

III-1229 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS RECICLADAS VIA PROCESSO OXIDATIVO NA POTENCIAL REMOÇÃO DE DQO E COR DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Amanda Fabrícia Leão Mota⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA). Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Letícia Scarlett Frade Lima⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela UFMG.

Míriam Cristina dos Santos Amaral Moravia⁽³⁾

Engenheira Química pela UFMG. Mestre e Doutora em Meio Ambiente pelo Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG. Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Eduardo Coutinho de Paula⁽⁴⁾

Engenheiro Químico pela Escola de Engenharia Mauá, São Paulo. Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais. Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professor no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6627 - Escola de Engenharia, Bloco 1 - 4º andar, Pampulha, Belo Horizonte - Minas Gerais - Brasil. CEP: 31270-010. **E-mail**: aflm2021@ufmg.br.

RESUMO

O lixiviado de aterro sanitário, devido sua composição complexa e variável, e consequentemente o risco de comprometimento da qualidade dos compartimentos ambientais quando lançado inadequadamente no ambiente, exige alternativas de tratamento potencialmente adequadas. Assim, os processos de separação por membranas surgem como uma alternativa, por sua capacidade de reter uma gama de poluentes conforme o fluxo de alimentação e a finalidade exigida. A tecnologia de nanofiltração, uma das mais aplicadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, vem se mostrando promissora, devido a sua alta capacidade de remover íons e operar com pressões inferiores à de membranas de osmose inversa (OI). Paralelamente, devido às membranas de OI apresentarem ciclo de vida limitado, sendo descartadas em aterros ou incineradas, a reciclagem de membranas em final de ciclo de vida vem ganhando crescente interesse em contextos acadêmico e industrial. A reciclagem de membranas contribui para a diminuição dos impactos causados pelo descarte de membranas e possibilita o emprego das membranas recicladas em processos de separação menos restritivos. Nesse contexto, o presente estudo traz a avaliação do desempenho de membranas recicladas para o tratamento de lixiviado. Primeiramente, as amostras de membranas de OI em final de ciclo de vida passaram por um protocolo de limpeza química, seguido de reciclagem via conversão química com hipoclorito de sódio comercial. Foram investigadas as intensidades de contato entre as amostras de membranas e o agente oxidante que propiciassem às membranas características de desempenho adequado para o tratamento de lixiviado. O desempenho das membranas recicladas foi avaliado mediante ensaios de permeabilidade hidráulica, de testes de rejeição salina e dos componentes do lixiviado em comparação a membranas comerciais. Para o lixiviado, foram realizadas caracterizações físicas e químicas dos principais parâmetros de qualidade, antes e após o tratamento com a membrana reciclada. Foram obtidas com valores de permeabilidade de $37,15 \pm 2,38$ (MR1), $23,31 \pm 2,11$ (MR2), e $21,14 \pm 0,06$ (MR3). No tocante aos parâmetros analisados, obteve-se remoção de cor superior a 85% para todas as membranas estudadas e DQO em torno de 44%, 57 % e 62% para as membranas MR1, MR2 e MR3, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem de membranas, Oxidação Química, Lixiviado de aterro, Tratamento.

INTRODUÇÃO

De acordo com o Panorama de Resíduos Sólidos (PRS), referente ao ano de 2022, a geração total de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) foi de aproximadamente 81,8 milhões de toneladas, ou 224 mil toneladas diárias, com cada brasileiro gerando, em média, 1,043 kg de resíduo por dia (ABRELPE, 2022). Deste total, 93 % (76,1

milhões de toneladas) foram coletados, sendo cerca de 61 % (46,4 milhões de toneladas) dispostos em aterro sanitário - que constituem as unidades adequadas de destinação – enquanto cerca de 39% (29,7 milhões de toneladas) foram dispostos em lixões e aterros controlados.

Embora seja considerada uma alternativa adequada para a proteção do meio ambiente, os aterros sanitários, devido à grande quantidade e variedade dos resíduos descartados nesses locais, geram a produção de um líquido residual conhecido como lixiviado (FILHO; SILVA, 2019). Esse líquido residual, resultante da interação da decomposição da matéria orgânica presente nos resíduos e da percolação das águas pluviais nos aterros (GOUVEIA, 2012; FILHO; SILVA, 2019; WIJEKON et al., 2022), apresenta uma composição complexa e variável, com altas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica dissolvida, compostos recalcitrantes, metais e outros poluentes tóxicos (MORAVIA; AMARAL; LANGE, 2013; SILVA et al., 2016).

Paralelamente, a exigência de um processo de tratamento adequado para lixiviado é enfatizada, uma vez que estes podem comprometer a qualidade dos compartimentos ambientais, com impactos na saúde humana e ambiental. Assim, a escolha de um processo de tratamento para lixiviados de aterros sanitários, prioritariamente, deve levar em consideração as características do líquido residual, que podem variar tanto espacialmente, quanto com relação aos aspectos legais, custos e tecnologias disponíveis

Nesse sentido, os processos de separação por membranas surgem como uma alternativa viável, uma vez que possuem a capacidade de remover uma gama de poluentes conforme o fluxo de alimentação e a finalidade exigida. De modo geral, as membranas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) são as mais aplicadas no tratamento de lixiviado de aterro. A tecnologia de NF tem se mostrado bastante promissora no tocante ao tratamento de lixiviado devido a sua alta capacidade de remover íons multivalentes e, de forma moderada, os monovalentes, a pressões de operação inferiores à tecnologia de OI, com a obtenção de um efluente tratado com elevado potencial para reúso (AMARAL et al., 2016).

No entanto, apesar do ótimo desempenho das membranas e da qualidade do permeado, alguns desafios ainda precisam ser superados, tais como: incrustação da membrana e, conseqüentemente, o ciclo de vida limitado dessas membranas. Geralmente, os módulos de membranas, apresentam ciclo de vida variando de 5 a 7 anos, sendo descartados e destinados a aterros sanitários ou incinerados (LAWLER et al., 2012). Assim, surge a necessidade de reduzir a eliminação direta das membranas em final de ciclo de vida por meio da reciclagem (LAWLER et al., 2015; COUTINHO DE PAULA et al., 2017).

A reciclagem direta de membranas de osmose inversa por conversão química é uma alternativa que vem ganhando crescente interesse em contextos acadêmico e industrial. Nesse sentido, o presente estudo busca avaliar o desempenho de membranas em final de ciclo de vida recicladas, via processo oxidativo, com hipoclorito de sódio comercial no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, em relação às condições de operação do sistema e qualidade do permeado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em uma unidade de permeação de bancada, conforme Figura 1, com amostras de lixiviado coletadas da Central de Tratamento de Resíduos Macaúbas, localizada no município Sabará-MG.

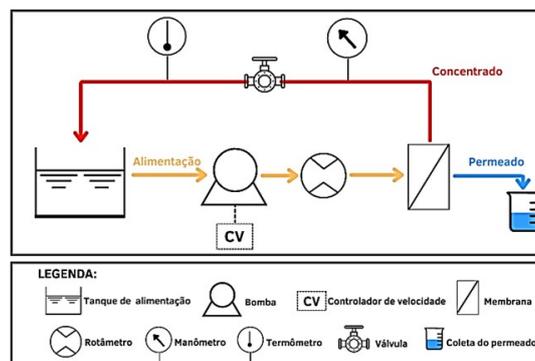


Figura 1: Diagrama esquemático da unidade de permeação OI/NF

As membranas recicladas avaliadas no presente estudo foram produzidas a partir de amostras de membranas retiradas de um módulo espiral de membrana polimérica de OI ao término do ciclo de vida, fornecida pelo Programa Água Doce, do governo federal, utilizadas na dessalinização de água subterrânea, procedentes do estado da Paraíba.

Na primeira etapa, as amostras de membranas em final de ciclo de vida passaram por um protocolo de limpeza química (alcalina + ácida). Na limpeza alcalina, as membranas foram imersas em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1% (m/m) pH 11-12, enquanto na limpeza ácida, as membranas foram imersas em solução de ácido cítrico (2% m/m), pH 1-2. Em cada etapa de limpeza, as membranas ficaram imersas na solução por 12 horas. Ao término de cada limpeza, as membranas foram lavadas com água deionizada.

Em seguida, as membranas foram submetidas à reciclagem via processo oxidativo. O agente oxidante utilizado foi o hipoclorito de sódio (NaClO) comercial (10-12%). O teor de cloro ativo no NaClO foi mensurado por meio de titulação volumétrica (Iodometria), conforme a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR nº 9425 - Hipoclorito de sódio - Determinação de cloro ativo - Método Volumétrico (ABNT, 2005). Na Tabela 1 são apresentadas as intensidades de contato entre as amostras de membranas e o agente oxidante, investigadas nesse estudo.

Tabela 1: Condições de reciclagem de membranas investigadas nesse estudo

Identificação	Concentração inicial de Cl (ppm)	% de Cl	Tempo de contato (horas)	Intensidade de contato final (ppm.h)
MR1	119.158,16	10,74	0,25	30.000
MR2			0,13	15.000
MR3			0,08	10.000

O desempenho das amostras de membranas recicladas foi avaliado mediante ensaios de permeabilidade com água, de testes de rejeição salina e dos componentes do lixiviado em comparação a membranas comerciais.

Os ensaios de permeabilidade com água deionizada foram determinados sob três condições de pressão (12, 10 e 8 bar), com volume de alimentação de 2 L, vazão de 2,4 L·min⁻¹ e temperatura em torno de 25 °C, monitorada no tanque de alimentação com recirculação total.

Foram realizados testes de rejeição salina com o intuito de verificar se as membranas recicladas adquiriram características similares às membranas de NF comercial. Conforme protocolos de fabricantes, os testes de rejeição salina para membranas de NF usam solução salobra padrão de sulfato de magnésio (MgSO₄), 2,0g·L⁻¹, pH 7, temperatura de 25 °C, recuperação de 15%, pressão de 5 bar, sendo especificada rejeição > 97% para Mg²⁺. Medidas de condutividade elétrica (μS·cm⁻¹) foram tomadas (condutivímetro portátil Hanna HI 9835 com sonda de eletrodo modelo HI 76309) da solução salobra de alimentação e do permeado, convertidas em concentração de sal (mg·L⁻¹) por meio de uma curva de calibração.

Para a avaliação do desempenho das membranas no tratamento de lixiviado, foram mantidos os seguintes padrões operacionais: volume de alimentação de 2 L, pressão 10 bar, vazão de alimentação de 2,4 L·min⁻¹ e temperatura em torno de 25 °C, também, monitorada no tanque de alimentação.

As amostras de lixiviado bruto e do permeado foram caracterizadas conforme os seguintes parâmetros analíticos: cor, pH, condutividade elétrica e DQO. As análises foram desenvolvidas em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

RESULTADOS

PERMEABILIDADE HIDRÁULICA E REJEIÇÃO SALINA

A Tabela 2 apresenta os valores de permeabilidade hidráulica e a porcentagem de rejeição salina das amostras de membranas recicladas e da membrana comercial de NF, para fins de comparação.

Tabela 2: Valores de permeabilidade hidráulica e rejeição salina das membranas estudadas

Membrana	Permeabilidade Hidráulica (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	Rejeição Salina (%)
MR1	37,15 ± 2,38	15,39 ± 2,02
MR2	23,31 ± 2,11	14,24 ± 2,19
MR3	21,14 ± 0,06	15,26 ± 0,29
NF	4,86	> 97%*

Nota: *valores retirados de informações dos fabricantes (DUPONT, 2020)

É possível observar que a permeabilidade hidráulica das membranas diminui à medida que aumenta a intensidade de contato com o agente oxidante. Em decorrência das membranas estudadas terem sido oxidadas com NaClO (10-12%) puro, houve um maior favorecimento da degradação da camada seletiva.

Os resultados experimentais corroboram com a intensidade de contato a que cada membrana foi submetida, uma vez que, para a maior intensidade de contato, considerando a mesma concentração de agente oxidante, espera-se que a membrana reciclada apresente maior permeabilidade, conforme exposto por Aguilar (2021) e Coutinho de Paula *et al.* (2017).

As permeabilidades hidráulicas das membranas recicladas apresentaram valores próximos aos encontrados por Aguilar (2021) (27,1 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹), García-Pacheco *et al.* (2018) (30,2 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹) e Molina *et al.* (2015) (27,1 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹). Tais membranas foram classificadas, por esses autores, como membranas de ultrafiltração devido a apresentarem permeabilidades superiores às esperadas para membranas de NF.

Com relação à rejeição salina, as membranas recicladas apresentaram rejeição a MgSO₄ inferior às especificações do fabricante para as membranas NF (> 97%) (DUPONT, 2020). De acordo com Aguilar (2022) e García-Pacheco *et al.* (2018), quanto maior a intensidade de contato da membrana com o agente oxidante, menor será a capacidade de rejeição salina. Além disso, fatores como o tipo de incrustação e a origem de utilização das membranas podem afetar a reciclagem da membrana e, conseqüentemente, influenciar na rejeição salina.

FLUXO DE PERMEADO

O fluxo de permeado das membranas estudadas foi avaliado durante o período de uma hora, durante o tratamento do lixiviado com pressão de 10 bar. De modo geral, pode-se dizer que as membranas recicladas MR2 e MR3 apresentaram menores fluxos que a membrana reciclada MR1, devido a apresentarem camada seletiva menos degradada pelo agente oxidante.

Durante o tempo de ensaio, o declínio do fluxo se mostrou estável e com pouca variação para os três tipos de membranas recicladas avaliadas durante o tratamento do lixiviado. No entanto, é esperado que ao longo do tempo de ensaio com lixiviado, devido ao potencial de incrustação das membranas, haja um declínio acentuado de fluxo de permeado, conforme relatado por Amaral *et al.* (2014).

O fluxo (L·h⁻¹·m⁻²) médio foi normalizado a 25 °C e a sua variação ao longo do tempo (min) é apresentada na Figura 2.

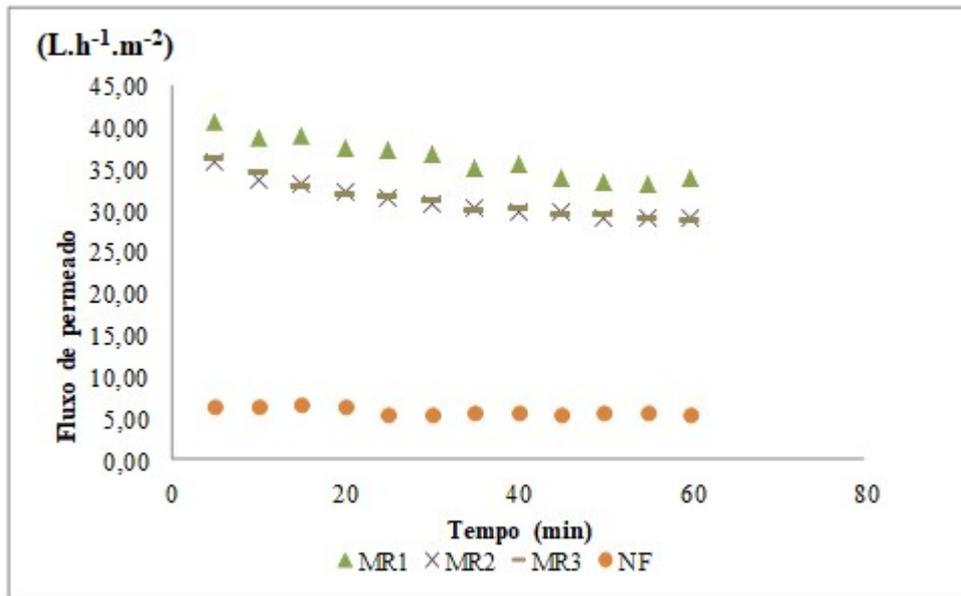


Figura 2: Fluxo de permeado em função do tempo

TRATAMENTO DO LIXIVIADO

Pode-se observar que os valores de pH do permeado obtido com as membranas recicladas variaram entre 8,45 e 8,63, assim indicando um pH alcalino. O fato de o pH ser levemente alcalino está associado à presença principalmente da amônia, que é transferida, durante o tratamento, pelo desagregamento das partículas do lixiviado bruto para o efluente tratado (FREIRÉ DE SÁ, JUCÁ, SOBRINHO, 2012).

Quando avaliada a condutividade elétrica das amostras de permeado, que está diretamente ligada à concentração de sais do permeado, é possível perceber a redução de condutividade elétrica, bem como o percentual de remoção com relação a cada uma das membranas avaliadas. A Figura 3 apresenta os valores de condutividade elétrica e as porcentagens de remoção obtidas com as membranas estudadas em comparação com a membrana comercial de NF.

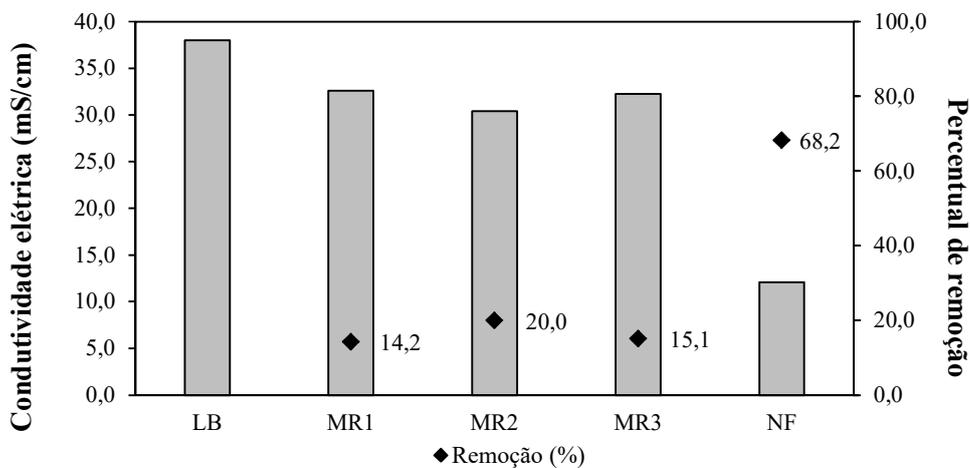


Figura 3: Valores de concentrações e remoção de condutividade elétrica do lixiviado bruto com diferentes membranas.

Com relação à matéria orgânica, as membranas MR1, MR2 e MR3 apresentaram remoção em torno de 44%, 57% e 62%, respectivamente. A membrana MR3 apresentou melhor desempenho no tocante à remoção de DQO, tal fato pode ser explicado devido a apresentar poros mais fechados.

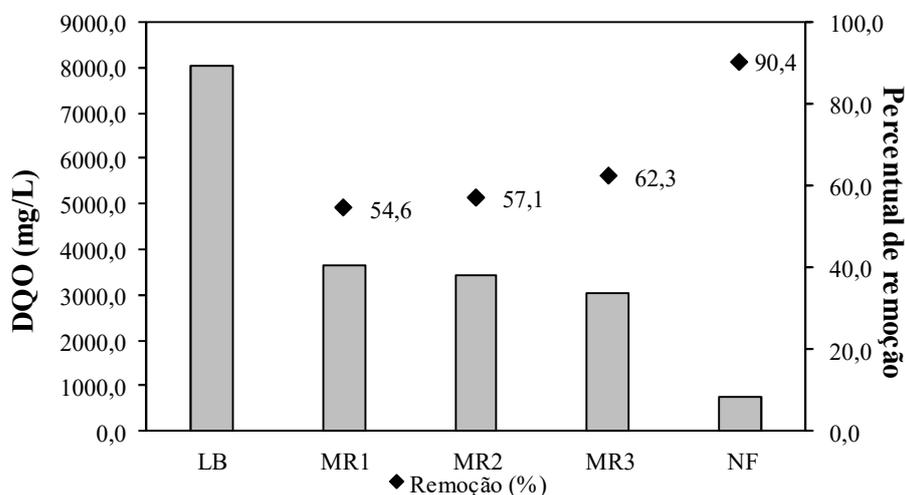


Figura 4: Valores de concentrações e remoção de DQO do lixiviado bruto com diferentes membranas

As membranas apresentaram melhor desempenho no tocante à remoção de cor, variando de 86,6 a 88,7 %, conforme apresentado na figura 4. A MR1 foi a que apresentou melhor remoção, mesmo apresentando poros mais abertos.

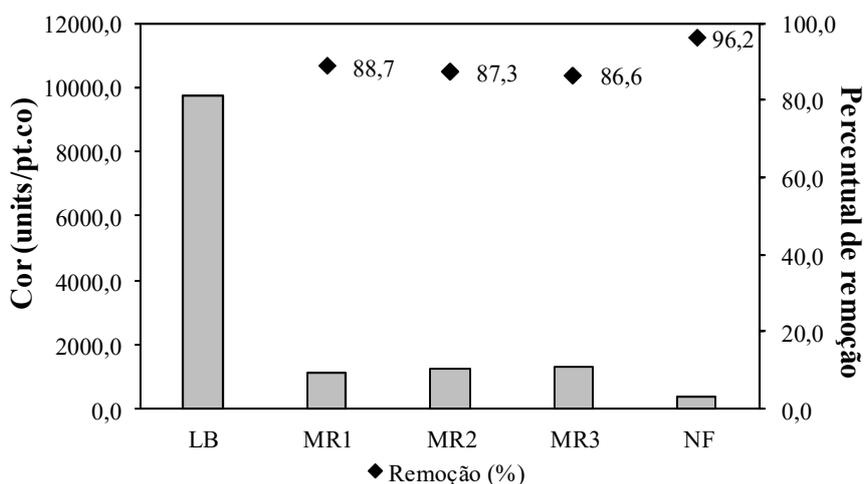


Figura 5: Valores de concentrações e remoção de cor do lixiviado bruto com diferentes membranas

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

De modo geral, as membranas estudadas apresentaram fluxo de permeado satisfatório nos ensaios com lixiviado.

A concentração do NaClO comercial é um fator determinante no processo de reciclagem das membranas, devido a sua capacidade de degradação.

No tocante à remoção dos parâmetros analisados, a variável cor foi a que apresentou maior eficiência de remoção. No entanto, assim como os demais parâmetros analisados, não estava em conformidade com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 e Resolução nº 430/2011, para lançamento em corpos d'água Classe 2.

Nesta etapa preliminar do presente estudo, as membranas estudadas não apresentaram qualidade excepcional para o tratamento de lixiviado, mas podem ser utilizadas para outras finalidades de tratamento, assim como o pós-tratamento do lixiviado, uma vez que apresentaram potencial na redução da recalcitrância do efluente.

O efluente tratado pode ser aplicado para usos menos nobres que não sofrem interferência da presença de matéria orgânica ou maiores concentrações de cor. Ainda, a utilização do efluente tratado por membranas recicladas apresenta ganhos ambientais e econômicos significativos, visto que é uma destinação adequada para o lixiviado, além de reduzir os custos com a utilização de água proveniente das companhias sanitárias.

REFERÊNCIAS

1. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Hipoclorito de sódio - Determinação de cloro ativo - Método volumétrico. NBR 9425, 2005.
2. ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. PANORAMA DE RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL (Ano 2022). São Paulo. 2022.
3. AGUILAR, D. C. B. Desenvolvimento de membrana reciclada para sistema descentralizado de tratamento de água com elevada concentração de ferro e manganês para abastecimento. Minas Gerais, 2021. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais, 2021. 148f.
4. AMARAL, M. C. S.; MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; ZICO, M. R.; MAGALHÃES, N. C.; RICCI, B. C.; BEATRIZ G. REIS, B. G. Pilot aerobic membrane bioreactor and nanofiltration for municipal landfill leachate treatment, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH, Parte A, vol. 0, n.0, p.1–10, 2016.
5. APHA – American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2017.
6. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
7. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições padrão de lançamento de efluentes, complementando a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.
8. COUTINHO DE PAULA, E; GOMES, J.C.L; AMARAL, M.C.S. Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes by oxidative treatment: a technical evaluation. Water Science and Technology, v.76, 605-622, 2017.
9. DUPONT. FILMTEC TM Reverse Osmosis Membranes Technical Manual. 2020.
10. FILHO, A. M. L.; SILVA, L. A. Estudo de Tratamentos Aplicados a Lixiviado de Aterros Sanitários. BOLETIM DO OBSERVATÓRIO AMBIENTAL ALBERTO RIBEIRO LAMEGO, Campos dos Goytacazes/RJ, v.13 n.1, p. 24-42, jan./jun, 2019. DOI: 10.19180/2177-4560.v13n12019p118-130.
11. FREIRE DE SÁ, L; JUCÁ, J. F. T; SOBRINHO, M. A. M. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário usando destilador solar. REVISTA AMBIENTE & ÁGUA - An Interdisciplinary Journal of Applied Science. v.7, n.1, 2012.
12. GARCÍA-PACHECO, R.; LANDABURU-AGUIRRE, J.; TERRERO-RODRÍGUEZ, P.; CAMPOS, E.; MOLINA-SERRANO, F.; RABADÁN, J.; ZARZO, D.; GARCÍA-CALVO, E. Validation of recycled membranes for treating brackish water at pilot scale. Desalination, v. 433, n. June 2017, p. 199–208, 2018.

13. LAWLER, W.; ALVAREZ-GAITAN, J.; LESLIE, G.; LE-CLECH, P. Comparative life cycle assessment of end-of-life options for reverse osmosis membranes. *DESALINATION*, v.357, pp. 45- 54, 2015.
14. LAWLER, W.; BRADFORD-HARTKE, Z.; CRAN, M. J.; DUKE, M. LESLIE, G.; LADEWIG, B. P.; LE-CLECH, P. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes. *DESALINATION*, v. 299, p. 103-112, 2012.
15. MOLINA, S.; GARCÍA-PACHECO, R.; RODRIGUÉZ-SÁEZ, L.; GARCÍA-CALVO, E.; POZUELO, E. C.; MARTÍNEZ, D. Z.; CAMPA, J. G.; GONZÁLEZ, J. de A. Transformation of end-of-life RO membrane into recycled NF and UF membranes, surface characterization. In.: INTERNATIONAL DESALINATION ASSOCIATION WORD CONGRESS ON DESALINATION AND WATER REUSE, 2016, San Diego. Anais... San Diego, IDA, 2015, p. 1–18.
16. MORAVIA; W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *GESTÃO DE RESÍDUOS*, v.33, p. 89–101, 2013.
17. SILVA, J. O.; SILVA, V. M.; CARDOSO V. L.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 27, n. 12, p. 2264-2272. 2016.
18. WIJEKOON, P.; KOLIYABANDARA, P. A.; COORAY, A. T.; LAM, S. S.; ATHAPATTU, B. C. L.; VITHANAGE, M. Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: risk, pollution potential, treatment and challenges. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, [S.L.], v. 421, p. 126627, jan. 2022.