

## PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) MODELO DE TRATAMENTO ASSOCIANDO O PROCESSO FENTON COM DEPURAÇÃO BIOLÓGICA

Engº José Eduardo W. de A. Cavalcanti

Dentre os processos oxidativos avançados (**POA**) a reação de **Fenton** tem sido um dos mais pesquisados e já adotados comercialmente no tratamento de efluentes recalcitrantes caracterizados por **altas DQO e salinidade, baixa biodegradabilidade e alta toxicidade** como àqueles oriundos de indústrias **farmacêuticas ou de cosméticos**.

Os processos de **Fenton** baseiam-se na atividade potencial dos íons de ferro para produzir **radicais altamente hidroxilados** na presença de **peróxido de hidrogênio**. O desempenho dos processos de **Fenton** pode ser melhorado com o aumento da **temperatura** de até **100–120 ° C** em sistemas pressurizados ou assistidos por **UV-vis, ultrassons** ou **sistemas eletroquímicos** à temperatura ambiente. Esses processos envolvem a geração de **radicais hidroxilas (OH.)** com alto potencial oxidante e não seletivo.

Entretanto, atualmente a utilização da tecnologia **Fenton** tem comumente se defrontado com altos custos operacionais derivados da temperatura elevada para que a reação ocorra, além da necessidade de elevadas dosagens de peróxido e catalisadores.

Todavia, a oxidação **Fenton** pode ser usada em condições mais otimizadas como pré tratamento antecedendo a uma depuração biológica quando o objetivo principal for privilegiar o aumento da biodegradabilidade e/ou a redução da toxicidade dos despejos deixando para a fase biológica a incumbência de reduzir a maior parte da matéria orgânica. Neste caso, esta associação pode ficar economicamente mais atrativa.

No **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**, abordamos, desde a primeira edição, as tecnologias envolvendo **POA**, em particular, o processo **Fenton** em suas várias associações por ser um dos mais utilizados em tratamentos avançados de águas residuais recalcitrantes.

Como as tecnologias de tratamento estão em constante evolução, particularmente as que envolvem **POA** é útil aprofundar os conhecimentos relatando pesquisas que estão em desenvolvimento e que adotam o processo **Fenton**..

Abordaremos, resumidamente, neste artigo uma forma de associação envolvendo o processo **Fenton** como pré- tratamento acoplado com um **tratamento biológico sequencial** objetivando elevar a eficiência de depuração de efluentes de uma indústria farmacêutica.

Neste caso, a reação de **Fenton** é usada como **pré- tratamento** sendo que o objetivo principal é degradar parcialmente os compostos orgânicos

privilegiando o aumento da biodegradabilidade e/ou reduzir a toxicidade dos despejos em detrimento de uma maior mineralização.

Esta abordagem é feita com base no trabalho de pesquisa desenvolvido por *F.MartínezR.Molinal.RodríguezM.I.ParienteY.SeguraJ.A.Melero* em seu trabalho de pesquisa *Techno-Economical Assessment of Coupling Fenton /Biological Processes for the Treatment of a Pharmaceutical Wastewater*, publicado no *Journal of Environmental Chemical Engineering* (February 2018).

Os pesquisadores partiram do efluente de uma indústria farmacêutica produzindo diferentes ingredientes farmacêuticos ativos (**APIs**) para diabetes (gliclazida), transtornos depressivos (agomelatina, desvenlafaxina), doenças cardíacas pressão (amlopidina, indapamida), angina pectoris (trimetazidina) ou insuficiência venosa crônica (diosmina) e citostáticos (fotemustinem, pixantrona, tipiracilo).

Estes efluentes são resultantes de resíduos de limpeza de maquinário de produtos farmacêuticos fabricados, além de resto dos compostos utilizados na limpeza como solventes e detergentes.

#### **1- Fenton atuando como tratamento único em uma indústria farmacêutica (Sistema de Tratamento atual)**

Esta indústria possui um sistema de tratamento pelo processo **Fenton** capacitada a tratar uma vazão de **3 m<sup>3</sup>/h**.

As características destas águas residuais, bem como os padrões legais de lançamento são as seguintes:

PARÂMETROS	PADRÕES LEGAIS (i)	EFLUENTE INDUSTRIAL(ii)
pH	6 a 10	5.52
DQO (mg/L)	1750	7010
SS (mg/L)	1000	790
Condutividade (mS/cm)	7.5	9.6
Sulfato (mg/L)	1000	293
Nitrogênio total (mg/L)	125	207
Sólidos totais (mg/L)		17615
Cloretos (mg/L)		9500
Salinidade (mg/L)		5650
TOC (mg/L)		1440
Turbidez(NTU)		165
TNK (mg/L)		205
Nitrito (mg/L)		<0.01
Nitrato (mg/L)		1.1
N amoniacal (mg/L)		<0.01
Biodegradabilidade (%)		17
Toxicidade (%)		11
Efeitos inibidores (%)		30

(i) Padrões legais de emissão de acordo com a comunidade de Madrid

(ii) Media de 3 resultados

A tabela mostra a caracterização dos efluentes desta indústria e os limites de descarga no sistema de esgotos sanitários de acordo com a legislação regional- comunidade de Madrid (Grau 57/2005).

A demanda química de oxigênio (**DQO**) e o nitrogênio total (**TN**), **7010 mg/L** e **207mg/L**, respectivamente, estavam acima dos limites máximos.

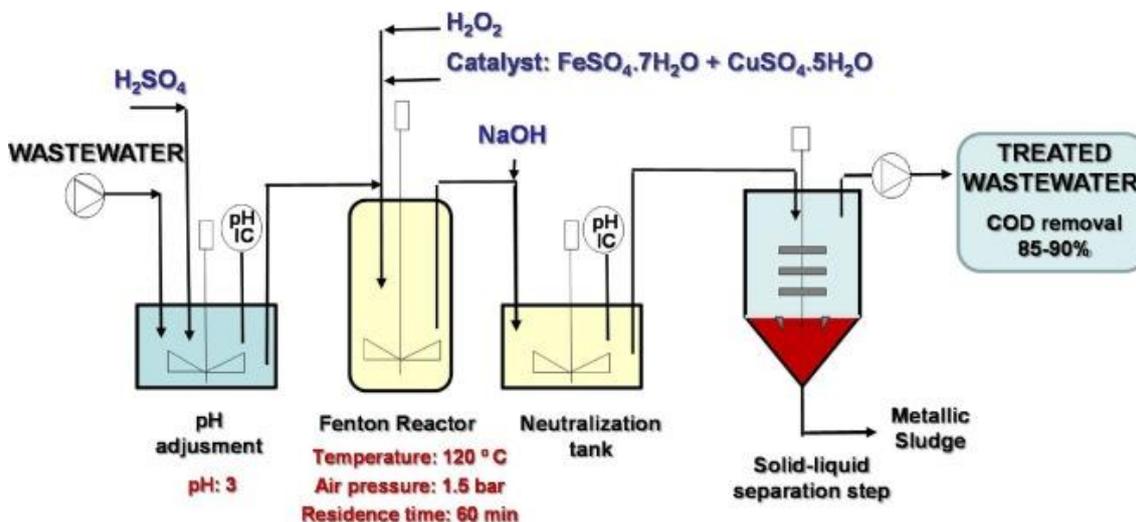
O teor de nitrogênio é atribuído principalmente a compostos orgânicos contendo nitrogênio, pois há baixas concentrações de nitratos, nitritos e amônia, como se depreende pelos resultados das análises.

A condutividade também excedeu o valor máximo permitido e foi detectada alta salinidade e concentração de cloreto. A concentração de **sólidos em suspensão** foi de cerca de **0,8 g/L** e a matéria orgânica dissolvida em termos de **carbono orgânico total (TOC)** foi de cerca de **1,4 g/L**.

Os resultados dos testes respirométricos revelaram um efluente de águas residuais com **baixa biodegradabilidade (17%)**, **alguma toxicidade (11%)** e **efeito inibitório significativo (30%)**.

A baixa biodegradabilidade está relacionada à presença de solventes orgânicos não biodegradáveis, aditivos, intermediários, matérias-primas ou insumos farmacêuticos ativos plausíveis.

Como relatam os pesquisadores, o processo está operando em uma autoclave contínua a **1.5 atm.** de **pressão de ar**, **temperatura de 120 ° C**, **pH 3**, pela adição de ácido sulfúrico, e um tempo de retenção hidráulica (**HRT**) de **60min.** (esquema abaixo)



A **dosagem** de sais sulfato de ferro e cobre como catalisadores foi de **0,024 mg Fe / mg TOC** e **0,0021 mg Cu / mg TOC**, respectivamente. A quantidade de peróxido de hidrogênio é de **21,5 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / mg TOC**.

As águas residuais tratadas após o processo de **Fenton** foram neutralizadas pela adição de uma solução de **NaOH (30% p/v)** até um **pH de 6,5** após decantação durante **8,2 h** para adaptar o pH ácido a condições quase neutras para o tratamento biológico adicional .

Essa etapa de neutralização produziu a precipitação de espécies catalíticas de **ferro** e **cobre**, deixando em concentrações de dissolução de **2,5 ± 0,2mg / L** e **0,5 ± 0,1mg /L**, respectivamente.

Por outro lado, não foram observadas alterações significativas nos teores de **COT**, **DQO** e **TN**, sendo as concentrações finais **950 ± 29mg / L**, **3550 ± 98mg / L** e **205 ± 8**, respectivamente.

Os parâmetros regulamentados de **DQO** e **TN** estavam ainda acima dos limites regionais da legislação da Comunidade de Madrid.

O efluente da Estação de Tratamento é neutralizado com hidróxido de sódio para a precipitação e subsequente decantação dos sais catalíticos antes de ser descarregado na rede pública de esgotos.

## 2- Fenton atuando como pré-tratamento de um sistema biológico

O objetivo das pesquisas foi no sentido de propiciar aos despejos farmacêuticos uma maior remoção de **TOC** agregando a via biológica ao

sistema de tratamento, ao mesmo tempo otimizando o tratamento de **Fenton** de montante mediante redução da temperatura de reação, bem como do consumo do peróxido de hidrogênio e catalisadores.

Experimentos de **Fenton** como pré-tratamentos foram realizados em um reator em batelada de **1L** não pressurizado feito de vidro sob agitação magnética. A temperatura do reator foi controlada pela circulação de um fluido de aquecimento (silicone) que flui através de um revestimento externo.

**Ferro e sulfato de cobre** foram utilizados como fontes **catalíticas** de **ferro e cobre**. O **pH** foi inicialmente ajustado para **3** pela adição de **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, mas o pH não foi controlado ao longo dos experimentos.

As pesquisas objetivaram avaliar a influência da temperatura de reação e as concentrações dos catalisadores e do peróxido de hidrogênio, a fim de se elevar a biodegradabilidade em detrimento da mineralização da matéria orgânica.

Em comparação com as condições operacionais da Estação de Tratamento existente, houve as seguintes alterações:

- (i) a **temperatura** decresceu de **120°C** para **90, 80 e 70°C**;
- (ii) as dosagens de **peróxido de hidrogênio** foram reduzidas para **7.5, 5.4 e 3.2 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mgTOC** (**35, 25 and 15%** da quantidade usada na planta farmacêutica redundando em **35%\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 25%\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 15%\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**) e
- (iii) a concentração do **catalisador** em termos de Ferro foi fixada em **0.008, 0.024 e 0.072 mgFe/mg TOC** (**0.33, 1 e 3 vezes** a quantidade usada na planta farmacêutica . A concentração de cobre procurou manter uma relação de peso **Fe/Cu** de **11.4**).

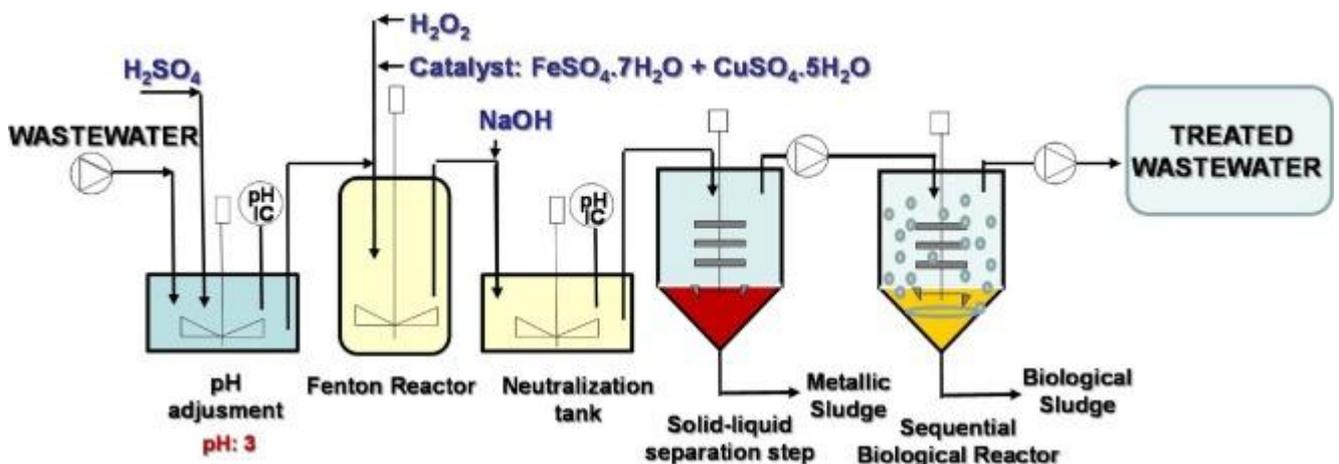
O efluente farmacêutico após o tratamento com Fenton e subsequente etapa de neutralização foi tratado biologicamente em um reator aeróbio operando em "batch"( **SBR** )

O reator **SBR** de **15 litros** foi aspergido com ar e misturado mecanicamente de forma a obter **7,5 ± 1mg / L** de oxigênio dissolvido e suspensão homogênea da biomassa.

O **SBR** foi inoculado com **5L** de lodo ativado proveniente de uma ETE que trata esgotos sanitários.

Para conseguir uma aclimação gradual da cultura biológica mista, o efluente farmacêutico tratado (TPWW) foi misturado com um efluente doméstico (DWW) da unidade de flotação de ar dissolvido de uma estação de tratamento de águas residuais piloto. (**TOC, COD e TN de  $100 \pm 6\text{mg} / \text{L}$ ,  $130 \pm 18\text{mg} / \text{L}$  e  $36 \pm 6\text{mg} / \text{L}$** , respectivamente).

Neste período de aclimação, o **SBR** foi operado com ciclos de **12h**. Posteriormente, o efluente pré-tratado pelo processo de **Fenton** foi adicionado ao **SBR**, aumentando seu conteúdo de **20** para **50** e, finalmente, **100%** do volume afluente de alimentação operando com ciclos de **24h**. Em ambos os casos, a relação de troca volumétrica foi mantida em **50%** do volume total, o que torna o tempo de retenção hidráulica (TDH) de **1 dia** para o período de aclimação e **2 dias** para a operação com o efluente farmacêutico pré-tratado.



### 3- Conclusões

De acordo com os autores das pesquisas, os benefícios do uso da oxidação avançada de Fenton como um pré-tratamento de um processo biológico para aumentar a biodegradabilidade foram comprovados para o tratamento de efluentes farmacêuticos.

A queda na temperatura de 120 para 70 ° C e uma absorção de peróxido de hidrogênio 65% menor que o oxidante consumido no processo Fenton na planta de tratamento de efluentes farmacêuticos permitiram um efluente altamente biodegradável que foi degradado com sucesso por um

**tratamento biológico de seqüenciamento com remoções de TOC. acima de 90%.**

**O acoplamento de Fenton / tratamento biológico leva a menores custos operacionais anuais devido à diminuição da absorção de peróxido de hidrogênio com uma economia geral de cerca.de 50%.**

**O aumento do investimento de capital do tratamento combinado, basicamente devido às infraestruturas e instalações do processo biológico, é compensado por seus baixos custos operacionais. O tratamento biológico representa apenas 11% dos custos operacionais totais.**

**Assim, obteve-se uma redução considerável do custo unitário por unidade volumétrica de efluente tratado (36% pela combinação de oxidação de Fenton e tratamento biológico em comparação com a oxidação de Fenton como tratamento único intensivo, alcançando em ambas estratégias desempenhos de degradação similares.**