

II-152 - ESTUDO DO DESEMPENHO DE UM BIORREATOR COM MEMBRANAS ANAERÓBIO OSMÓTICO ACOPLADO À DESTILAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS COM FOCO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E MICROPOLUENTES

Míriam Cristina Santos Amaral ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (UFMG).

Bárbara Caroline Ricci

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente (UFMG). Professora assistente do Departamento de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG).

Beatriz Paulinelli Ferreira

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG).

Flávia Cristina Rodrigues Costa

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG). Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG).

Fernanda Costa Lisboa

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG).

Endereço⁽¹⁾: Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil – Tel: (31) 3409-5000 - email: miriam@desa.ufmg.br

RESUMO

A qualidade da água, recurso essencial à vida, vem sendo comprometida pelas atividades antropogênicas que resultam em sua contaminação. O lançamento de matéria orgânica em corpos d'água traz diversas consequências negativas para a vida aquática devido ao consumo de oxigênio dissolvido pelos microrganismos responsáveis pela biodegradação da matéria. Além disso, micropoluentes de difícil remoção e/ou degradação, bem como seus produtos metabólicos, estão cada vez mais presentes nos esgotos domésticos, devido ao aumento de consumo de fármacos e hormônios pela população. Dado o cenário, o presente trabalho estudou o desempenho de um biorreator anaeróbico de membrana osmótica (BRMO) acoplado à destilação assistida por membranas (DM) no tratamento de esgoto doméstico, em termos de remoção de matéria orgânica e de fármacos selecionados. Ao longo do período de operação, observou-se a igualdade dos fluxos de permeado nos processos de osmose direta (OD) e DM, bem a estabilidade dos mesmos, na medida em que foram reduzidos até atingir um fluxo médio de 0,89 LMH. A elevada rejeição da membrana de OD ocasionou o acúmulo de sal no meio reacional do biorreator, de forma que, no final do período de operação, a sua condutividade se estabilizou em torno de 62,2 mS/cm. A condutividade do destilado se manteve menor que 0,7 mS/cm durante a operação. Ademais, foi obtida uma remoção de 99,8% de COT, resultando em uma concentração de matéria orgânica em conformidade com os padrões de lançamento indicados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Em relação aos fármacos selecionados, apenas detectou-se a loratadina e a prednisona, as quais foram removidas com uma eficiência de 92,3 e 85,1%, respectivamente. Portanto, foi possível verificar a eficiência do acoplamento dos processos de membranas de OD e DM em um reator biológico anaeróbico para tratamento de efluente doméstico em termos de remoção de matéria orgânica e micropoluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Biorreator Anaeróbico Osmótico, Destilação por Membranas, Osmose Direta, Micropoluentes Orgânicos.

INTRODUÇÃO

A água consiste em um recurso essencial à vida. Entretanto, a qualidade desse recurso vem sendo comprometida pelas atividades antropogênicas, que resultam na contaminação dos corpos de água com uma gama de poluentes danosos à saúde humana. Dentre esses, pode-se destacar os micropoluentes orgânicos, substâncias que não são eliminadas nos tratamentos de águas convencionais e que são introduzidas no meio

ambiente por meio das atividades humanas. Uma importante classe de micropoluentes orgânicos são os fármacos, que devido a não seletividade do tratamento convencional, não são removidos dos efluentes tratados. Além disso, a exposição de seres vivos aos mesmos pode ter consequências como alterações fisiológicas e bioquímicas em organismos terrestres e aquáticos, bem como alterações nos ciclos biogeoquímicos (PETROVIC; PEREZ; BARCELO, 2013).

Dentre as técnicas que apresentam elevados percentuais de remoção de micropoluentes orgânicos e que, portanto, podem ser conjugadas em sistemas de tratamento avançado de efluentes, destacam-se os biorreatores com membranas osmóticas (WANG; CHANG; TANG, 2016).

Os biorreatores com membrana osmótica (BRMO) baseiam-se na integração dos reatores biológicos, anaeróbios ou aeróbios, com membranas de osmose direta (OD) altamente seletivas. Essas membranas permitem, por meio da diferença de pressão osmótica entre seus dois lados, a transferência da água do meio reacional até a solução osmótica (SO) de maneira espontânea. Desta forma, o BRMO apresenta diversas vantagens em relação ao BRM convencionais, como o baixo consumo de energia, baixo potencial de incrustação e elevada eficiência na remoção de diversos contaminantes, dentre eles os micropoluentes, resultando em uma água de alta qualidade. Os BRMO têm capacidade de remover micropoluentes em razão da biodegradabilidade combinada com a rejeição da membrana de OD. Essa acontece majoritariamente por adsorção nas membranas, exclusão eletrostática e seletividade de tamanho (ACHILLI et al., 2009; WANG, CHANG, TANG, 2016).

Devido à diluição da SO ao longo da operação, há a necessidade de reconcentração da mesma, para sua reutilização e para recuperação da água tratada. Como alternativa à recuperação da SO, apresenta-se a tecnologia de destilação por membranas (DM) (ACHILLI et al., 2009; WANG, CHANG, TANG, 2016).

A destilação por membranas (DM) consiste em um processo de transferência de massa cuja força-motriz para o transporte é dada pela diferença de pressão parcial de vapor originada pelo gradiente de temperatura através de uma membrana microporosa hidrofóbica. A membrana atua como uma barreira entre a solução aquecida (lado da alimentação) e a câmara fria (lado do permeado). Dessa maneira, a DM consiste em uma nova barreira para os poluentes não interceptados na membrana de OD, uma vez que apresenta uma elevada rejeição a íons, macromoléculas, colóides células e componentes não-voláteis. Quando comparada aos processos convencionais de separação por membranas, a DM é uma tecnologia promissora, uma vez que requer custo mínimo de capital, já que não é um processo orientado a pressão. Além disso, seu desempenho é pouco afetado pela salinidade da alimentação, quando comparada a outras tecnologias de membrana. Ressalta-se ainda que esse processo requer um baixo suprimento de calor, o qual pode ser fornecido por calor residual industrial ou energia solar, o que reduz os custos de operação e aumenta a sustentabilidade do processo (ALKHUDHIRI, DARWISH, HILAL, 2012; DRIOLI, ALI, MACEDONIO, 2015; SHAHZAD et al., 2017; LAWSON, LLOYD, 1997).

Desta forma, objetivou-se nessa pesquisa o monitoramento de um BRMO anaeróbio com acoplamento de um módulo de membranas de OD-DM submerso e a averiguação da eficiência do processo global na remoção de matéria orgânica e fármacos presentes em matrizes de esgotos domésticos reais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O biorreator utilizado consiste em uma adaptação de uma unidade em escala de bancada disponível no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. A unidade adaptada é composta por um tanque de armazenamento da alimentação (30 L), um tanque biológico (6 L), um tanque de armazenamento de solução osmótica (8 L) e um tanque de armazenamento de destilado (8 L). O sistema também possui uma bomba dosadora para transferência da alimentação para o tanque biológico e dois sensores de nível no mesmo (Figura 1). A unidade ainda apresenta um painel elétrico conectado a um computador para controle geral.

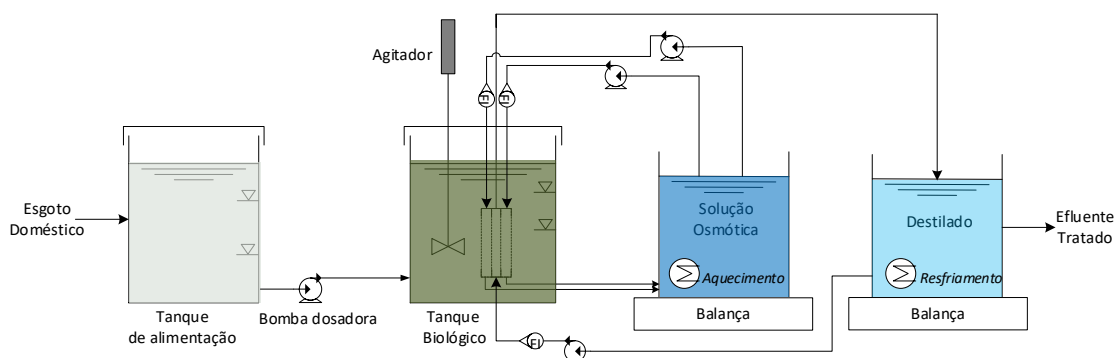


Figura 1: Diagrama esquemático do BRMO-DM.

O tanque biológico foi adaptado para operar de modo anaeróbio, além disso, foi incorporado um sistema de agitação, de forma a manter a biomassa em suspensão. Os reservatórios da solução osmótica e de destilado foram colocados sobre balanças digitais conectadas a um computador de forma a registrar as variações de suas massas ao longo da operação.

A membrana de osmose direta utilizada apresenta configuração plana, confeccionada em triacetato de celulose (CTA). Essa membrana foi fornecida pela empresa *Hydration Technology Inovations* (HTI). A membrana utilizada na destilação é confeccionada em politetrafluoretileno, fornecida pela empresa Sterlietech. O módulo de membranas de OD e DM acoplado ao biorreator tem as seguintes características: apresenta-se submerso no tanque biológico, possui configuração tipo placa-quadro; as membranas de OD se encontram acopladas nas duas faces externas do módulo; as membranas de DM se encontram acopladas nas duas faces internas do módulo; cada membrana possui área aproximada de 156 cm².

O reator foi inoculado com lodo de reatores UASB, utilizando uma concentração inicial de sólidos totais de 10 g/L. A alimentação do reator consistiu em esgoto doméstico após tratamento preliminar, sendo esse fortificado com os fármacos na concentração de 2 µg/L. O lodo e o esgoto foram coletados na Estação de Tratamento de Esgotos do Ribeirão da Onça, ETE-Onça, situada na região metropolitana de Belo Horizonte, Minas Gerais. Os fármacos avaliados foram: α -etinil estradiol, betametasona, cetoprofeno, fenofibrato, fluconazol, loratadina e prednisona.

No tanque de SO, a temperatura foi mantida por meio de um sistema de aquecimento acoplado ao mesmo. Como SO, empregou-se uma solução de NaCl 2 mol/L. Para o tanque de destilado, a temperatura foi mantida por meio da inserção de uma serpentina em seu interior, na qual água de resfriamento proveniente de um *Chiller* foi recirculada.

As amostras de alimentação, de destilado, de solução osmótica e do meio reacional foram caracterizadas em relação a concentração de carbono orgânico total (COT), utilizando o Analisador de TOC Shimadzu TOC-V_{CNP}.

Para identificação e quantificação dos fármacos selecionados foi utilizado o cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC *Shimadzu* modelo *Prominence* DGU/20A3), acoplado ao espectrômetro de massas micrOTOF-QII (*Bruker*). Para a extração em fase sólida (SPE), foram utilizados cartuchos C18/18% (500 mg/6 mL – *Applied Separations*). Esses foram condicionados sequencialmente com 5 mL de metanol e 5 mL de água. Em seguida, 1L de amostra, previamente filtrada (filtro qualitativo faixa branca - *Quanty JP 40*), foi percolada através do cartucho, para a concentração dos analitos, utilizando uma vazão de 5 mL.min⁻¹. Após passagem total da amostra pelo cartucho, a bomba de vácuo permaneceu em funcionamento por aproximadamente 20 minutos para retirada total da umidade. A eluição foi realizada percolando duas vezes 4 mL metanol pelo cartucho. Anteriormente a injeção no HPLC, os extratos foram filtrados utilizando filtro seringa de PTFE com poro de 0.45 µm fornecido pela *Jet Biofil*. Os extratos finais foram refrigerados à -18°C até a realização da etapa de identificação/quantificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação ao monitoramento da temperatura, percebeu-se, durante os primeiros dias de operação, um aumento da mesma no tanque de SO e no reator até uma relativa estabilização a partir do dia 3. Esse aumento inicial foi decorrente do aquecimento gradual da SO (por meio do trocador de calor) que, por sua vez, ao ser circulada no interior módulo submerso no reator, trocou calor com o meio reacional, até a estabilização de sua temperatura. Os valores médios de temperatura para destilado, SO e reator encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Média e desvios-padrão das temperaturas dos tanques durante o período de operação.

Tanque	Destilado	SO	Lodo
Temperatura (°C)	20,4 ± 0,2	46,3 ± 2,1	37,4 ± 2,2

A partir do registro diário de massas dos tanques de destilado e de SO, foram calculados os fluxos de permeado nos processos de OD e de DM, apresentados na Figura 1. Já os resultados do monitoramento da condutividade dos tanques de destilado, SO e do reator, encontram-se apresentados na Figura 2.

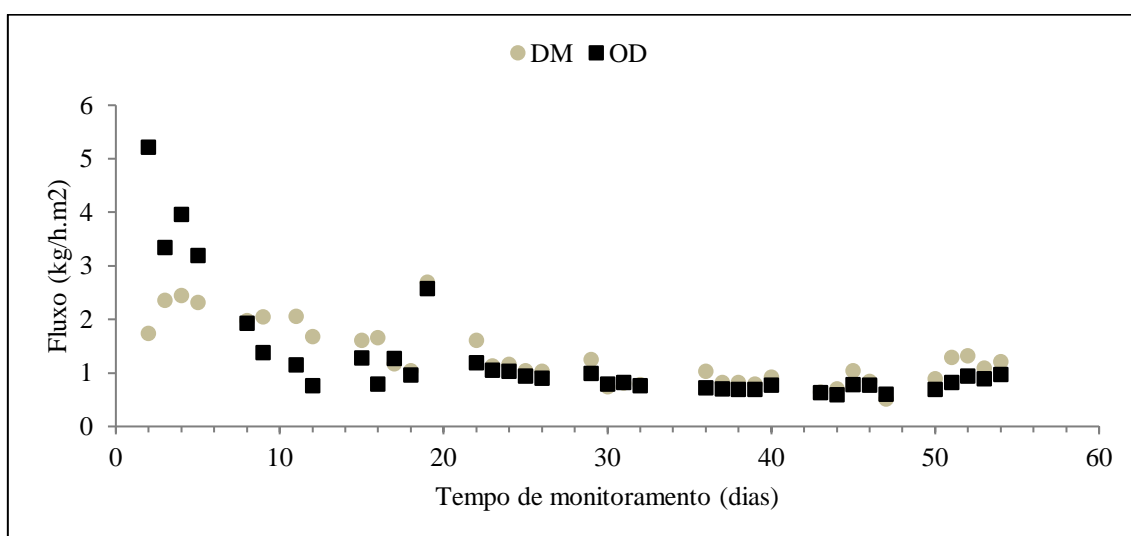


Figura 1: Fluxo de permeado da OD e na DM.

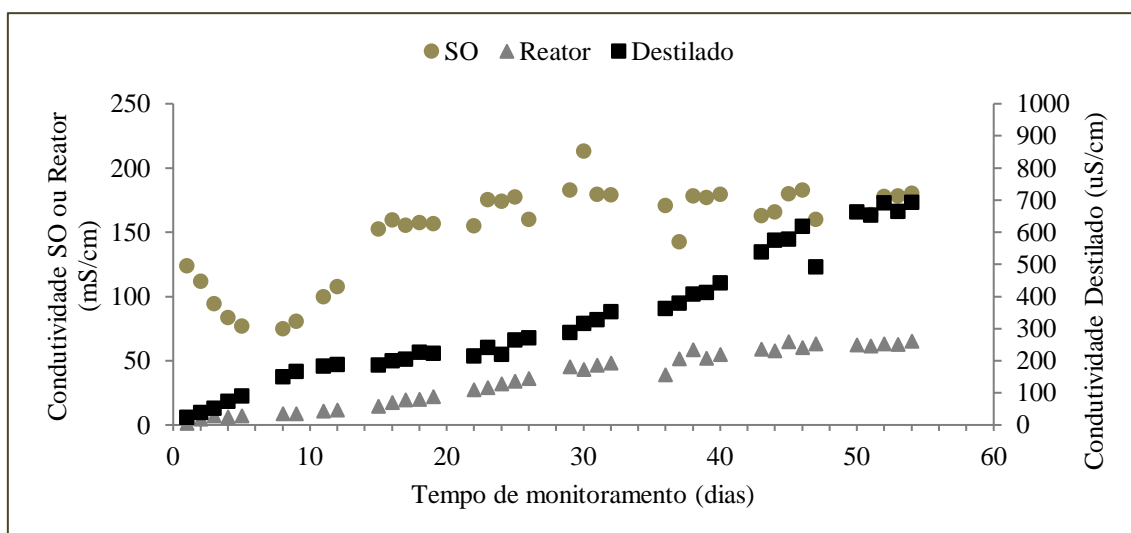


Figura 2: Condutividade do meio reacional, da SO e do destilado.

Em relação aos fluxos de permeado (Figura 1), até o 5º dia de monitoramento, observou-se que o fluxo da OD foi superior ao da DM. Isso pode ser explicado pelo elevado volume inicial de SO no início da operação (8 L), gerando um maior gradiente de pressão osmótica, uma vez que a passagem de água do reator para a SO não promovia uma diluição expressiva desta. Entretanto, ao longo do monitoramento, a superioridade do fluxo da

OD provocou uma significativa redução da concentração da solução osmótica, evidenciada pela diminuição de sua condutividade, reduzindo a força motriz para permeação e, portanto, o fluxo de permeado (Figura 2). Em relação a DM, inicialmente observou-se um pequeno aumento do fluxo, em decorrência do processo de estabilização de sua temperatura e, portanto, da força motriz para a permeação.

Ao longo do monitoramento, notou-se a redução dos fluxos de permeado tanto da OD quanto da DM. Em relação a OD, essa redução pôde ser atribuída ao surgimento de incrustações nas faces da membrana em contato com o meio reacional, bem como em função do aumento da salinidade no reator (Figura 2). A formação de incrustação aumenta a resistência à filtração, reduz o coeficiente de transferência de massa e eleva a polarização externa, o que resulta na redução do fluxo (WANG, CHANG, TANG, 2016). Já o aumento da salinidade, evidenciado pelo aumento da condutividade, ocorreu devido à elevada rejeição de íons da membrana de OD e ao fluxo inverso de sais da SO em direção ao meio reacional, promovendo a redução da força motriz para a permeação. Em relação a DM, observou-se uma redução menos pronunciada do fluxo em relação ao tempo de monitoramento quando comparada a OD. A menor redução está relacionada ao menor potencial de incrustação da SO quando comparada ao líquido reacional do reator.

Adicionalmente, observou-se que à medida que o fluxo de permeado na membrana de DM tornou-se superior ao OD, houve uma elevação da condutividade da SO até o momento em que os fluxos da OD e da DM se tornaram próximos. Nesse momento, a SO é diluída pela OD a uma taxa próxima a que é concentrada pela DM, tendendo assim ao equilíbrio de fluxos em torno de 0,89 LMH. Assim, as oscilações da condutividade da SO foram significativamente reduzidas.

Quanto ao destilado, verificou-se o aumento gradual da condutividade durante o período de operação, provavelmente devido ao molhamento de seus poros, o que leva à perda gradual da característica hidrofóbica da membrana de DM. Assim, houve menor retenção dos íons.

No que concerne à matéria orgânica, a alimentação possuía uma concentração COT de 28,52 mg/L. Verificou-se um acúmulo no reator biológico ao longo do período de operação, o que era esperado devido à elevada rejeição da membrana de OD, atingindo uma concentração de COT de 73,45 mg/L no meio reacional no final da operação. Na SO, observou-se uma concentração de COT de 21,96 mg/L e no destilado de 0,46 mg/L. Desta forma, calculou-se a remoção de matéria orgânica pelo processo de OD e de DM, que foram respectivamente de 70,10% (remoção aparente) e de 97,90%. A remoção global do processo foi de 99,8%, comprovando a eficácia do processo de múltiplas barreiras.

Os valores encontrados para as análises de matéria orgânica estão em concordância com os resultados reportados na literatura para processos que utilizaram a tecnologia de BRMO para o tratamento de esgoto. Wang et al. (2014), por exemplo, estudaram o desempenho de um BRMO de módulo submerso com objetivo de verificar a influência do tempo de retenção de lodo no processo, sendo avaliada a operação com os tempos de 10 e 15 dias. Para ambos os tempos, constatou-se uma remoção de matéria orgânica em termos de COT acima de 90% em relação a alimentação.

Em relação à remoção de fármacos, os micropoluentes betametasona, cetoprofeno, etinilestradiol, fenofibrato e fluconazol não foram detectados no destilado. Já para a SO, não se detectou o etinilestradiol e o fenofibrato. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2 e mostram que o acoplamento OD-DM consiste em um grande avanço no que tange aos esforços para a remoção de poluentes emergentes.

Tabela 2: Desempenho do reator em relação a remoção de fármacos e os limites de quantificação (LQ) para cada um dos fármacos avaliados.

Fármaco	Remoção (%)	LQ (ug/L)
Betametasona	>90,0	0,16
Cetoprofeno	>97,5	0,04
Etinilestradiol	>77,5	0,36
Fenofibrato	>92,5	0,12
Fluconazol	>93,7	0,10
Loratadina	92,3	0,08
Prednisona	85,1	0,12

Alturki et al. (2012) alcançaram 80% de remoção de 25 micropoluentes que apresentaram massa molecular acima de 266 g mol^{-1} em BRMO. Holloway et al. (2014), utilizando BRMO em paralelo com UF, verificaram concentrações inferiores aos limites de detecção do método para 15 micropoluentes orgânicos de esgoto. Dessa forma, tem-se coerência entre as eficiências de remoção reportadas na literatura e as obtidas no presente estudo, visto que, já na SO, constatou-se concentração de fármacos inferior ao limite de detecção.

CONCLUSÕES

Em relação ao monitoramento do BRMO analisado, o fluxo de OD iniciou-se superior ao da DM, sendo reduzido conforme o aparecimento de incrustações nas paredes das membranas de OD. Notou-se aumento da condutividade do reator devido ao aumento de salinidade. A condutividade da SO, por sua vez, aumentou até a aproximação de fluxos de OD e DM, equilibrando-se em seguida. Para o destilado, verificou-se o aumento gradual de condutividade devido ao molhamento da membrana de DM.

Os dados obtidos nas análises de COT revelam um acúmulo de matéria orgânica no reator durante o processo de operação. Obtiveram-se resultados de maior eficiência de remoção de COT para a MD, resultando em uma remoção global de 93%.

Encontrou-se, quanto à remoção de fármacos, concentrações abaixo do nível de detecção do método para os micropoluentes betametasona, cetoprofeno, etinilestradiol, fenofibrato e fluconazol. Os fármacos loratadina e prednisona apresentaram remoções globais elevadas em torno de, respectivamente, 92,3% e 85,1%.

Os desafios decorrentes do processo envolvem a reversão do molhamento da membrana de DM e redução das incrustações da membrana de OD. No entanto, pôde-se concluir que o BRMO em estudo elevadas eficiências de remoção global de COT e dos fármacos estudados. Essas perspectivas permitem a aplicabilidade do processo na redução de impactos ambientais gerados pela presença de matéria orgânica e de micropoluentes em efluentes domésticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHILLI, A. et al. The forward osmosis membrane bioreactor: a low fouling alternative to MBR processes. *Desalination*, v. 239, n. 1-3, p. 10-21, 2009.
2. ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: a comprehensive review. *Desalination*, v. 287, p. 2-18, 2012.
3. ALTURKI, Abdulhakeem; MCDONALD, James; KHAN, Stuart J.; HAI, Faisal I.; PRICE, William E.; NGHIEMA, Long D. Performance of a novel osmotic membrane bioreactor (OMBR) system: Flux stability and removal of trace organics. *Bioresource Technology*, Wollongong, v. 113, p.201-206, jun. 2012.
4. HOLLOWAY, R.W., WAIT, A.S., FERNANDES da SILVA, A., HERRON, J., SCHUTTER, M.D., LAMPI, K., et al., 2014. Long-term pilot scale investigation of novel hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactors. *Desalination*. 2014.
5. PETROVIC, M.; PEREZ, S.; BARCELO, D. Analysis, removal, effects and risk of pharmaceuticals in the water cycle: occurrence and transformation in the environment. Newnes, 2013.
6. DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: recent developments and perspectives. *Desalination*, v. 356, p. 56-84, 2015.
7. LAWSON, K. W.; LLOYD, D.R. Membrane distillation. *Journal of membrane Science*, v. 124, n. 1, p. 1-25, 1997.
8. SHAHZAD, M. A.; KHAN, S. J.; SIDDIQUE, M. S. Draw solution recovery using direct contact membrane distillation (DCMD) from osmotic membrane bioreactor (Os-MBR). *Journal of Water Process Engineering*, 2017.
9. WANG, Xinhua; CHEN, Yao; YUAN, Bo; LI, Xiufen; REN, Yueping. Impacts of Sludge Retention Time on Sludge Characteristics and Membrane Fouling in a Submerged Osmotic Membrane Bioreactor. *Wuxi: Bioresource Technology*, Elsevier, 2014. v. 161. p. 340-347.
10. WANG, X.; CHANG, V.; TANG, C. Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: Advances, challenges, and prospects for the future. *Journal of membrane science*, v. 504, p. 113-132, 2016.