

II-1472 - APLICAÇÃO INOVADORA DE PLASMA NÃO-TÉRMICO PARA TRATAMENTO DE FÁRMACOS EM ÁGUAS RESIDUAIS TRATADAS

Inês Baptista⁽¹⁾, Luís Marinheiro^(2*), Inês Carviçais⁽²⁾, Cristina Delerue-Matos⁽³⁾, Stefan Löblich⁽²⁾

(2*) Mestre em Engenharia Biológica pela Universidade do Minho, Portugal. Engenheiro do Ambiente pela Universidade de Aveiro, Portugal. *Global Market Director* na AST- Soluções e Serviços de Ambiente, Lda. Consultor Sênior em Engenharia do Ambiente.

Endereços: (1) Wedotech, Lda., Rua do Seixal 108, 4000-521 Porto, Portugal; e-mail: inesbaptista@wedotech.eu
(2): AST – Soluções e Serviços de Ambiente, Lda., Rua do Bairro 400, 4485-010 Aveleda, Portugal; e-mail: lmarinheiro@ast-ambiente.com
(3): REQUIMTE, Instituto Superior de Engenharia do Porto, R. Dr. António Bernardino Almeida, 431, 4200-072 Porto, Portugal

RESUMO

A contaminação das águas superficiais por poluentes emergentes, como produtos farmacêuticos, é atualmente um problema extensíssimo que degrada a qualidade da água, e que pode representar sérios riscos para a vida humana e ecossistemas aquáticos. Esta realidade mundial impõe novos desafios no campo do tratamento de esgotos, que são uma das principais vias para esta contaminação de águas superficiais. A oxidação avançada por plasma não térmico (PNT) - uma tecnologia emergente no tratamento de água, tem potencial para formar um amplo espectro de fenómenos físicos e químicos, sem o uso de reagentes químicos, permitindo uma ação diversificada e efetiva sobre diversos contaminantes a serem tratados. Este trabalho apresenta os resultados de um estudo inovador à escala piloto com um reator de PNT, conduzido numa Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) urbana, para o tratamento de fármacos presentes no efluente secundário descarregado. Foram otimizadas condições operacionais em batch, e avaliada a eficiência de remoção de fármacos de diferentes famílias, quantificados por UHPLC-MS/MS. A operação do reator de PNT com 40 W de potência (500 Hz) e 20 L/min de caudal de ar, permitiu obter os melhores resultados, com remoção global 85% do conjunto de fármacos contidos no efluente secundário. Foi também realizado na mesma ETE um estudo comparativo com outras tecnologias terciárias concorrenciais, que permitiu concluir neste contexto que a tecnologia PNT é uma solução eficiente e competitiva para tratamento terciário de fármacos.

PALAVRAS-CHAVE: Efluentes Sanitários e Industriais: caracterização, coleta, tratamento, disposição, reuso, lodo e biossólidos

INTRODUÇÃO

A crescente presença de poluentes emergentes nas águas superficiais representa uma nova ameaça à qualidade da água em todo o mundo, devido aos efeitos adversos ou persistentes que podem ter na saúde humana e nos ecossistemas [1]. Os fármacos destacaram-se na última década como uma das classes de contaminantes mais disseminadas em águas superficiais em todo o mundo, com mais de 203 fármacos detectados em águas superficiais em 41 países, o que demonstra a extensão e a transversalidade deste problema ambiental [2]. A legislação a nível mundial para estes poluentes é praticamente ainda inexistente, e apenas a Suíça tem já legislação há alguns anos com imposição para ETE de eficiência de remoção mínima de 80% de um grupo de 12 poluentes emergentes selecionados, incluindo os fármacos carbamazepina, diclofenaco, venlafaxina, citalopram e claritromicina [3]. A União Europeia apresentou recentemente uma proposta para a revisão da Diretiva Europeia das águas residuais, que já propõe a inclusão dos mesmos parâmetros da legislação Suíça para poluentes emergentes [4]. Contudo, as ETE convencionais não estão equipadas para eliminar eficientemente estes micropoluentes, sendo necessário um upgrade tecnológico para mudar este paradigma [5]. Recentemente, tem havido um grande foco na investigação de processos oxidativos avançados para tratamento destes poluentes em ETE, como produtos farmacêuticos [6]. Dentro destes processos, a aplicação de plasma não térmico (PNT) tem ganhado visibilidade devido ao seu potencial de formar um amplo espectro de fenómenos físicos e químicos de espécies oxidantes: formação de espécies oxidantes, como radicais (H•; O•; OH•) e outras espécies oxidantes (H₂O₂, O₃, etc.), ondas de choque, radiação ultravioleta e cavitação eletrohidráulica, tudo sem o uso de reagentes químicos [7; 8]. Este mecanismo de PNT permite uma atuação mais

diversificada e eficaz sobre os vários poluentes orgânicos a tratar. Esta é ainda uma tecnologia inovadora e emergente no campo do tratamento de águas residuais, e as aplicações desta tecnologia em efluentes reais e à escala piloto são ainda muito limitadas [9;10].

Este trabalho teve por objetivo investigar o potencial de aplicação da tecnologia inovadora de plasma não-térmico (PNT), à escala piloto, como tratamento terciário para remoção de compostos farmacêuticos presentes num efluente secundário tratado numa ETE em Portugal. Foram investigadas diferentes condições de operação deste reator, nomeadamente, caudal de ar e potência para ionização do ar, com objetivo de identificar as condições ótimas para o tratamento dos efluentes, e avaliar a eficiência de tratamento. Foi também desenvolvido um estudo comparativo, com outras tecnologias de tratamento terciário (sistemas de membranas e ozono), desenvolvido na mesma ETE e com o mesmo efluente, para também avaliar os custos de operação desta tecnologia face a outras concorrenciais.

MATERIAIS E MÉTODOS

ETE modelo

Este estudo foi realizado numa ETE municipal dimensionada para uma população de 300.000 habitantes, com caudal médio de tratamento de 70.000 m³/dia, situada na região do Porto, em Portugal. O processo de tratamento baseia-se num sistema de tratamento por lamas ativadas em regime de arejamento convencional. O nível de tratamento da ETE é secundário, e o efluente resultante é descarregado no mar. Esta ETE tem uma unidade de tratamento terciário por filtros de areia com coagulação e desinfecção UV, em série, para produção de água para reutilização interna, apenas para parte do efluente secundário.

Tecnologias testadas

O reator piloto de PNT foi concebido com um gerador de plasma (modelo IXS-500-KISS, SFC) conectado a um compressor de ar, que alimenta o gerador com ar ambiente. O plasma gerado na fase gasosa é distribuído num tanque com 50 L de capacidade para o efluente, através de uma mangueira difusora instalada no fundo do tanque. A potência aplicada para ionização do ar foi variável entre 7 W a 40 W, que correlaciona com uma gama de frequência de impulsos entre 200 a 500 Hz. O caudal de ar foi variável entre 20 a 80 L/min. Todos os testes foram realizados em modo batch, com duração de 1h.

Os filtros de areia (FA) multicamada, existentes na ETE, são compostos por duas unidades em série com capacidade unitária de 100 m³/h, complementados com doseamento de coagulante (sulfato de alumínio). A unidade de desinfecção ultravioleta (UV), em série com os filtros, é do tipo aberto com lâmpadas de arco de mercúrio de baixa pressão de disposição horizontal. Esta unidade é composta por um canal com 5 bancos x 8 lâmpadas, com emissão unitária de UV de 26,7 W, e dose de 190 microWatts/cm² a 1 m.

A unidade de microfiltração (MF) à escala piloto (AST – Soluções e Serviços de Ambiente, Lda.), tem caudal médio de processamento de 2,5 m³/h, e está equipada com 2 elementos filtrantes caracterizados por elementos de feixe de fibras com porosidade de 5 µm.

A unidade de ultrafiltração (UF) contentorizada, com escala industrial (AQUASMART – Water and Wastewater Treatment Solutions, Lda.), está equipada com 128 módulos de UF submersos, com superfície total de filtração ativa de 768 m² e caudal médio de processamento de 10 m³/h. As membranas UF são de fibra oca de polietileno de alta densidade com diâmetro externo de 0,4 mm e distribuição média de tamanho de poro de 20 nm, operando no modo de fora para dentro.

A unidade de nanofiltração (NF), à escala piloto (AST – Soluções e Serviços de Ambiente, Lda.), é composta por um módulo de membrana do tipo spiral-wound, com poros de dimensão 150-300 Dalton, área total ativa de 26,4 m², e caudal médio de processamento de 1,8 m³/h.

A unidade de osmose inversa (OI), à escala piloto (AST – Soluções e Serviços de Ambiente, Lda.), é composta por 3 módulos de membrana do tipo espiral, com área total ativa de membrana de 57 m², e caudal médio de processamento de 2,2 m³/h.

A unidade piloto de ozono (De Nora), é composta por um gerador de ozono, a partir do ar ambiente, e um reator de coluna de bolhas onde se efetua a mistura do ozono com o efluente a tratar. O caudal médio de processamento é de 1,2 m³/h.

Amostragem e análises

Foram realizados ensaios preliminares no reator de PNT com azul de metileno, como composto modelo, que foi analisado por espectrofotometria. Os compostos farmacêuticos presentes nos efluentes foram analisados por análise cromatográfica realizada em um sistema Shimadzu Nexera UHPLC (Shimadzu Corporation,

Japão) acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (series LCMS-8030, Shimadzu Corporation, Japão) operado no modo de ionização por eletrospray (ESI). O software Lab Solutions (Shimadzu Corporation, Japão) foi usado para controle e processamento de dados. O método utilizado nesta análise por UHPLC-MS/MS foi o descrito por Paíga *et al.* [11].

Tratamento de resultados

A eficiência de remoção dos compostos estudados, expressa em percentagem, foi calculada de acordo com a seguintes expressão: $ER = (C_i - C_f) / C_i * 100$, onde ER representa a eficiência de remoção (em %), C_i a concentração inicial, e C_f a concentração final.

O consumo específico de energia (Y) foi calculado através da seguinte expressão [12]: $Y = (C_i * V * ER) / (P * t) * (1/100)$, onde Y representa o consumo específico de energia (em mg/kWh), C_0 é a concentração inicial do composto (em mg/L), V é o volume de efluente (em L), ER é a eficiência de remoção do composto no tratamento (em %), P é a potência da descarga do plasma (em kW) e t é o tempo (em h). A constante cinética de reação 1ª ordem foi determinada nos testes com azul metileno de acordo com Iervolino *et al.* [13].

O custo base de energia elétrica considerado na análise de custos energético foi de 0,66 R\$/kWh.

PRIMEIRA ETAPA: TESTES PNT COM AZUL DE METILENO

Foi conduzido um estudo inicial com o piloto PNT com azul de metileno como composto modelo (1 mg/L), para identificar as condições mais indicadas para a oxidação de compostos orgânicos. Foram realizados vários testes em batch (volume 50L) com variação de diferentes condições operacionais, incluindo caudal de ar e potência de descarga para geração de plasma. Os resultados obtidos foram analisados ao nível da constante cinética de reação de 1ª ordem da oxidação do azul de metileno (K_d), e do consumo específico de energia (Y).

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Os resultados demonstram que caudais de ar mais baixos e potências superiores permitiram obter melhores resultados, que se traduzem em valor de constante cinética superior e maior consumo específico de energia Y. Em particular, as condições de 20 L/min e 40 W permitiram obter uma constante cinética K_d de $0,205 \text{ min}^{-1}$ e consumo específico de energia Y de 3,55 g/kWh. Este resultado indica que para caudais mais reduzidos, que proporcionam um tempo de contacto superior do ar na célula de plasma, o rendimento de formação de plasma poderá ser maior, e por esta razão, haver formação de mais radicais, mais estáveis, tornando o tratamento mais eficiente (Tabela 1).

Tabela 1: Resultados dos testes de PNT com azul de metileno.

Teste	Caudal ar (L/min)	Potência plasma (W)	K_d (1/min)	Y (g/kWh)
#1	80	7	0,0106	0,16
#2	80	18	0,0324	0,43
#3	80	30	0,0839	0,68
#4	50	18	0,0424	0,57
#5	50	30	0,0855	1,16
#6	20	7	0,0056	0,17
#7	20	18	0,0672	1,33
#8	20	30	0,1387	2,31
#9	20	40	0,2047	3,55

SEGUNDA ETAPA: TESTES PNT COM EFLUENTE SECUNDÁRIO

No seguimento da primeira etapa, foi investigada a aplicação de PNT numa ETE municipal para tratamento de fármacos presentes no efluente secundário, tendo sido selecionadas as condições operacionais mais favoráveis para a oxidação de micropoluentes orgânicos. Assim, selecionaram-se 2 gamas de caudal mais baixo (20 e 50 L/min), e duas gamas de frequência mais elevadas (30 e 40 W) para este estudo de tratamento em condições reais. Foi analisado um conjunto de fármacos de diferentes famílias (> 20 fármacos), incluindo antibióticos, anti-inflamatórios e antidepressivos. Foram testadas diferentes condições operacionais (caudal de ar e potência de plasma).

SEGUNDA ETAPA: RESULTADOS

O perfil dos fármacos presentes no efluente secundário da ETE, que foi alvo deste estudo de tratamento, é apresentada na Figura 1 (14 amostragens). Foram frequentemente detectados cerca de 30 fármacos, de um conjunto de mais de 80 pesquisados. Os fármacos presentes em concentrações mais elevadas foram diclofenac, o-desmetilvenlafaxina, atorvastatina, venlafaxina, azitromicina, cabamazepina, entre outros.

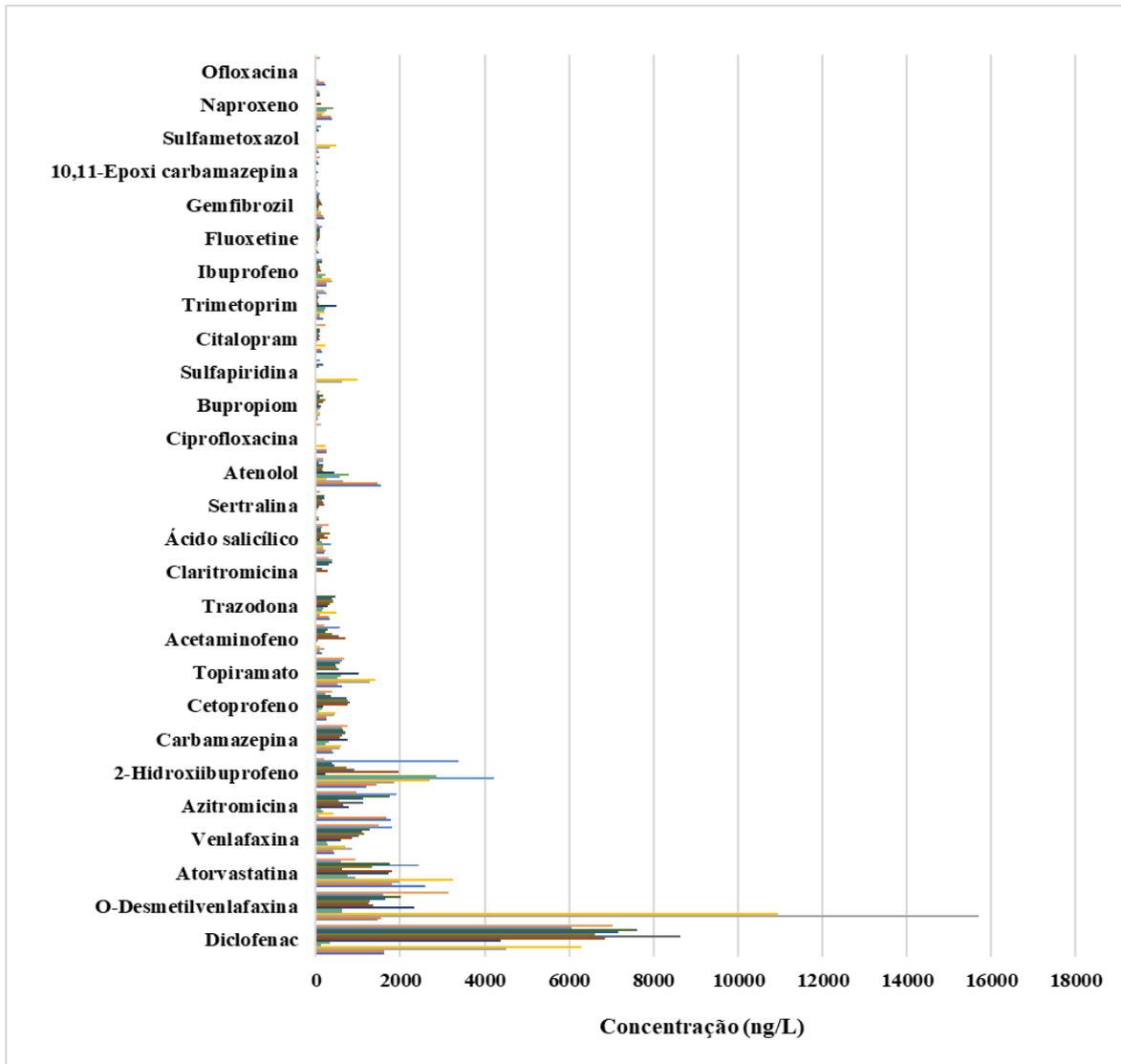


Figura 1: Perfil de fármacos no efluente secundário da ETAR em estudo.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das eficiências de remoção de fármacos obtidos nesta segunda etapa do estudo, conduzido com aplicação de tratamento terciário pelo piloto PNT na ETE em *batch*. Observou-se que com a maior potência e menor caudal, foram obtidas eficiências de remoção superiores, um resultado alinhado com os testes da primeira etapa com o azul de metileno. Verificou-se nestes resultados que nas melhores condições testadas, com caudal de 20 L/min e potência de 40 W, foi atingida uma eficiência de remoção global de 85% dos fármacos presentes no efluente secundário. Adicionalmente, os resultados obtidos para os fármacos individuais incluídos na legislação Suíça, e previstos na revisão da Diretiva da União Europeia, demonstram que nestas condições o limite mínimo de 80% de remoção foi atingido para todos os fármacos detectados neste efluente, incluindo carbamazepina, diclofenac, venlafaxina, citalopram e claritromicina. Estes resultados demonstram o potencial desta tecnologia como tratamento terciário para remoção de poluentes emergentes. Os resultados disponíveis na literatura são dificilmente comparáveis, devido ao facto de existirem diferentes configurações de reatores, e a maioria ter sido realizado a escala muito reduzida (mililitros) e com soluções sintéticas.

Tabela 2: Resultados da remoção de fármacos nos testes piloto com PNT.

Teste	#1	#2	#3
Potência p/ plasma(W)	30		40
Caudal ar (L/h)	50	20	
Energia (kWh/m ³)	2,7	2,0	2,0
Eficiência de remoção	ER (%)	ER (%)	ER (%)
FÁRMACO:			
Atorvastatina	100	100	100
Carbamazepina	58,5	79,4	88,2
Claritromicina	100,0	100,0	100,0
Diclofenac	91,7	96,5	97,7
Venlafaxina	71,3	79,4	85,5
Citalopram	100,0	100,0	100,0
Trimetropim	42,6	81,1	86,6
Ofloxacina	100,0	100,0	100,0
TOTAL (27 fármacos)	79	83	85

TERCEIRA ETAPA: ESTUDO COMPARATIVO

Após a conclusão da segunda etapa, foi conduzida uma avaliação comparativa da eficiência de tratamento de fármacos e de custos operacionais para a tecnologia PNT desenvolvida e outras as tecnologias de tratamento terciário alternativas. Este estudo foi conduzido na mesma ETE, e as outras tecnologias testadas para tratamento de fármacos no efluente secundário, à escala piloto ou industrial, foram as seguintes: filtros de areia com desinfecção por ultravioleta (FA+Cg+UV), ultrafiltração (UF), ultrafiltração com nanofiltração (UF+NF), ultrafiltração e osmose inversa e Ozono (UF+OI; UF+OI+OZ), e filtros de areia com ozono (FA+OZ). Esta análise comparativa avaliou a eficiência de remoção de fármacos e custos operacionais englobando energia, reagentes e consumíveis.

TERCEIRA ETAPA: RESULTADOS

Os resultados comparativos da eficiência global de remoção dos fármacos presentes no efluente secundário são apresentados na Figura 2. Os resultados mostram que a combinação UF com outras tecnologias de membranas, ozono e o PNT permitem obter eficiências de remoção superiores a 80%, nas condições testadas. A UF não é suficiente para atingir uma remoção significativa dos fármacos, e o tratamento terciário instalado na ETAR não tem qualquer impacto na remoção destes micropoluentes. O PNT situa-se no grupo das tecnologias mais eficientes, com remoção global acima de 80%.

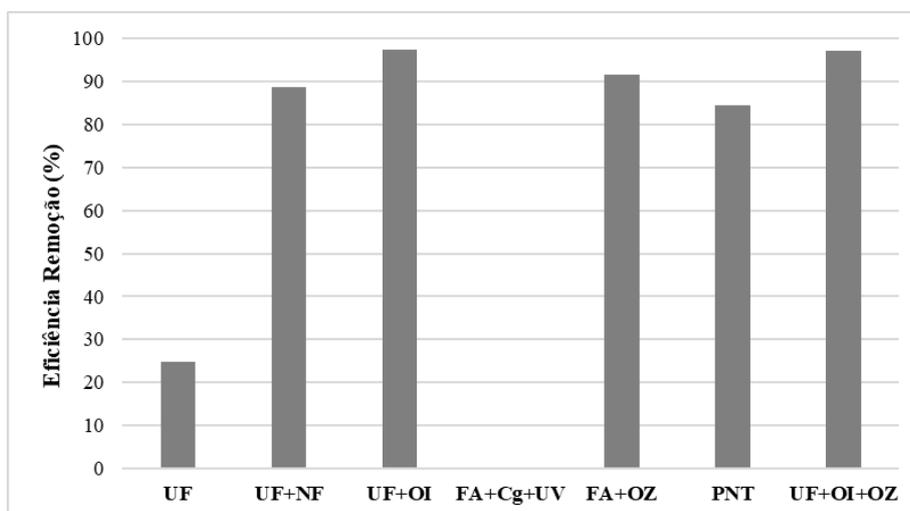


Figura 2: Eficiência de remoção do total de fármacos presentes no efluente secundário pelas várias tecnologias testadas.

Os resultados da análise dos custos operacionais (OPEX) associados à operação das unidades de tratamento são apresentados na Figura 3. No global dos custos, verifica-se que a configuração UF+OI+OZ é a que tem maior custo, com um consumo considerável de energia, seguindo-se a combinação FA+OZ. O PNT tem o terceiro maior consumo energético, contudo, não apresenta consumo de reagentes, nem consumíveis nesta fase, o que são vantagens de assinalar face a outras configurações testadas. Nas condições testadas, o custo operacional do PNT foi de 1,43 R\$/m³ de efluente. As tecnologias de membranas apresentam o maior consumo de reagentes e consumíveis. Os custos operacionais associados aos filtros de areia e UV são mais reduzidos devido à escala mais elevada (tratamento de 100 m³/h), no entanto este tratamento não é eficaz na remoção de fármacos. Verifica-se nesta avaliação que para a remoção mínima de 80%, o PNT é uma tecnologia competitiva com outras que apresentam custos operacionais superiores, podendo ser assim uma opção tecnológica eficaz para tratamento terciário de fármacos.

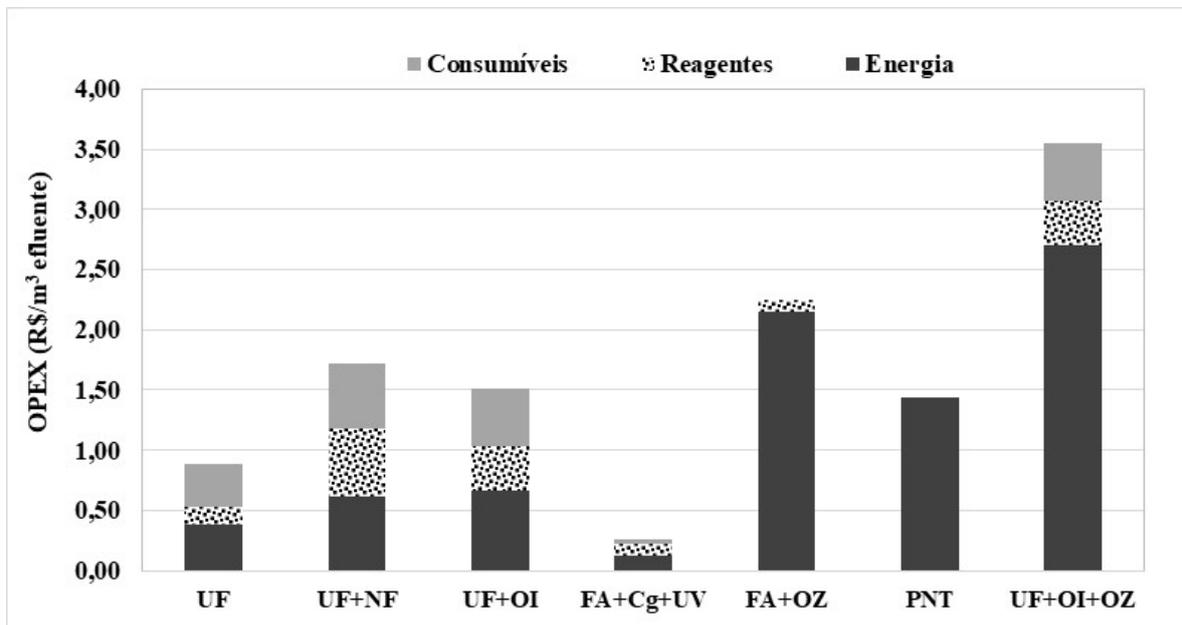


Figura 3: Custos operacionais para as tecnologias testadas.

CONCLUSÕES

Nesta investigação, conduzida numa ETE, identificaram-se as condições de operação ideais para a aplicação de um reator de Plasma Não-Térmico (PNT), concebido para tratamento terciário de fármacos presentes no efluente secundário descarregado. Esta aplicação permitiu atingir 85% de remoção de fármacos do efluente, incluindo dos fármacos mais persistentes em ETE cumprindo os requisitos legais que serão incluídos na legislação europeia. O estudo comparativo de custos operacionais, demonstra que esta tecnologia pode ser competitiva com outras convencionais atualmente usadas para tratamento terciário.

Conclui-se assim que esta tecnologia PNT, ainda emergente no campo do tratamento de águas residuais, tem grande potencial como tecnologia de tratamento terciário. Os estudos publicados com aplicação desta tecnologia de PNT à escala piloto, e com efluentes reais, são praticamente inexistentes, e este trabalho é um contributo relevante para incrementar este conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto FARMASENSE (NORTE-01-0247-FEDER-039957) financiado pelo NORTE 2020 e FEDER, ao abrigo do Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico do Portugal 2020. Os autores agradecem o apoio da Simdouro para a realização dos ensaios piloto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Santos, L. H., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 45-95.
2. Hughes, S. R., Kay, P., & Brown, L. E. (2013). Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental Science & Technology*, 47(2), 661-677.
3. Suíça, 2021. Water protection ordinance - 814.201. https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/1998/2863_2863_2863/en
4. EC (2022) Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment (recast). European Commission. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:fc078ec8-55f7-11ed-92ed-01aa75ed71a1.0001.02/DOC_1&format=PDF, last accessed 2023/01/26.
5. Silva, R., Silva P. D. S., & Silva V. (2012). Avaliação da qualidade do efluente gerado pelas ETE do Estado de Pernambuco em relação aos contaminantes emergentes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2012.
6. Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almcija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., Osorio, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 187-204 (2010).
7. Hijosa-Valsero, M., Molina, R., Montràs, A., Müller, M., Bayona, J. M. Decontamination of waterborne chemical pollutants by using atmospheric pressure nonthermal plasma: a review. *Environmental Technology Reviews*, 3(1), 71-91 (2014).
8. Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue, Q. (2014). Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*, 236, 348-368.
9. Back, J. O., Obholzer, T., Winkler, K., Jabornig, S., Rupprich, M. Combining ultrafiltration and non-thermal plasma for low energy degradation of pharmaceuticals from conventionally treated wastewater. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 7377-7385 (2018).
10. Baptista, I., Paíga P., Carviçais I., Nunes A., Marinheiro L., Correia M., Delerue-Matos C., Löblich S., Jorge R. (2022). Aplicação de Plasma não-térmico no tratamento de fármacos em águas residuais. In Livro de resumos do 20º Encontro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENaSB) 2022, Cascais, Portugal.
11. Paíga P., Correia M., Fernandes M. J., Silva A., Carvalho M., Vieira J., Sandra J., Gabriel Silva J., Freire C., Delerue-Matos C. (2019). Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. *Science of the Total Environment*, 648, 582-600.
12. Magureanu M., Mandache N. B., Parvulescu V. I. (2015). Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 81, 124-136.
13. Iervolino G., Vaiano V., Palma V. (2019). Enhanced removal of water pollutants by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Separation and Purification Technology*, 215, 155-162.