

Tratamento UV-H₂O₂ de um efluente hospitalar e estudos de fitotoxicidade

UV-H₂O₂ treatment of a hospital effluent and phytotoxicity studies

Maria Eduarda Boza Inocêncio¹, Laís Montagnini de Brito², Adriane Martins de Freitas³,
Karina Querne de Carvalho Passig⁴, Marcus Vinicius de Liz⁵

RESUMO

Devido a constatação de maior incidência de fármacos em efluentes e águas superficiais, resistentes aos processos convencionais de tratamento utilizados, tratamentos como os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo avaliados como forma de preservar ambientes aquáticos e impedir a contaminação da água de abastecimento público. Uma fonte destes fármacos é atribuída aos efluentes hospitalares. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo UV/H₂O₂ no tratamento de um efluente hospitalar. Na etapa atual estão sendo monitorados parâmetros físico-químicos e a fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*, para essa avaliação. Buscando comparar com resultados obtidos na ambientação de um reator tipo UASB, este trabalho utilizou uma mistura de efluente hospitalar e efluente sintético (feito em laboratório), com proporções de 75:25. A degradação do efluente avaliado obteve resultados positivos em relação ao efluente não tratado, através da comparação dos seus valores para os parâmetros físico-químicos. Os resultados de toxicidade mostram uma variação nos efeitos tóxicos ao longo do tratamento avaliado, atribuído à formação de subprodutos ao longo do processo.

PALAVRAS-CHAVE: fármacos; peróxido de hidrogênio; processos oxidativos avançados; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Due to the finding of higher incidence of drugs in effluents and surface waters, resistant to conventional treatment processes used, treatments such as Advanced Oxidative Processes (POA) have been evaluated as a way to preserve aquatic environments and prevent contamination of public water supply. A source of these drugs is attributed to hospital effluents. This study aims to evaluate the UV/H₂O₂ process in the treatment of a hospital effluent. Physical-chemical parameters and phytotoxicity with *Lactuca sativa* seeds are being monitored for this evaluation. Seeking to compare with results obtained in the environment of a UASB reactor, this work used a mixture of hospital effluent and synthetic effluent (made in the laboratory), with proportions of 75:25. The degradation of the effluent evaluated obtained positive results in relation to the untreated effluent, by comparing its values for the physicochemical parameters. The toxicity results show a variation in the toxic effects throughout the evaluated treatment, attributed to the formation of by-products throughout the process.

KEYWORDS: drugs; hydrogen peroxide; advanced oxidative processes; wastewater treatment.

¹ Voluntária da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: mariai@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5422539293161004.

² Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: laisbrito@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4313879001974653.

³ Docente do Departamento de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: afreitas_27@yahoo.com.br. ID Lattes: 0004273272645453.

⁴ Docente do Departamento Acadêmico de Construção Civil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: kaquerne@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8055585859691419.

⁵ Docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: marcusliz.utfpr@gmail.com. ID Lattes: 6959317686443946.

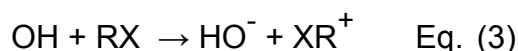
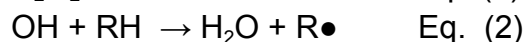
INTRODUÇÃO

O crescente número de estudos acerca do impacto ambiental de fármacos e metabólitos têm demonstrado uma crescente preocupação com o destino ambiental desses compostos devido à potencialidade desses como microcontaminantes ambientais (FREITAS e RADIS-BAPTISTA, 2021; GWOREK et al., 2020; SILORI e TAUSEEF, 2021; ZIYLAN-YAVAS et al., 2022). No Brasil, soma-se, ainda, a inexistência de processos de tratamento de efluentes para esses casos, o que aumenta a frequência dos microcontaminantes no meio ambiente (MONTAGNER, 2011).

O impacto causado é de extrema importância, levando em conta que os fármacos podem apresentar efeitos diferentes e indesejados para organismos não alvo além de poderem apresentar efeitos em sua forma associada, alterando também sua toxicidade.

Através de efluentes hospitalares, contaminantes são lançados para a rede de esgoto doméstica sem nenhum tratamento prévio, gerando um maior risco para a saúde humana e aquática. A utilização de POAs têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), que são capazes de oxidar a maioria das moléculas orgânicas recalcitrantes de forma não seletiva (ARAÚJO et al., 2016).

Dentre os diversos processos classificados como POAs, a combinação de luz ultravioleta e peróxido de hidrogênio ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) ocorre em, basicamente, duas etapas principais: a formação de radicais hidroxila pela fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 1) e a oxidação das moléculas orgânicas pelos radicais formados (Equações 2 a 3). O H_2O_2 pode ser fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda de 200 a 300 nm (representado como $h\nu$) ocasionando a quebra da ligação O-O da molécula de H_2O_2 gerando radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) que agem na degradação de espécies orgânicas.



Segundo Pignatello et al. (2006), os POAs podem transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples, como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. No entanto, em alguns casos, os produtos formados dos POAs podem ser mais tóxicos do que os compostos originais. Uma questão importante a ser levada em conta na avaliação de tratamento é a formação potencial de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e outros subprodutos tóxicos.

METODOLOGIA

A matriz estudada para a pesquisa é constituída por uma mistura de 75% de efluente hospitalar, armazenado em freezer, descongelado e equilibrado com a temperatura ambiente, e 25% de efluente sintético, produzido em laboratório. O efluente sintético foi produzido segundo Torres et al. 1992, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do efluente sintético utilizado

Substância	Concentração (gL ⁻¹)
Extrato de carne	0,2000
Amido solúvel P.A.	0,0100
Farinha de trigo	0,2000
Sacarose	0,0175
Cloreto de amônio P.A.	0,0510
Cloreto de sódio P.A.	0,0250
Cloreto de magnésio P.A.	0,0070
Cloreto de cálcio anidro P.A.	0,0045
Fosfato de potássio monohidratado P.A.	0,0264
Bicarbonato de sódio P.A.	0,2000

Fonte: Adaptação de Torres et al. (1992)

Foram realizados ensaios de 1, 2, 3 e 4 horas, em uma câmara, sob radiação UV, utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W, desprovida de seu bulbo protetor original e protegido por um bulbo de quartzo, sendo mergulhado na solução. 500 mL de efluente foi colocado em reator de vidro de bancada, com resfriamento por fluxo de água, com agitação constante, através de um agitador magnético, e foi adicionado o oxidante H₂O₂ na concentração de 100ppm. A concentração de H₂O₂ foi monitorada a cada 15 minutos e, sempre que necessário, foi feita nova adição de H₂O₂ para manter o processo de degradação acontecendo.

Para cada tempo de ensaio foi feita a caracterização de nitrogênio amoniacal, nitrato, demanda química de oxigênio (DQO), ortofosfato, alcalinidade e ácidos voláteis.

Para a toxicidade, foram usadas amostras referentes aos ensaios de 2 e 4 horas e incubadas em câmara de germinação a 20±2°C, sem fotoperíodo, por 120 horas. E foi avaliada e determinada através do índice de crescimento relativo (ICR) (YOUNG et al., 2012), índice de germinação (IG) (GARCIA et al., 2009). e índice de alongamento de raiz (ER). Para estes ensaios o excesso de H₂O₂ ao final do processo foi abatido com catalase.

Os valores obtidos de ER são classificados em: 0 = sem toxicidade; 0 < x ≤ -0,25 baixa toxicidade; 0,25 < x ≤ -0,50 toxicidade moderada; 0,50 < x ≤ -0,75 alta toxicidade e 0,75 < x ≤ -1 toxicidade muito alta. Em relação à IG%, valores <80% indicam inibição. Por

fim, o valor obtido para o ICR, a amostra é classificada do seguinte modo: a) inibição do crescimento da radícula (I): $0 < ICR < 0,8$; b) efeito não significativo (NS): $0,8 \geq ICR \leq 1,2$; e c) estimulação do crescimento da radícula (E): $ICR > 1,2$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dispostos na Tabela 2 referem-se aos parâmetros físico-químicos do efluente antes e depois da degradação através da fotólise do peróxido de hidrogênio.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos determinados para o processo de tratamento por UV/H₂O₂

UV-H ₂ O ₂	DQO ¹	Nitrogênio Amoniacal ²	Nitrato ³	Ortofosfato ⁴	Alcalinidade ⁵	Ácidos Voláteis ⁶
1 hora	45,35	96,35	17,19	11,56	137,19	343,41
2 horas	42,71	97,64	21,08	12,63	99,53	417,31
3 horas	31,88	78,66	10,63	13,76	36,58	412,96
4 horas	38,47	21,22	46,71	7,81	24,21	121,71
Bruto	377,0	25,7	0,53	10,2	145,2	339,07

1-DQO medido em mg O₂ L⁻¹; 2-Nitrogênio amoniacal medido em mg L⁻¹ de N-NH₃⁻; 3-Nitrato medidos em mg L⁻¹ de N-NO₃⁻; 4-Ortofosfato medido em mg L⁻¹ de PO₄⁻³; 5-Alcalinidade medido em mg L⁻¹ de CaCO₃; 6-Ácidos voláteis medidos em mg L⁻¹ de ácido acético.

Fonte: Os autores, 2023

Para os parâmetros físico-químicos, o processo de tratamento em questão apresentou resultados positivos. A demanda química de oxigênio apresentou uma redução de 91,54% da matéria orgânica presente na amostra no período de 3 horas de tratamento. Para, ortofosfato, alcalinidade e ácidos voláteis, a maior eficiência foi observada em 4 horas de tratamento, tendo redução de 23,43, 83,33 e 64,10%, respectivamente, em comparação a amostra bruta.

É possível relacionar os valores de nitrogênio amoniacal e nitrato através da oxidação de N-NH₃⁻ para NO₂⁻ e depois para NO₃⁻; esse processo é chamado de nitrificação e acontece pelo consumo de oxigênio dissolvido no meio. Isso explica os altos valores de N-Amoniacal nas 2 primeiras horas de tratamento e o seu decaimento simultâneo com o crescimento dos valores para nitrato ao decorrer do tempo, evidenciando esse processo.

Na Tabela 3, estão os resultados de fitotoxicidade dos ensaios de 2 e 4 horas referentes aos ICR, IG e ER das sementes de *Lactuca Sativa*.

Tabela 3 - Resultados da fitotoxicidade de *Lactuca Sativa*

AMOSTRA	Média ER (cm)	ER	IG%	ICR	Toxicidade
Controle	2,4±1,6a	—	—	—	—
UV/H ₂ O ₂ –4h	1,6±0,7	-0,35	75,5	0,6	moderada
UV/H ₂ O ₂ –2h	1,5±0,6	0,17	73,3	1,2	—
Bruto	1,5±0,5	-0,46	52,3	0,5	moderada

Fonte: Os autores, 2023

Para os resultados de fitotoxicidade, de um modo geral, a amostra não apresentou toxicidade após 2 horas de tratamento, porém, após 4 horas de tratamento, onde os resultados físico-químicos se mostraram melhores, a amostra passou a apresentar toxicidade moderada, igualmente à amostra bruta, podendo concluir que durante a

degradação do efluente, houve a formação de subprodutos que podem estar gerando toxicidade.

CONCLUSÃO

O processo de tratamento através do peróxido de hidrogênio em efluente hospitalar demonstrou redução da matéria orgânica presente na amostra, como pôde ser visto nas análises referentes aos parâmetros físico-químicos. Esse resultado mostra que a utilização de POAs pode melhorar a qualidade da água lançada nas redes de esgotos e em corpos d'água, diminuindo assim, a concentração de microcontaminantes e, conseqüentemente, riscos potenciais à saúde humana e aquática. Estudos envolvendo POAs como complemento para tratamentos de efluente convencionais podem potencializar o efeito do tratamento de fármacos em geral. Em relação à toxicidade para sementes de *L. sativa* não houve alteração do parâmetro após 4 horas de análise.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq aos incentivos para a realização da pesquisa, ao Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais - LAMEAA e ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas - LAMAQ pela disponibilização dos equipamentos e ao Laboratório de Ecotoxicidade pelas análises de fitotoxicidade.

CONFLITO DE INTERESSE

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, K. S. de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>

FREITAS, L. de A. A., & Radis-Baptista, G. Pharmaceutical Pollution and Disposal of Expired, Unused, and Unwanted Medicines in the Brazilian Context. **Journal of Xenobiotics**, 2021, 11(2), 61-76. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/jox11020005>.

GARCIA, J. C. et al. Evolutive followup of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa*

seedlings. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.
Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000900005>

GWOREK, B., Kijeńska, M., Zaborowska, M., Wrzosek, J., Tokarz, L., & Chmielewski, J. Occurrence of pharmaceuticals in aquatic environment-a review. **Desalination and Water Treatment**, 2020, 184, 375-387. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25325>.

MONTAGNER, C. C. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: 81 sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 172 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de Campinas, Campinas. Disponível em: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2011.837191>

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>

RIPLEY, L E; et al. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Water Pollution Control Federation**, vol. 58, no. 5, p. 406–411, 1986. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/25042933>.

SILORI, R., & Tauseef, S. M. A Review of the Occurrence of Pharmaceutical Compounds as Emerging Contaminants in Treated Wastewater and Aquatic Environments. **Current Pharmaceutical Analysis**, 2022, 18(4), 345-379. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/1573412918666211119142030>

TORRES, P et al. **Desempenho de um reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários**. 1992. Universidade de São Paulo, 1992.

YOUNG, B. J. et al. Ecotoxicology and environmental safety toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182–186, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019>

ZIYLAN-YAVAS, A., Santos, D., Flores, E. M. M., & Ince, N. H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): Environmental and public health risks. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, 2022, 1-26, e13821. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ep.13821>