

**EFEITO DO PROCESSO MECÂNICO DE LIMPEZA DE BIORREATORES COM
MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO**

Área de conhecimento: Engenharia Sanitária e Ambiental

Resumo

Este projeto de pesquisa tem por objetivo investigar o uso de material suporte no tratamento de lixiviado de aterro, utilizando biorreatores com membranas (MBR) integrado com célula combustível microbiana (CCM), na limpeza mecânica das membranas e no desenvolvimento de biofilme como estratégias para melhorar a remoção de micropoluentes orgânicos, reduzir a formação de depósito (fouling) e mitigar a inibição da nitrificação. Para isto, serão utilizados dois MBRs em paralelo, alimentados com lixiviado do aterro sanitário de Santo André/SP, um deles será a unidade controle, e o outro será o sistema integrado com a CCM, com dois compartimentos e com diferentes condições e tipo de biomassa. Serão caracterizados os processos de conversão e remoção de poluentes convencionais e emergentes. A formação de depósito nas membranas será avaliada em função das resistências a filtração. O projeto faz parte de um projeto maior, aprovado este ano pela chamada Universal CNPq/MCTI/FNDCT 18/2021. O grupo de pesquisa já investigou o tratamento de LA utilizando MBR acoplado com CCM e, este projeto, será uma continuação dos avanços científicos obtidos, em que será avaliado a influência do material suporte na eficiência do processo. O aluno deste projeto já desenvolveu um projeto de IC/PDPD bem sucedido. Espera-se com este projeto contribuir com a formação profissional do aluno de graduação e responder as perguntas científicas referentes ao uso de material granular na limpeza mecânica de membranas no processo híbrido MBR e CCM, possibilitando o prosseguimento desta pesquisa.

INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos em aterros sanitários leva à formação de lixiviado de aterro (LA), efluente resultante da umidade natural dos resíduos, das reações bioquímicas, químicas e físicas decorrentes da degradação do material depositado e da percolação da água da chuva nos aterros, gerado durante a operação e por determinado tempo após o encerramento da disposição (Ahmed; Lan (2012)). Sua composição, tão variável quanto a natureza dos resíduos, a forma de disposição, manejo e idade do aterro, depende ainda de fatores climáticos, sobretudo temperatura e índice pluviométrico. Apesar da composição variável e heterogênea, é possível prever que os LA contenham: (i) alta concentração de material orgânico dissolvido, a exemplo dos ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos refratários, como substâncias húmicas e fúlvicas; (ii) macrocomponentes inorgânicos, tais como nitrogênio amoniacal, sódio, potássio, cloreto, cálcio, magnésio, ferro, manganês, sulfato e bicarbonato; (iii) metais pesados, como cádmio, níquel, cromo, chumbo, cobre e zinco; e (iv) compostos orgânicos xenobióticos, como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e pesticidas (Costa et al. (2019)).

A utilização de Biorreatores com Membranas (MBR), que são sistemas de tratamento avançado de efluentes que combinam, em geral, a tecnologia de lodos ativados com processo de separação por membranas, geralmente Microfiltração (MF) e Ultrafiltração (UF), já é realidade em diversos países (Sipma et al. (2010)). A análise da literatura científica permite verificar que (i) a tecnologia de MBR é bastante flexível, inclusive para tratamento de lixiviado de aterro sanitário e (ii) o desempenho de MBR utilizados para este fim são bastante estáveis, mesmo com variações de quantidade e qualidade do afluente. Além disso, também podem ser observadas altas eficiências de remoção de matéria orgânica, através de redução de DBO5 e, principalmente em casos de lixiviados mais jovens, de DQO também, geralmente acima de 90%. Já em lixiviados mais antigos, as eficiências de remoção costumam ser mais baixas (43 – 81%), resultado da maior concentração de matéria orgânica de difícil degradação nesse tipo de efluente (Hashisho et al. (2016)).

No entanto, esta tecnologia ainda possui limitações, incluindo a i) passagem de substâncias de menor peso molecular pelas membranas, tais como substâncias fúlvicas e micropoluentes (i.e. orgânicos xenobióticos, hidrocarbonetos aromáticos, fármacos e pesticidas), que apesar de não contribuírem significativamente para as altas concentrações de DQO, são capazes de causar impactos negativos no ambiente mesmo em baixas concentrações, reforçando a urgência de sua remoção; a ii) intensificação do depósito das membranas (*fouling*), principalmente decorrente da deposição de sólidos suspensos, compostos coloidais hidrofóbicos presentes em grande quantidade no lixiviado e produtos microbianos solúveis (SMP), que aceleram a formação da camada de depósito externo na superfície das membranas e elevam os custos de operação; iii) inibição das

bactérias nitrificantes (BOA e BON), devido a elevada concentração de nitrogênio amoniacal ($> 1.000 \text{ mg L}^{-1}$), comprometendo o processo de nitrificação e reduzindo drasticamente a eficiência do sistema (Hashisho et al. (2016)).

Integrando uma célula combustível microbiana (CCM) ao MBR, forma-se um biorreator de membrana eletroquímica, que permite geração de eletricidade com o tratamento, além da remoção de nutrientes (orgânicos e inorgânicos). Isso ocorre pela separação dos processos de oxidação e redução na degradação de compostos orgânicos pelos microrganismos. Em condições anaeróbias, os microrganismos oxidam a matéria orgânica reduzida utilizando um eletrodo (o ânodo) como aceptor, produzindo prótons. Os elétrons passam por um fio externo até o compartimento aeróbio, para outro eletrodo (cátodo), onde ocorre a redução de aceptor final de elétrons, como o oxigênio, nitrato ou metais. Uma membrana entre as duas câmaras permite a passagem dos prótons para equilíbrio químico de massas. A diferença de potencial redox entre cátodo e ânodo gera eletricidade.

Uma forma de aumentar a eficiência dos MBR surgiu recentemente com a adoção de processos mecânicos de limpeza (PML). A adição de material granular para auxiliar na mitigação do depósito das membranas tem sido avaliado como uma técnica promissora devido à sua alta eficiência e menor demanda de produtos químicos. Particularmente para MBRs aeróbios, a filtração do licor misto induz a formação de uma complexa camada dinâmica na superfície da membrana, pois o regime de fluxo turbulento proporcionado pelo sistema de aeração consegue apenas reduzir a espessura dessa camada. Por outro lado, tem sido indicado que o uso de materiais para limpeza mecânica é capaz de quebrar essa camada superficial dinâmica por aumentar o cisalhamento na superfície da membrana. Como resultado, a formação da camada de torta que decorre da complexa interação durante a separação dos constituintes do licor misto e as condições hidrodinâmicas imposta, e que é responsável por mais de 80% da resistência à filtração em MBRs, pode ser drasticamente reduzida. Kurita et al. (2015) demonstraram que a adição de materiais suporte para auxiliar a limpeza mecânica em um MBRs aeróbio aplicado ao tratamento de esgoto sanitário resultou em expressivo aumento da permeabilidade das membranas com redução superior a 50% na quantidade de ar utilizado.

Contudo, para um efetivo controle do depósito, os materiais granulares utilizados precisam entrar em contato diretamente com a superfície da membrana. Desta forma, devem apresentar i) dimensões reduzidas para serem transportados entre as placas de membranas, ii) não podem ser abrasivos para não danificar a membrana e comprometer sua integridade e; iii) resistentes o suficiente para que não ocorra sua desintegração e a formação de material particulado de pequena dimensão que podem aderir na superfície e nos poros das membranas, contribuindo para o depósito irreversível. Por exemplo, vários estudos têm demonstrado que, apesar do uso de carvão ativado granular em MBRs favorecer os processos de adsorção e contribuir com limpeza física das

membranas no curto prazo, o uso prolongado deste material danifica as membranas e leva a formação de resíduos de pequena dimensão, resultado do atrito entre os grânulos de carvão ativado. Também, tem sido reportado que o uso excessivo de material pode ter um efeito negativo no MBR e reduzir os benefícios do PML. Os grânulos são responsáveis por quebrar os flocos microbianos, possivelmente devido à força de cisalhamento excessiva gerada pelo material de limpeza ao redor dos flocos, podendo aumentar a quantidade de produtos microbianos solúveis e acelerar a formação de depósito. Desta forma, otimizar a relação de enchimento do reator com o material de limpeza é um fator importante para aproveitar ao máximo o benefício do PML.

Além do potencial de mitigação de depósito e redução significativa dos gastos com aeração do MBRs, o tipo de material utilizado pode impactar positivamente os processos de conversão/remoção de poluentes. O uso destes materiais possibilita a formação de um biofilme em sua superfície tornando o MBR um sistema híbrido em relação ao tipo de biomassa (suspensa e aderida). Além disso, dependendo da quantidade de material utilizado, porosidade e área superficial, podem aumentar significativamente a remoção de nitrogênio, pois favorecem o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea, aspecto muito importante no tratamento de efluente, haja vista a carga de material nitrogenado adicionada ao processo de tratamento (Subtil et al. (2019)).

Neste contexto, o presente projeto pesquisará o efeito de material suporte no tratamento de ETE em MBR integrado com célula combustível microbiana (CCM) na limpeza mecânica das membranas e no desenvolvimento de biofilme como estratégias para melhorar a remoção de micropoluentes orgânicos, reduzir a formação de depósito (fouling) e mitigar a inibição da nitrificação.

OBJETIVOS

Este estudo tem por objetivo principal avaliar o uso de material suporte para auxiliar na limpeza mecânica das membranas e no desenvolvimento de biofilme como estratégias para melhorar a remoção de micropoluentes orgânicos, reduzir a formação de depósito (fouling) e mitigar a inibição da nitrificação, no tratamento de lixiviado de aterro utilizando um sistema híbrido, biorreatores de membranas (MBR) acoplado com célula a combustível microbiana (CCM). Vale ressaltar que o grupo de pesquisa já avaliou o tratamento de LA utilizando este sistema híbrido e este projeto de pesquisa seria um estudo adicional avaliando a influência do material suporte nos seguintes parâmetros:

1. Na remoção de poluentes convencionais e nos processos de conversão de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo;
2. Na remoção de micropoluentes orgânicos;
3. No desempenho do processo de separação por membranas.

METODOLOGIA

Unidade experimental e estrutura geral da pesquisa

Este projeto de pesquisa será desenvolvido utilizando dois MBRs operados em paralelo (Figura 1), os quais serão alimentados por gravidade com lixiviado coletado no aterro sanitário de Santo André. A unidade controle (MBR-C) e o sistema integrado com a CCM (MBR-E) serão de único estágio e de biomassa suspensa. Um sistema de monitoramento e armazenamento em tempo real de vazão, pressão transmembrana (PTM), temperatura, pH e oxigênio dissolvido será utilizado.

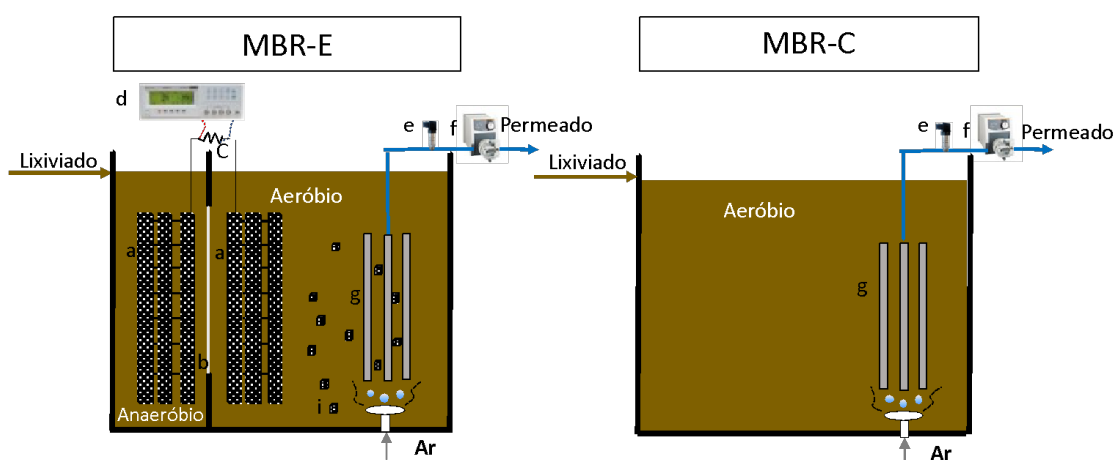


Figura 1. Representação esquemática das unidades experimentais, onde: a) feltro de carbono, b) filtro de não tecido, c) resistência, d) multímetro, e) transmissor de pressão, f) bomba peristáltica para sucção do permeado, g) membrana de placa plana e i) material suporte (fase 2).

Neste estudo, o módulo de membrana será do tipo placa-plana com membranas poliméricas de polietersulfona de ultrafiltração (UF), cuja operação ocorrerá na condição de fluxo constante. Nesta condição, a variação da (PTM) será monitorada como indicativo da taxa de depósito. O procedimento físico adotado para o controle do depósito, além da aeração das membranas, será o relaxamento. Quando a PTM atingir 0,3 bar, as membranas serão submetidas a uma limpeza química para recuperação da permeabilidade inicial, encerrando, assim, um ciclo completo de operação.

A avaliação da utilização de material suporte será investigado variando-se a quantidade de material no reator (15% (v/v), 10% (v/v) ou 5% (v/v)), o qual será uma mídia de espuma de poliuretano com tamanho de poro controlado, conforme Figura 2. Trata-se de um material flexível, inerte, não tóxico e lavável de densidade de 34 kg/m³ e porosidade de 15 PPI (poros por polegada).

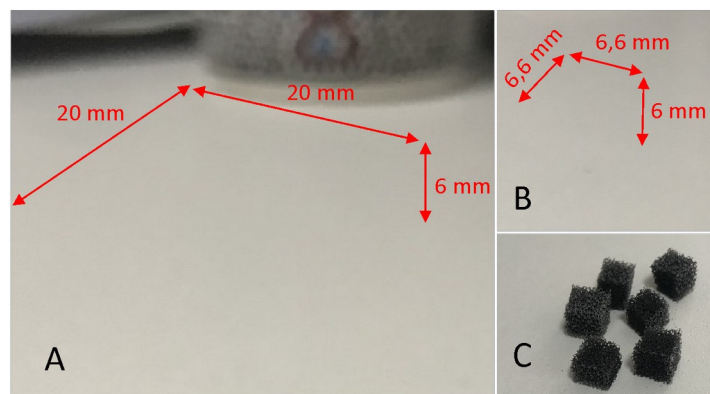


Figura 2. A) Visão geral do material suporte poroso e as dimensões do produto comercial, B) material suporte adaptado para uso na unidade MBR; C) material suporte que será utilizado na pesquisa após adaptação.

Avaliação da remoção de micropoluentes orgânicos e metais potencialmente tóxicos

A composição do lixiviado de aterro é resultante da decomposição de muitos compostos químicos orgânicos e inorgânicos, o que torna essa amostra uma matriz extremamente complexa de analisar. Neste trabalho será monitorada a presença destes no afluente, efluente e no lodo a partir da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) avaliando a presença de bandas referentes aos grupamentos químicos recalcitrantes, como os carboxílicos e fenólicos nos espectros de todas as amostras. Para os estudos de mecanismos de remoção e transformação de compostos orgânicos no sistema proposto, será feita a avaliação dos efeitos da presença de bisfenol A (BPA) e de ftalatos em amostra de lixiviado de aterro, utilizando experimentos em escala de bancada. Esses compostos foram escolhidos por estarem associados à produção de materiais plásticos, por serem desreguladores endócrinos (DEs) com efeito ecotoxicológico a diferentes organismos alvos, serem recorrentes e tipicamente abundantes em estudos sobre composição de lixiviados de aterro (Fudala-Ksiazek et al. (2018)).

Ao lado dos compostos orgânicos de caráter recalcitrante, o estudo dos metais potencialmente tóxicos no lixiviado de aterro vem sendo considerado prioritário nos programas de promoção da saúde em escala mundial (Claret et al. (2011)), pois todas as formas de vida podem ser afetadas direta ou indiretamente pela presença desses compostos. Kheradmand et al. (2010) relataram que sistemas anaeróbios possuem excelente eficiência de remoção de metais do lixiviado de aterro, com eficiências superiores a 80% para metais como Fe, Cu, Mn, Zn e Ni. Nesse cenário, será feita a avaliação do potencial de remoção de Fe, Cu, Cd, Pb, Mn, Zn e Ni do afluente no pelo sistema piloto com o objetivo de compreender se a presença e acumulação desses compostos no meio pode alterar as comunidades microbianas.

Mecanismos de formação de depósito

A análise do *fouling* será realizada utilizando duas abordagens: (i) taxa de recuperação do fluxo (RF%) (Equação 1) e taxas de resistência ao *fouling* total ($R_t(\%)$), reversível ($R_r(\%)$) e irreversível ($R_{ir}(\%)$) (Equações 2-4) (Vatanpour et al. (2011)); e (ii) modelo de resistência em série, aplicado para estimar a resistência das frações constituintes do *fouling* (Equações 5-7) (Di Bella; Di Trapani (2019 e Ragio et al. (2020)).

$$RF(\%) = \left(\frac{J_{w1}}{J_{w0}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$R_t(\%) = \left(1 - \frac{J_a}{J_{w0}} \right) \cdot 100 = R_r + R_{ir} \quad (2)$$

$$R_r(\%) = \left(\frac{J_{w1} - J_a}{J_{w0}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

$$R_{ir}(\%) = \left(\frac{J_{w0} - J_{w1}}{J_{w0}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

$$R_t = \frac{\Delta P_t}{\eta \cdot J_a} = R_m + R_c + R_a \quad (5)$$

$$R_a = \frac{\Delta P_t \cdot (J_{w0} - J_{w1})}{\eta \cdot J_{w1} \cdot J_{w0}} \quad (6)$$

$$R_c = \frac{\Delta P_t \cdot (J_{w1} - J_a)}{\eta \cdot J_a \cdot J_{w1}} \quad (7)$$

onde, J é o fluxo de permeado relacionado a uma das etapas do procedimento explicado acima ($\text{mL}/\text{m}^2 \text{ min}$), ΔP_t é a pressão transmembrana (Pa), η é a viscosidade do permeado (Pa.s), R_t é a resistência total (m^{-1}), R_m é a resistência intrínseca da membrana (m^{-1}), R_c é a resistência da camada gel (m^{-1}) e R_a é a resistência da fração adsorvida (m^{-1}).

Métodos Analíticos

Na Tabela 1 são apresentados os métodos analíticos que serão utilizados para caracterização do LA, concentrado e permeado (APHA (2005)). Todas as análises serão realizadas em triplicatas.

Tabela 1. Métodos analíticos que serão empregados no decorrer do projeto (APHA (2005)).

| Parâmetros | Unidades | Métodos |
|---------------------------|----------------------------------|--------------|
| Cor | - | |
| Turbidez | NTU | Turbidímetro |
| pH | - | pHmetro |
| DQO | mgO ₂ L ⁻¹ | 5220-D |
| DBO5 | mgO ₂ L ⁻¹ | 5210-D |
| Série nitrogenada | mgN L ⁻¹ | 4500-NO3- B |
| Fósforo total | mgP L ⁻¹ | 4500-P |
| Fósforo dissolvido | mgP L ⁻¹ | 4500-P |
| Série de sólidos | mg L ⁻¹ | 2540-D |
| Carbono orgânico total | mgC L ⁻¹ | 5310 |
| Carbono orgânico coloidal | mgC L ⁻¹ | 5310 |

VIABILIDADE DO PROJETO

A infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste projeto já está disponível nas dependências do laboratório. Além disso, este projeto faz parte de um projeto Universal/CNPq aprovado em 2022, chamada CNPq/MCTI/FNDCT 18/2021. Portanto, há recursos disponíveis para eventuais despesas relacionadas aos testes experimentais. É importante ressaltar que esta pesquisa é a continuação de pesquisas já realizadas no laboratório, financiadas pela FAPESP, CNPq e CAPES, e publicadas em periódicos de alto impacto, envolvendo pesquisadores da graduação e pós-graduação. Portanto, o presente projeto dará prosseguimento aos avanços tecnológicos adquiridos até o momento, de caráter inovador.

CRONOGRAMA

Tabela 2. Cronograma de atividades previstas

[illegible]

Referências

- AHMED, F. N.; LAN, C. Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. **Desalination**, v. 287, p. 41–54, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.012>>. .
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21st ed. Washington DC, 2005.
- DI BELLA, G.; DI TRAPANI, D. A brief review on the resistance-in-series model in membrane bioreactors (MBRs). **Membranes**, v. 9, n. 2, 2019.
- CLARET, F.; TOURNASSAT, C.; CROUZET, C.; et al. Metal speciation in landfill leachates with a focus on the influence of organic matter. **Waste Management**, v. 31, n. 9–10, p. 2036–2045, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.014>>. .
- COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. DE S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. October 2018, p. 110–116, 2019.
- FUDALA-KSIAZEK, S.; PIERPAOLI, M.; LUCZKIEWICZ, A. Efficiency of landfill leachate treatment in a MBR/UF system combined with NF, with a special focus on phthalates and bisphenol A removal. **Waste Management**, v. 78, p. 94–103, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.012>>. .
- HASHISHO, J.; EL-FADEL, M.; AL-HINDI, M.; SALAM, D.; ALAMEDDINE, I. Hollow fiber vs. flat sheet MBR for the treatment of high strength stabilized landfill leachate. **Waste Management**, v. 55, p. 249–256, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.016>>. .
- KHERADMAND, S.; KARIMI-JASHNI, A.; SARTAJ, M. Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1025–1031, 2010.
- KURITA, T.; KIMURA, K.; WATANABE, Y. Energy saving in the operation of submerged MBRs by the insertion of baffles and the introduction of granular materials. **Separation and Purification Technology**, v. 141, n. February, p. 207–213, 2015.
- RAGIO, R. A.; MIYAZAKI, L. F.; OLIVEIRA, M. A. DE; et al. Pre-coagulation assisted ultrafiltration membrane process for anaerobic effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.
- SIPMA, J.; OSUNA, B.; COLLADO, N.; et al. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 653–659, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.073>>. .
- SUBTIL, E. L.; SILVA, M. V.; LOTTO, B. A.; MORETTO, M. R. D.; MIERZWA, J. C. Pilot-scale investigation on the feasibility of simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a

continuous flow single-stage membrane bioreactor. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. July, p. 100995, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100995>>. .

VATANPOUR, V.; MADAENI, S. S.; MORADIAN, R.; ZINADINI, S.; ASTINCHAP, B. Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 284–294, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.055>>. .