeno – 1,2 mg/L;
Clorofórmio - 1,0 mg/L;
Dicloroetano - 1,0 mg/L;
Estireno - 0,07 mg/L;
Etilbenzeno - 0,84 mg/L;
Fenóis (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) - 0,5 mg/L;
Tetracloreto de carbono - 1,0 mg/L;
Tricloroetano - 1,0 mg/L;
Tolueno - 1,2 mg/L;
Xileno - 1,6 mg/L.

§ 1º Os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos neste artigo.

§ 2º Os efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários devem atender às condições e padrões específicos definidos na Seção III desta Resolução.

§ 3º Os efluentes oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às exigências estabelecidas na Seção III desta Resolução, desde que atendidas as normas sanitárias específicas vigentes, podendo:

I - ser lançados em rede coletora de esgotos sanitários conectada a estação de tratamento, atendendo às normas e diretrizes da operadora do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitários; e

II - ser lançados diretamente após tratamento especial.

ANEXO C
Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)
Alto teor (200 – 2000 mg L⁻¹ O₂)
(Standart Methods)

Preparação dos reagentes:

Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103°C por 2 horas, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 4,9139 g, para o preparo de K₂Cr₂O₇ 1,0 Eq L⁻¹. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 100 mL. As soluções foram homogeneizadas e estocadas em frasco âmbar, devido à fotodegradabilidade do dicromato.

Sulfato ácido de prata (H₂SO₄/Ag₂SO₄) – Em um béquer de 50 mL, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 6,8367 g de sulfato de prata (Ag₂SO₄). A massa foi transferida para um frasco âmbar contendo 1,0 L ácido sulfúrico (H₂SO₄ 98 % m/m) e, como a dissolução é lenta, convém deixar em repouso por no mínimo 24 horas para que ocorra a solubilização total do sal de prata. A solução foi estocada em frasco âmbar.

Preparo da solução padrão:

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de biftalato de potássio (BFK). A reação química e o cálculo da massa do padrão estão descritos a seguir:

$$204,22 \text{ g} \dots \dots \dots 256 \text{ g}$$

$$\times \dots \dots \dots 2000 \text{ mg L}^{-1} \text{O}_2$$

$$x = (2000 \text{ mg L}^{-1}) * (204,22 \text{ g}) / (256 \text{ g}) = 1595,46 \text{ mg L}^{-1} \text{ de BFK}$$

Solução padrão de biftalato de potássio (BFK) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103°C por 1 hora, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 1,5962 g do sal, proveniente do dessecador, para os padrão de 1596,2 mg L⁻¹ de BFK. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

Controle de interferentes:

Sulfato de mercúrio – Os íons mercúrio (Hg²⁺) proveniente do sal foi utilizado para o controle das interferências do cloreto. A interferência dos íons cloreto e a eliminação da mesma estão descritas nas reações a seguir:

Procedimento de digestão:

A metodologia analítica para padrões ou amostras é realizada por uma adição sequencial de reagentes. Aos tubos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio (HgSO₄ PA), 2,5 mL da solução de sulfato ácido de prata (H₂SO₄/Ag₂SO₄), 0,5 mL da solução de dicromato de potássio 1,0 Eq L⁻¹, 0,3 mL de água deionizada e, por último, 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a 150 °C por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas espectrofotométricas de cada tubo a 620 nm.

Dados para curva analítica:

Cálculo da diluição do BFK na amostra inserida ao tubo da DQO alto teor:

$$(\text{CV})_{\text{reagente}} = (\text{CV})_{\text{amostra}}$$

$$(2000,92 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2) * (0,0002 \text{ L}) = C_{\text{amostra}} * (0,002 \text{ L})$$

$$C_{\text{amostra}} = 200,92 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$$

Assim, foi possível determinar as concentrações de O_2 a ser expressas de acordo com os volumes adicionados efetuando o cálculo das respectivas diluições amostrais com água, conforme a Tabela C1.

Tabela C1 – Volume adicionado de padrão de biftalato, concentração do padrão de biftalato de potássio e equivalência química de oxigênio utilizados na curva analítica.

Nº	Volume (mL) Biftalato de Potássio	H ₂ O	Concentração (mg L ⁻¹ O ₂)	Abs. H ₂ O	Espectrofotômetro Absorbância
0	0,0	2,0	-	0,038	-
1	0,2	1,8	200,09	0,079	0,041
2	0,3	1,7	300,14	0,133	0,095*
3	0,4	1,6	400,18	0,127	0,089
4	0,5	1,5	500,23	0,167	0,129
5	0,6	1,4	600,27	0,189	0,151
6	0,7	1,3	700,32	0,208	0,170
7	0,8	1,2	800,37	0,252	0,214
8	0,9	1,1	900,41	0,278	0,240
9	1,0	1,0	1000,46	0,299	0,261
10	1,1	0,9	1100,50	0,323	0,285
11	1,2	0,8	1200,55	0,353	0,315
12	1,3	0,7	1300,60	0,380	0,342
13	1,4	0,6	1400,64	0,405	0,367
14	1,5	0,5	1500,69	0,434	0,396
15	1,6	0,4	1600,73	0,462	0,424
16	1,7	0,3	1700,78	0,491	0,453
17	1,8	0,2	1800,82	0,518	0,480
18	1,9	0,1	1900,87	0,543	0,505
19	2,0	0,0	2000,92	0,569	0,531

(*) excluído.

Os dados da Tabela C1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura C1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura C1 – Curva analítica de DQO alto teor compreendido entre 0 a 2000 mg L⁻¹ de O₂.

ANEXO D
Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)
Baixo teor (0 – 200 mg L⁻¹ O₂)
(Standart Methods)

Preparação dos reagentes:

Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103°C por 2 horas, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 0,4914 g, para o preparo de K₂Cr₂O₇ 0,1 Eq L⁻¹. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 100 mL. As soluções foram homogeneizadas e estocadas em frasco âmbar, devido à fotodegradabilidade do dicromato.

Sulfato ácido de prata (H₂SO₄/Ag₂SO₄) – Em um béquer de 50 mL, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 6,8367 g de sulfato de prata (Ag₂SO₄). A massa foi transferida para um frasco âmbar contendo 1,0 L ácido sulfúrico (H₂SO₄ 98 % m/m) e, como a dissolução é lenta, convêm deixar em repouso por no mínimo 24 horas para que ocorra a solubilização total do sal de prata. A solução foi estocada em frasco âmbar.

Preparo da solução padrão:

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de biftalato de potássio (BFK). A reação química e o cálculo da massa do padrão estão descritos a seguir:

$$204,22 \text{ g} \dots \dots \dots 256 \text{ g}$$

$$x \dots \dots \dots 200 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$$

$$x = (200 \text{ mg L}^{-1}) * (204,22 \text{ g}) / (256 \text{ g}) = 159,55 \text{ mg L}^{-1} \text{ de BFK}$$

Solução padrão de biftalato de potássio (BFK) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103°C por 1 hora, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 0,1596 g do sal, proveniente do dessecador, para os padrão de 159,62 mg L⁻¹ de BFK. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

Controle de interferentes:

Sulfato de mercúrio – Os íons mercúrio (Hg²⁺) proveniente do sal foi utilizado para o controle das interferências do cloreto. A interferência dos íons cloreto e a eliminação da mesma estão descritas nas reações a seguir:

Procedimento de digestão:

A metodologia analítica para padrões ou amostras é realizada por uma adição sequencial de reagentes. Aos tubos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio (HgSO₄ PA), 2,5 mL da solução de sulfato ácido de prata (H₂SO₄/Ag₂SO₄), 0,5 mL da solução de dicromato de potássio 0,1 Eq L⁻¹, 0,3 mL de água deionizada e, por último, 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a 150 °C por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas espectrofotométricas de cada tubo a 420 nm.

Dados para curva analítica:

Cálculo da diluição do BFK na amostra inserida ao tubo da DQO baixo teor:

$$\begin{aligned} (\text{CV})_{\text{reagente}} &= (\text{CV})_{\text{amostra}} \\ (200,092 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2) * (0,0002 \text{ L}) &= C_{\text{amostra}} * (0,002 \text{ L}) \\ C_{\text{amostra}} &= 20,092 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2 \end{aligned}$$

O comportamento da curva analítica de DQO baixo teor ocorre através de absorbâncias decrescentes, pois são determinadas as quantidades de íons cromatos restantes (Cr^{+6}) de cor laranja, onde a absorbância máxima situa-se em 420 nm. Como o ponto referencial (branco) possui uma absorbância maior que os demais pontos amostrais da curva, a absorbância obtida é negativa, por isso o gráfico no quarto quadrante conforme Figura D1.

Tabela D1 – Volume adicionado de padrão de biftalato, concentração do padrão de biftalato de potássio e equivalência química de oxigênio utilizados na curva analítica.

Nº	Volume (mL) Biftalato de Potássio	H ₂ O	Concentração (mg L ⁻¹ O ₂)	Absorbância	Diferença Absorbância
0	0,0	2,0	-	0,497	0,497
1	0,1	1,9	10,00	0,469	-0,028
2	0,2	1,8	20,01	0,456	-0,041
3	0,3	1,7	30,01	0,421	-0,076
4	0,4	1,6	40,02	0,368	-0,129
5	0,5	1,5	50,02	0,353	-0,144
6	0,6	1,4	60,03	0,338	-0,159
7	0,7	1,3	70,03	0,314	-0,183
8	0,8	1,2	80,04	0,312	-0,185
9	0,9	1,1	90,04	0,307	-0,190
10	1,0	1,0	100,05	0,282	-0,215
11	1,1	0,9	110,05	0,273	-0,224
12	1,2	0,8	120,06	0,224	-0,273
13	1,3	0,7	130,06	0,204	-0,293
14	1,4	0,6	140,06	0,189	-0,308
15	1,5	0,5	150,07	0,171	-0,326
16	1,6	0,4	160,07	0,132	-0,365
17	1,7	0,3	170,08	0,128	-0,369
18	1,8	0,2	180,08	0,111	-0,386
19	1,9	0,1	190,09	0,078	-0,419
20	2,0	0,0	200,09	0,064	-0,433

Os dados da Tabela D1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura D1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura D1 – Curva analítica de DQO baixo teor compreendido entre 0 a 200 mg L⁻¹ de O₂.

ANEXO E

Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Aferição da solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 Eq L^{-1} :

A padronização das soluções de tiosulfato podem ser feitas com iodato de potássio, dicromato de potássio, cobre e iodo como padrões primários, ou com permanganato de potássio ou sulfato de cério (IV) como padrões secundários. Dentre estas, o dicromato de potássio é reduzido facilmente por uma solução ácida de iodeto de potássio, liberando iodo quantitativamente. Desta forma, a aferição do padrão secundário $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 Eq L^{-1} foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1,00 Eq L^{-1} , segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações a seguir (VOGEL, 1981).

Procedimento de Aferição pelo processo indireto:

Em um erlenmeyer de vidro com boca esmerilhada e com tampa com capacidade para 500 mL, adicionou-se 20,0 mL da solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – 1,0 Eq L^{-1} , medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro de mesma capacidade, devidamente rinçada com a solução a ser medida. Em seguida, adicionou 50 mL de solução de iodeto de potássio 6 % (m/v) e igual volume de solução de bicarbonato de sódio 4 % (m/v), ambos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 50 mL. Homogeneizou-se a solução e adicionou 5 mL de ácido clorídrico concentrado, com uma pipeta graduada de vidro. Tampou o erlenmeyer, sendo o mesmo colocado na ausência de luz (dentro de um armário) por 10 minutos, de modo que a reação possa se processar adequadamente no escuro. Neste intervalo, pegou-se uma bureta de vidro com capacidade para 50,00 mL e rinçou com a solução do padrão secundário de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ~ 0,025 Eq L^{-1} e completou e aferiu o menisco.

Após o tempo necessário para processar a reação, completou o volume da solução resultante com água destilada até 300 mL, homogeneizando-se

adequadamente. Em seguida, procedeu a titulação, sob vigorosa agitação, até que a coloração da solução passou de castanho-escuro para levemente amarelo. Neste momento, interrompeu a titulação e adicionou 2 mL de solução indicadora de goma de amido. Após a adição do indicador, a solução adquiriu uma tonalidade azul-escuro, devido à formação do complexo solúvel $[I_2/\text{amilose}]$. Continuou a titulação, até que a coloração da solução passou de azul-escuro para levemente esverdeado, registrando, desta forma, o ponto final da titulação. Repetiu este mesmo experimento por mais duas vezes para melhor precisão do resultado. Pela equivalência química, determinou-se o fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, como mostra a seguir.

$$\begin{aligned} (\text{Ne})_{\text{dicromato}} &= (\text{Ne})_{\text{tiossulfato}} \\ (\text{N. V. f})_{\text{dicromato}} &= (\text{N. V. f})_{\text{tiossulfato}} \end{aligned}$$

Preparação e condicionamento da água de diluição:

Dez (10) litros de água deionizada em um barrilete plástico foram aerados de forma intensa, mecanicamente, através de bomba de ar comprimido, provido de filtro de ar, por um período de 3 horas. Em seguida, deixou-se repousar por 1 hora a 20 °C (dentro da incubadora).

Preparação da solução contendo os nutrientes:

Após o repouso, adicionou-se à água destilada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$), cloreto de cálcio ($36,42 \text{ mg L}^{-1}$), sulfato de magnésio ($22,5 \text{ mg L}^{-1}$) e tampão fosfato pH 7,2 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{Cl}$) para cada litro de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada, também, para preparar a amostra em branco da determinação de DBO_5 .

Preparação da solução SEED (micro-organismo):

Para a preparação do seed (solução que contém os microorganismos aeróbicos), separou-se 1 L da água aerada (sem os nutrientes) e adicionou-se o conteúdo de uma cápsula do Seed. Agitou-se a solução durante 1 hora.

Procedimento para incubar o branco (sem amostra e sem SEED):

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO de 300 mL, minimizando a formação de bolhas de ar. Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO na incubadora, os mesmos foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

Procedimento para incubar o SEED:

Utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução dos nutrientes até a metade de um frasco de DBO. Adicionou-se 2,0 mL de solução seed, lentamente, para não formar bolhas de ar. Em seguida, completou-se ao volume com a mesma solução nutriente. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes, em outros dois frascos de DBO. Como antes, foram colocados dois destes frascos na incubadora, denominando-os de soluções seed (s2 e s3), e reservou-se o terceiro (s1), para a quantificação imediata da concentração de OD.

Preparo das amostras:

Em frascos específicos de DBO foram adicionados alíquotas da amostra *in natura*, cujos volumes foram de 2,0 mL, 5,0 mL e 10,0 mL. Para cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20 °C e com o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do inóculo (SEED) e, por fim, 3) adicionou-se a solução nutriente até atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

Quantificação de O₂ após 5 dias (Método Tickler Modificado):

Tanto no frasco sem incubar quanto os incubados de cada alíquota, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de MnSO₄.H₂O a 36,40 g/ L e 2,0 mL de azida sódica (NaOH / NaI / NaN₃, 50:14:1 proporção em massa), nesta ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor marrom. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado e tampava-se o frasco, descartando com cuidado o excesso. Agitou-se manualmente, até a solução apresentar coloração alaranjada de forma homogênea (solubilização total do precipitado).

Após aferição do padrão de tiosulfato de sódio 0,025 Eq L⁻¹ e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarelada. Em seguida, adicionava-se 2 mL de goma de amido a 1 % m/v, onde a solução adquiria a coloração azul escuro. Por fim, continuou-se a titulação até que a solução ficasse incolor. Para o cálculo dos valores de DBO (mg L⁻¹) utilizou-se a expressão abaixo.

$$DBO_5 = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \cdot V_{\text{frasco}} \cdot \text{dil}}{V_{\text{alíquota}}}$$

Onde:

DBO – demanda bioquímica de oxigênio (mg L⁻¹);

V₀ – volume titulado correspondente ao frasco de DBO não incubado (mL);

V_f – volume médio titulado correspondente aos frascos de DBO incubados por 5 dias (mL);

B_c – volume de Seed a ser descontado, que representa a média de s2 e s3 subtraído de s1 (mL);

V_{frasco} – volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

dil – fator de diluição;

V_{alíquota} – volume de amostra utilizada para os testes (mL).

O teste com o branco é, de certa forma, investigativo, ou seja, verificar se a água de diluição contendo os nutrientes não era uma fonte de contaminação, que, neste caso, deve apresentar um resultado de até 0,2 mL de O₂ consumido (diferença da média de b2 e b3 entre b1). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de seis repetições para cada diluição.

ANEXO F
Determinação de Nitrogênio Total (amoniacal e orgânico)
(Standart Methods)

Preparo de reagentes:

Reagente de digestão: Em dois béqueres de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesaram-se 134 g de sulfato de potássio (K_2SO_4) e 7,3 g de sulfato de cobre ($CuSO_4$) ou 5,71 g para o sulfato de cobre hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Transferiram-se quantitativamente as massas pesadas para béquer de 1000 mL, até a graduação de 800 mL do próprio béquer, e com auxílio de bastão de vidro dissolveu-se totalmente os sais. Após a dissolução, foi adicionado 134 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 98 % m/m) com uso de proveta de 250 mL em constante agitação com bastão de vidro, pois a reação é muito exotérmica com liberação de gases. Após refrigeração do béquer à temperatura ambiente, foi adicionada água deionizada com quantidade suficiente para a graduação de 1000 mL do béquer com agitação continua.

Solução alcalina de hidróxido: em dois béqueres de polietileno, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesaram-se 250 g hidróxido de sódio (NaOH) e 12,5 g de tiosulfato de sódio hidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$). Em seguida, as massas foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de polietileno de 1000 mL.

Solução tampão de borato: em um béquer de polietileno, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 2,4 g de tetraborato de sódio decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Dissolveu-se com 250 mL de água deionizada e, em seguida, adicionou-se 44 mL de NaOH 0,1 Eq L^{-1} com o uso de proveta de polietileno de 250 mL. Após a completa reação, transferiu-se para balão volumétrico de polietileno de 500 mL.

Ácido bórico 2 % m/v (H_3BO_3): em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 10 g de ácido bórico. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 500 mL.

Preparo da solução padrão:

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de cloreto de amônio. O cálculo da massa do padrão está descrito a seguir:

$$\begin{array}{r} \text{NH}_4\text{Cl} \equiv \text{N} \\ 53,49 \text{ g} \dots\dots\dots 14 \text{ g} \\ x \dots\dots\dots 100 \text{ mg L}^{-1} \end{array}$$

$$x = (53,49 \text{ g}) * (100 \text{ mg L}^{-1}) / (14 \text{ g}) = 0,3821 \text{ mg L}^{-1}$$

Solução padrão de cloreto de amônio (NH_4Cl) – não é possível secar o sal em estufa ou dessecador, devido à volatilidade do mesmo, portanto deve-se usar direto do frasco. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 0,3821 g de NH_4Cl , o qual corresponde um padrão de 100 mg L^{-1} de nitrogênio (N). A massa pesada foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

Dados da curva analítica:

A curva analítica foi realizada em um balão volumétrico de 50 mL, o qual adicionou-se 7,5 mL de ácido bórico com pipeta graduada e alíquota de padrão, depois de avolumado, foi adicionado 1 gota de NaOH e 2 mL de reagente Nesler, complexante responsável pela coloração alaranjada da amostra. Imediatamente após 15 minutos, as medidas de absorbância foram coletadas em 425 nm. A Tabela F1 contém os dados para a curva analítica.

Tabela F1 – Volume adicionado de padrão de cloreto de amônio e a concentração do padrão equivalente com a respectiva absorbância.

Nº	Volume (mL)		Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância
	NH ₄ Cl	Nesler		
0	0,00	2,0	-	-
1	0,25	2,0	0,5	0,107
2	0,50	2,0	1,0	0,191
3	0,75	2,0	1,5	0,291
4	1,00	2,0	2,0	0,382
5	1,25	2,0	2,5	0,456
6	1,50	2,0	3,0	0,559
7	1,75	2,0	3,5	0,646
8	2,00	2,0	4,0*	0,783*
9	2,25	2,0	4,5*	0,906*
10	2,50	2,0	5,0	0,925

(*) excluído.

Os dados da Tabela F1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura F1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura F1 – Curva analítica de nitrogênio compreendido entre 0,5 e 5,0 mg L⁻¹ de N.

Limpeza do sistema de destilação:

Aos tubos de vidro de borossilicato já limpos e descontaminados, adicionaram-se 50 mL de água deionizada com uso de proveta e 5 mL de solução tampão de borato com pipeta graduada de 5 mL. Os tubos foram acoplados aos condensadores de bola e introduzidos ao bloco digestor a 230 °C. Destilaram-se cerca de metade da solução de cada tubo apenas para garantir a devida limpeza do sistema, antes de iniciar o procedimento para a determinação de nitrogênio amoniacal e orgânico. Após o resfriamento dos tubos, a solução restante do tubo foi descartada.

Procedimento para nitrogênio amoniacal:

Ao tubo de vidro, adicionou-se ao tubo 50 mL de amostra através de pipeta volumétrica, 5 mL de tampão de borato com pipeta graduada e ajustou-se o pH para 9,5 através de soluções NaOH 1 ou 5 Eq L⁻¹, porém se muito alcalinas corrigidas com ácido sulfúrico H₂SO₄ 1 ou 5 Eq L⁻¹. Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 15 mL de ácido bórico.

Em seguida, os tubos foram acoplados aos condensadores e as mangueiras de destilado, submersas no ácido bórico, pois é o agente

responsável pela captura do nitrogênio destilado. Introduziu-se a mangueira de cada condensador ao seu respectivo balão volumétrico e certifique-se de que esteja submersa pelo ácido bórico, pois é o agente responsável pela captura do nitrogênio no destilado. Após realizada a digestão a 230 °C, uma solução residual ao tubo (cerca de 5 mL) é reservada para a determinação do nitrogênio orgânico, enquanto o balão volumétrico de 100 mL foi reservado para determinação espectrofotométrica.

Procedimento para nitrogênio orgânico:

Após o devido resfriamento da solução de destilação restante do procedimento de nitrogênio amoniacal, ao tubo adicionou-se 10 mL de reagente de digestão (sulfato ácido de cobre-potássio) através de pipeta graduada e foi introduzido ao bloco digestor a 230 °C em sistema aberto. Após a fervura, manter aquecimento durante cerca de 10 minutos, até a formação de fumos brancos (SO_3), responsável pela degradação da matéria orgânica pelo ácido sulfúrico.

Em seguida, foram retirados do bloco e, após o resfriamento, adicionou-se 50 mL de água através de proveta e uma gota de fenolftaleína. Então depois efetuou-se uma neutralização pela adição da solução alcalina com pipeta graduada de 5 mL, em agitação constante dos tubos, com um gasto em cerca de 3,8 mL, onde a coloração passa de azul claro até a coloração violácea e com mais uma gota torna-se rosa. É possível notar a formação de precipitados marrons que representam a matéria orgânica queimada, pela presença do ácido sulfúrico.

Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 15 mL de ácido bórico, então os tubos foram acoplados digeridos a 230 °C com a mangueira do condensador submersa no ácido do balão volumétrico, até cerca de 10 mL de solução restante. A solução residual foi descartada, enquanto o balão volumétrico foi reservado para determinação espectrofotométrica.

Desenvolvimento de cor:

Ao balão volumétrico de 100 mL reservado com destilado retirou-se uma alíquota para um balão volumétrico de 50 mL, depois de avolumado, adicionou-

se 1 gota de NaOH e 2 mL de Nesler (reagente complexante), em seguida, foi realizada medida em 425 nm imediatamente após 15 minutos.

ANEXO G
Alcalinidade total
Silva (1977)

Centrifugue uma amostra a 2500 rpm, durante 5 minutos até obter uma quantidade de aproximadamente 70 a 100 mL de sobrenadante. Filtre o sobrenadante em um papel de filtro qualitativo, recolhendo o filtrado em uma proveta graduada. Após, coloque o filtrado em um béquer. Meça o pH da amostra e titule com H₂SO₄ 0,02 N até pH 4,0. O volume gasto na titulação é utilizado para calcular a alcalinidade total em CaCO₃, com a seguinte equação.

$$\text{Alcalinidade (mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1} \text{ ou kg)} = \frac{V_a \times N \times 50000}{\text{amostra}}$$

Em que:

V_a: Volume de ácido sulfúrico gasto na titulação (mL);

N: Normalidade do ácido sulfúrico;

Amostra: Quantidade de amostra (mL ou g).

ANEXO H

Dosagem do ozônio (Tiosulfatometria)

Aferição do padrão de tiosulfato de sódio:

Ao erlenmeyer de 500 mL adicionar 5,0 mL $K_2Cr_2O_7$ 0,1 Eq L^{-1} (pipeta volumétrica), 50 mL $NaHCO_3$ 4% m/v, 50 mL KI 6% m/v e 4 mL HCl concentrado (36% m/m). Tampar o erlenmeyer de 500 mL com vidro de relógio e deixar reagir no escuro por 5 a 10 minutos. Completar com água deionizada em quantidade suficiente para 300 mL do próprio erlenmeyer, em sequência, realizar a titulação com $Na_2S_2O_3$ através de uma bureta de 50,00 mL. A coloração inicialmente será castanho, depois laranja, amarelo e deve-se titular até ficar levemente amarelo. Em seguida, adicionar 2 mL de goma de amido, para surgimento de uma coloração azul intenso, então prossiga com a titulação até a obtenção de um esverdeado.

$$(N.V)_{K_2Cr_2O_7} = (N.V.f)_{Na_2S_2O_3}$$

Dosagem do ozonizador:

Ao erlenmeyer de 500 mL adicionar uma alíquota de 100,0 mL de amostra da solução ozonizada pelo período de tempo adotado, completar com água deionizada em quantidade suficiente para 200 mL do próprio erlenmeyer, em sequência, realizar a titulação com $Na_2S_2O_3$ através de uma bureta de 50,00 mL. A coloração inicial depende do tempo de ozonização aplicado, por isso pode partir do castanho, do laranja ou do amarelo, e deve-se titular até ficar levemente amarelo. Em seguida, adicionar 2 mL de goma de amido, para surgimento de uma coloração um azul intenso, então prossiga com a titulação até a obtenção de um esverdeado.

$$(N.V)_{O_3} = (N.V.f)_{Na_2S_2O_3}$$

ANEXO I
Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ)
Hydrox 50 (Peróxido de Hidrogênio)

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO

Hydrox 50

Revisão 1
 Página: 1/2
 Data: 07/10/2013

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

NOME DO PRODUTO	Hydrox 50
FINALIDADE-INDICAÇÃO DE USO	Alvejante - Uso profissional.
FABRICADO POR: Adhetech Química Ind. e Com. Ltda Rua Papa João Paulo I, 514 - Sumaré-SP CEP 13180-560 Fone : (19) 2103-0100 CNPJ 61.608.410/0001-04 Indústria Brasileira Aut. Func./MS nº 3.01714-9	DISTRIBUIDO POR: Christeysn Brasil Prod. Quím. Ltda Av. Goiás, 233 – C.J. 31 – SCS - SP CEP: 09521-310 Fone: (11) 4318-2530 CNPJ: 13.707.444/0001-03 Indústria Brasileira Aut. Func. /MS nº 3.05.098-7
TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS 19-2103-0100	DISQUE INTOXICAÇÃO ANVISA 0800 722 6001

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Classificado como produto perigoso. Risco de lesões oculares graves. Irritante para as vias respiratórias e pele.

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

COMPONENTES PERIGOSOS NOME	Nº CAS	EINECS	CONC.	SÍMBOLOS	FRASES R
Peróxido de hidrogênio em solução; Água oxigenada	7722-84-1	231-765-01	<50%	O , C	R5,R8 ,R20/22, R35

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

INALAÇÃO	Remova a vítima para local ventilado e mantenha-a em repouso. Procure atendimento médico imediatamente.
CONTATO COM A PELE	Remova imediatamente todas as roupas contaminadas e lave a pele com água em abundância. Se houver irritação procure atendimento médico..
CONTATO COM OS OLHOS	No caso de uso de lentes de contato, estas devem ser removidas. Lave imediatamente com água corrente por no mínimo 15 min. Procure atendimento médico.
INGESTÃO	Lave a boca com água se a vítima estiver consciente. Não provoque vômito. Beba muita água. Chame imediatamente um médico.
AVISOS GERAIS	Em caso de acidente ou se estiver passando mal, procure orientação médica imediatamente e mostre o rótulo sempre que possível.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCENDIO

PRECAUÇÕES PESSOAIS	Evacue a área de risco. Remova todas as fontes de fogo. Use equipamento de proteção individual adequado (seção 8).
PRECAUÇÕES AMBIENTAIS	Estanque o vazamento sem correr riscos. Não permita o contato do produto com corpos d' água ou esgoto. Dilua com água em abundância. Use embalagem adequada para evitar a contaminação no meio ambiente.
DESCARTE DE RESÍDUOS	Conter o líquido derramado. Enxaguar com material absorvente (por exemplo areia, absorvente neutro, gel de sílica. NÃO absorva em serragem, papel, tecidos, ou outros materiais inflamáveis. NÃO recolha o produto derramado nos recipientes originais para posterior uso. Remova com uma pá para recipiente adequado para eliminação.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

MANUSEIO	Não coma, beba ou fume nos locais de uso do produto. Evite o contato com a pele e os olhos. Mantenha chuveiro de emergência nas proximidades. Use área ao abrigo de fogo. Mantenha afastado de chamas, superfícies quentes e pontos de ignição.
ARMAZENAMENTO	Conserve em local seco, fresco e bem ventilado. Mantenha afastado de chamas, superfícies quentes e fontes de ignição. Mantenha afastado de produtos incompatíveis (ver seção 10).

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

LIMITES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL / EQUIPAMENTO DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL PROTEÇÃO RESPIRATÓRIA	Nenhum equipamento de proteção respiratória é normalmente necessário. Em caso de ventilação insuficiente e formação de vapores, use equipamento respiratório adequado com filtro P3
PROTEÇÃO DAS MÃOS	Use vestuário de proteção adequado e calçado de proteção (DIN-EN 485). Use luvas de proteção de PVC resistentes a produtos químicos (EN 374). Obter o tempo de penetração do produto nas luvas com o fabricante deste material.

Hydrox 50		Página: 2/2
		Revisão: 1
		Data: 07/10/2013
PROTEÇÃO DOS OLHOS/FACE		
MEDIDAS DE HIGIENE		
Use óculos de segurança com proteção laterais(EN 166). Não coma, beba ou fume durante o manuseio. Remova a roupa suja. Lave bem as mãos após o manuseio.		
9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS		
ESTADO FÍSICO	Líquido.	
ODOR	Irritante.	
COR	Incolor.	
pH	3,5 ± 0,5 (puro);	
PONTO DE EBULIÇÃO	114°C	
TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO	>120°C	
INFLAMABILIDADE	Não aplicável.	
PERIGO DE EXPLOÇÃO	Não aplicável.	
PRESSÃO DE VAPOR	24 mbar (20°C).	
DENSIDADE	1,19 ± 0,03 g/ml (20°C)	
VISCOSIDADE	5mPa.s	
10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE		
ESTABILIDADE	O produto é estável em condições normais de manuseio.	
REATIVIDADE	Evite ar úmido.Nunca misture com outros materiais.	
11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS		
PELE	Eritema.Queimaduras cutâneas.	
OLHOS	Risco de lesões oculares graves.	
INGESTÃO	Palidez. Diarréia.Náusea.Vômitos. DL 50/oral/ratos = 1200mg/kg	
INALAÇÃO	Irritante para o aparelho respiratório.Pode provocar dores de garganta e tosse.	
12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS		
ECOTOXICIDADE		
TOXICIDADE (VÁRIAS ESPÉCIES)	CL50 (96h): 16-37mg/l.	
BIODEGRADAÇÃO/BIOACUMULAÇÃO	Neutralize o produto antes do descarte no meio ambiente. Degradabilidade biológica: Decompose em água e oxigênio.	
13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO		
RESÍDUOS	Recolha o resíduo em embalagem adequada e rotulada e elimine segundo a legislação vigente.	
EMBALAGENS	Os recipientes vazios deverão ser reciclados, reutilizados ou eliminados segundo a legislação vigente.	
14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE		
NUMERO UN 2014		
TRANSPORTE TERRESTRE (ESTRADA: ADR) 5.1 e 8		TRANSPORTE MARÍTIMO (IMDG) 5.1
GRUPO DA EMBALAGEM ADR II		GRUPO DA EMBALAGEM II
DESIGNAÇÃO DE EXPEDIÇÃO		DESIGNAÇÃO DE EXPEDIÇÃO
Peróxido de hidrogênio, solução em água		Peróxido de hidrogênio, solução em água
		FOLHA NÚMERO 5.1-02
		Nº MFAG 735
		POLUENTE MARÍTIMO Não
15. REGULAMENTAÇÕES		
SÍMBOLOS DE PERIGO		
SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS		
FRASES R		
Peróxido de hidrogênio;Água oxigenada R22 – Nocivo por ingestão. R41 – Risco de lesões oculares graves. R37/38 – Irritante para as vias respiratórias e pele. R37 – Conserve em recipiente bem fechado em lugar fresco. S17 – Mantenha afastado de materiais combustíveis. S26 – Em caso de contato com os olhos, lave imediatamente e abundantemente com água e consultar um especialista. S28- Após o contato com a pele lave imediatamente e abundantemente com água S36/37/39 - Use vestuário de proteção, luvas e equipamento protetor para os olhos/face S45 - Em caso de acidente ou de indisposição, consulte imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo). S50 - Não misture com agentes de oxidação		
FRASES S		
CONSTITUINTES		
< 50% Agentes de branqueamento à base de oxigênio.		
16. OUTRAS INFORMACOES		