



III-193 - OPORTUNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE SUBSTÂNCIA HÚMICA DE CONCENTRADOS DE OSMOSE INVERSA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.

Letícia Barbosa Alves

Engenheira Química – UFRRJ. Mestrado e Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ. Professora Substituta Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química – UFRJ.

Letícia Sobral Maia dos Santos Lima

Bióloga – Ênfase em Biologia Ambiental - Centro Universitário da Cidade. Mestre e Doutora em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química – UFRJ. Pós-Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

Carlos Eduardo Alves da Silva

Técnico em Controle Ambiental – IFRJ. Graduando em Engenharia Química – Escola de Química – UFRJ.

Bianca Ramalho Quintaes

Biomédica pela Universidade do Rio de Janeiro (UNIRIO). Mestre em Microbiologia Médica pela Faculdade de Medicina da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ e Biologista da Companhia Municipal de Limpeza Urbana do Rio de Janeiro (COMLURB).

Juacyara Carbonelli Campos⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Química – UFRJ. Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professora Titular do Departamento de Processos Inorgânicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro (DPI/EQ/UFRJ). Professora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (UFRJ)

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos nº 149, Bloco E, sala E 206 – Centro de Tecnologia – Cidade Universitária – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – RJ – CEP:21941-909 e-mail: juacyara@eq.ufrj.br

RESUMO

As técnicas de tratamento por membranas têm sido amplamente utilizadas no tratamento de lixiviados de aterros sanitários devido à sua flexibilidade operacional e obtenção de um efluente tratado de melhor qualidade. O processo de nanofiltração foi utilizado para recuperar substâncias húmicas do concentrado de osmose inversa do tratamento de lixiviado de aterro sanitário. As substâncias húmicas são um componente essencial dos fertilizantes orgânicos. O processo foi operado em escala de bancada sob condições operacionais de 9 bar, vazão constante de 120 L/h, volume inicial de 5 litros e fator de redução de volume de 10x. As substâncias húmicas foram enriquecidas de 2261 mg/L a 6249 mg/L, correspondendo a uma recuperação de 176% e uma redução da salinidade de 88%. Cinco concentrações de substâncias húmicas (20, 40, 60, 80 e 100 mg/L) foram testadas para estimular a germinação e o crescimento de sementes de milho. A concentração de 20 mg/L apresentou crescimento de 54% no comprimento da parte aérea e de 9% no comprimento da raiz primária, em relação à testemunha e não apresentou fitotoxicidade para sementes de milho.

PALAVRAS-CHAVE: lixiviado de aterro sanitário; osmose inversa; recuperação de recursos; substâncias húmicas.



O aterro sanitário é uma solução econômica e amplamente utilizada para o gerenciamento de resíduos sólidos urbanos. Comporta-se como um reator dinâmico cujas reações químicas e biológicas produzem biogás, efluentes líquidos, como lixiviado (chorume) e resíduos mineralizados (húmus) a partir da decomposição da matéria orgânica. O lixiviado de aterro sanitário é um dos principais fatores de risco ambiental devido às suas altas concentrações de matéria orgânica entre outros poluentes.

As técnicas de tratamento que utilizam membranas têm sido amplamente utilizadas devido a sua flexibilidade operacional, pois o sistema é mais compacto e obtém um efluente tratado de melhor qualidade (Marian e Nghiem, 2010). Sua crescente aplicação também se justifica por ser capaz de remover contaminantes que os processos convencionais não conseguem, como a matéria orgânica recalcitrante.

Dentre os principais Processos de Separação por Membranas (PSM) aplicáveis ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários estão presentes a Osmose Inversa (OI) e a Nanofiltração (NF) devido à alta capacidade de retenção de matéria orgânica e contaminantes inorgânicos (Xu et al., 2017).

Em relação à matéria orgânica recalcitrante que compõe o concentrado de lixiviado de membrana, a fração de substâncias húmicas (ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF)) responde por 72% dela (Almeida, 2022). As substâncias húmicas são componentes fundamentais dos fertilizantes orgânicos para o crescimento das plantas, com importantes funções de retenção de água na matriz do solo (Liu, 2019).

Este trabalho tem como objetivo demonstrar que as substâncias húmicas recuperadas do concentrado de osmose inversa utilizando nanofiltração não apresentam fitotoxicidade comprovada por meio de testes de germinação com sementes de milho.

MATERIAIS E MÉTODOS

O concentrado de osmose inversa utilizado para o desenvolvimento do presente estudo foi proveniente do aterro sanitário de Seropédica, localizado no Estado do Rio de Janeiro e fornecido pela COMLURB (Empresa Municipal de Limpeza Urbana-RJ). As amostras foram coletadas em outubro de 2021 e refrigeradas (10°C) durante as análises.

A caracterização do concentrado de lixiviado foi realizada com base nos parâmetros de poluição dos efluentes líquidos. São eles absorvância a 254 nm (método 5910 B), cor (método 2120 C), pH, Carbono Orgânico Total - TOC (método 5310 C), Demanda Química de Oxigênio - DQO (método 5220 D), Nitrogênio Amoniacal - N-NH₃ (método 4500 E), cloreto (método 4500 B), condutividade, turbidez, análise de sólidos (2540 D), alcalinidade. A concentração de Substâncias Húmicas (SH) também foi avaliada a partir de Lima (2017).

A nanofiltração foi realizada utilizando-se um módulo de filtração de bancada. O sistema experimental consistiu em um tanque de alimentação refrigerado, um módulo de membrana, um manômetro, uma bomba de recirculação, medidores de vazão e válvulas de controle na alimentação, permeação e concentrado. O sistema tem capacidade de 5 litros, uma área efetiva de membrana circular de 77,7 cm² e célula de aço inox 316 (PAM Selective Membranes Inc., Rio de Janeiro, Brasil). O presente estudo utilizou uma membrana de NF NADIR®, modelo NP010, composta de polietersulfona, massa molar de corte na faixa de 1000 Daltons, e rejeição nominal de 35 a 75% de Na₂SO₄. A pressão transmembrana foi ajustada em 9 bar.

Os testes de germinação e crescimento foram avaliados com sementes de milho *Zea mays L.*, variedade BRS Eldorado. O concentrado por membrana de NF (NP010) foi diluído em diferentes concentrações (0, 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L SH) e aplicado como fertilizante para irrigação de sementes de milho. As sementes foram laminadas em papel de filtro Germitest® próprio para os testes de germinação. Cada rolo foi preparado com 10 sementes e utilizou-se duas folhas de papel germinativo. Os rolos com papel germinativo foram acondicionados em frascos plásticos de 500 mL contendo as misturas. Após o preparo das amostras, elas foram incubadas em incubadora, mantidas a 28°C, e analisadas após 7 dias de germinação, de acordo com as recomendações do Mapa (2009).

O comprimento da raiz primária (PRL) e o comprimento da parte aérea (APL) foram então medidos para determinar a aplicabilidade das amostras como biofertilizantes e avaliar se havia alguma fitotoxicidade.

O número de sementes germinadas (NSG) e o comprimento radicular (RL) quantificados no teste de germinação permitem um índice muito útil, o índice de germinação (IG). As porcentagens de Germinação Relativa de Sementes (RSG) e Crescimento Relativo de Raízes (RRG) foram calculadas para calcular o valor de IG. O cálculo da porcentagem relativa de germinação, RSG, foi obtido pela equação 2:

$$RSG (\%) = (NSG,T / NSG,B) \times 100 \quad (2)$$

Onde NSG,T é a média aritmética do número de sementes germinadas em cada concentração de SH e NSG,B é a média aritmética do número de sementes germinadas em branco (água destilada).

A porcentagem relativa do comprimento da raiz, RRG, é definida pela equação 3:

$$RRR (\%) = (LSG,T / LSG, B) \times 100 \quad (3)$$

onde LSG,T é o comprimento médio da raiz no extrato aquoso e LSG,B é o comprimento médio da raiz do branco controle.

O índice de germinação (IG), proposto por Zucconi et al. (1981), relaciona os parâmetros RSG e RRG de acordo com a equação 4:

$$AV = (GSR(\%) \times RRG(\%))/100 \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas do concentrado de lixiviado do aterro Seropédica.

Tabela 1: Caracterização do concentrado de lixiviado do aterro sanitário de Seropédica (RJ)

Parâmetros	Nº de análises	Mínimo	Máximo	Média
Abs: 254 nm	6	204,93	216,53	208,51
COT (mgC.L-1)	2	7415	7713	7564
Cl ⁻ (mgCl.L ⁻¹)	1	-	-	13161
Cor (mgPtCo.L ⁻¹)	1	-	-	18571
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	1	-	-	32872
pH	3	7,95	7,98	7,97
N-NH ₃ (mg[N-NH ₃]. L ⁻¹)	3	10212	11041	10539
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	2	69,92	74,58	72,25
Substâncias Húmicas (mg. L ⁻¹)	-	-	-	19671
Sólidos Totais (mg. L ⁻¹)	2	110030	112280	111155
Sólidos Fixos Totais (mg. L ⁻¹)	2	43580	43760	43670
Sólidos Voláteis Totais (mg. L ⁻¹)	2	66270	68700	67485

Devido ao elevado *fouling* na membrana, o concentrado foi diluído 10x para passar na nanofiltração. A Figura 1 mostra a avaliação do fluxo permeado ao longo do tempo à pressão de 9 bar.

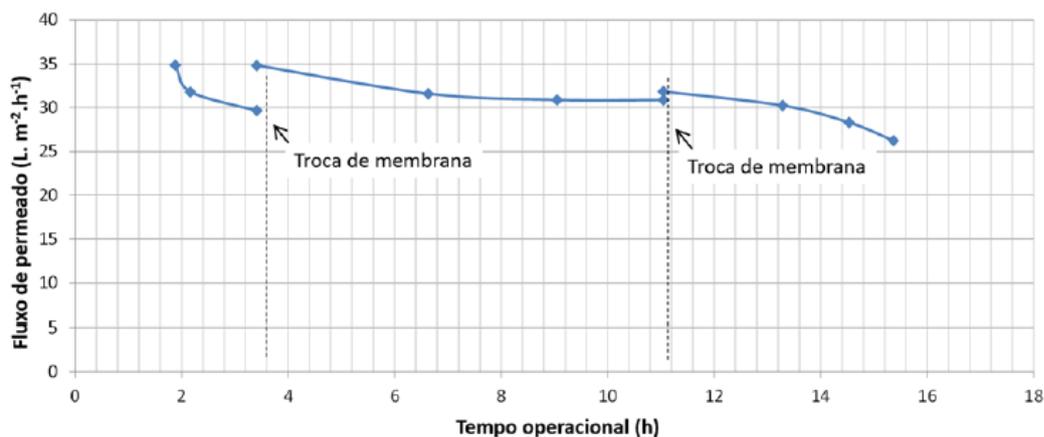


Figura 1: Dados de fluxo de permeado com o tempo.

A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização do concentrado inicial, final e permeado, respectivamente.

Tabela 2: Caracterização do concentrado inicial (concentrado bruto diluído 10x), final e permeado obtido pelo processo de nanofiltração a uma pressão de 9 bar por 20 horas e com um Fator de Redução de Volume (VRF) de 10.

Parâmetros	Concentrado inicial	Concentrado final	Permeado
Abs: 254 nm	23,97	66,24	6,06
COT (mgC.L ⁻¹)	1045	3313	232
Cl ⁻ (mgCl.L ⁻¹)	1316	1410	2350
Cor (mgPtCo.L ⁻¹)	2810	9762	305
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	2799	10170	883
pH	8,1	8,8	8,4
N-NH ₃ (mg[N-NH ₃]. L ⁻¹)	1138	1773	515
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	12,78	15,75	9,15
Substâncias Húmicas (mg. L ⁻¹)	2261,3	6249	571,7

A Tabela 3 apresenta todos os valores médios de comprimento da raiz primária (PRL) e o comprimento da parte aérea (APL) para as amostras em contato com as diferentes concentrações de SH (0, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L HS) após os 7 dias.

Tabela 3: Valores médios de PRL e APL para as amostras em diferentes concentrações de SH (0, 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L) com um tempo de exposição de 7 dias.

Concentrações (mg/L SH)	Nº de sementes germinadas	PRL Média (cm)	APL Média (cm)
0	19	18,642	6,784
20	22	20,333	10,433
40	21	20,111	7,896
60	18	20,040	9,960
80	19	20,669	8,792
100	16	21,208	7,680

Com base na Tabela 1, os valores médios dos parâmetros de poluição obtidos apontam para uma alta concentração de matéria orgânica no concentrado de lixiviado. As amostras de concentrado de lixiviado eram levemente alcalinas, de coloração escura e ricas em N-NH₃. Altas concentrações de nitrogênio amoniacal são frequentes em lixiviados devido à degradação biológica de aminoácidos e compostos nitrogenados orgânicos (Kjeldsen et al., 2002). A cor do lixiviado pode estar associada a substâncias dissolvidas, confirmada pela presença significativa de substâncias húmicas.

A queda observada no fluxo permeado (Fig. 1) foi de 34,8 para 30 L.m⁻².h⁻¹. A queda acentuada do fluxo permeado pode ser explicada pelo aumento da concentração de espécies presentes no sobrenadante próximo à superfície da membrana, pela adsorção de ácidos húmicos e fúlvicos na superfície da membrana (Sir et al., 2012).

Em relação à Tabela 2, o fator de redução de volume (VRF) foi de 10. Foi obtida uma corrente de alimentação concentrada de cerca de 10 vezes. A redução do fluxo permeado durante o NF foi de 85,45%, considerando os valores médios obtidos para cada uma das três membranas. Em relação à DQO, COT, ABS 254 nm e SH, as porcentagens de concentração foram de 263%, 217%, 176% e 176%, respectivamente. Os parâmetros condutividade, turbidez e N-amoniacal, apresentaram aumentos de 23,24%, 40% e 55,8%, respectivamente. Embora houvesse ainda permeação de sais através da membrana, o volume do concentrado diminuiu, de modo que a condutividade teve esse aparente aumento.

Para a análise da PRL, um aumento na PRL de cerca de 9% foi registrado para a concentração de 20 mg/L de SH. Para a análise do APL, houve um aumento de cerca de 54% para a concentração de 20 mg/L de SH, ambos em relação ao controle.

A Tabela 4 apresenta a análise dos valores obtidos do índice de germinação. Este índice qualitativo indica o grau de fitotoxicidade e maturidade do composto e é o resultado da multiplicação dos resultados de PRL e APL (Zucconi et al., 1981).



Referência	20 mg/L SH (GI=127,614%)	40 mg/L SH (GI=118,767%)	60 mg/L SH (GI=100,571%)	80 mg/L SH (GI=106,241%)	100 mg/L SH (GI=98,463%)
Trautmann e Krasny (1997)	Não inibe o crescimento				
Batista e Batista (2007)	Atóxico				
Wong (2001)	Composto livre de fitotoxinas				
Helfrich (1998)	Baixo nível de fitotoxinas				
Fang e Wong (1999)	Não fitotóxico				

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O processo de nanofiltração proposto pode ser promissor para a concentração da substância húmica e sua aplicação como adubo orgânico testado em sementes de milho. A membrana NP010 promoveu um aumento de 176% nas substâncias húmicas, passando de 2261 para 6249 mg/L. Além disso, altas concentrações foram obtidas em termos de DQO, COT e ABS 254 nm, com aumentos de 263%, 217% e 176%, respectivamente. Além disso, houve uma redução de 88,29% em termos de salinidade.

Quanto à germinação, a amostra contendo 20 mg/L de substância húmica apresentou aumento de 9% no comprimento da raiz primária e de 54% no comprimento da parte aérea. Além disso, a amostra não apresentou fitotoxicidade para a semente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Batista, J., Batista, E. (2007). Compostagem: Utilização de compostos em horticultura, Universidade dos Açores.
- De Almeida, Ronei. A review on membrane concentrate management from landfill leachate treatment plants: The relevance of resource recovery to close the leachate treatment loop. *Waste Management & Research*, p. 0734242X221116212, 2022.
- Kjeldsen P, Barlaz Ma, Rooker Ap, et al. (2002) Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32: 297–336.
- Lima, L. Quantification and removal of humic substances from leachates from municipal solid waste landfills - Doctoral Thesis - Graduate Program in Chemical and Biochemical Process Engineering - Federal University of Rio de Janeiro, 2017.
- Luo H, Zeng Y, Cheng Y, et al. (2020) Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment. *Science of the Total Environment* 703: 135468.
- MAPA - Ministry of Agriculture, Livestock and Supply. Legislation. 2009. Available at: <www.agricultura.gov.br>. Accessed on: September 14, 2022.
- Marian, T.; Nghiem, L.D. Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination*, v. 250, p. 677-681, 2010.
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 468-493.
- Sir, M.; Podhola, M.; Patocka, T.; Honzajkova, Z.; Kocurek, P.; Kubal, M.; Kuras, M. The Effect of Humic Acids on the Reverse Osmosis Treatment of Hazardous Landfill Leachate. *J Hazard. Mater.* 2012, 207–208, 86–90. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2011.08.079.
- Trautmann, N. E Krasny, M., (1997). Composting in the Classroom, *Scientific Inquiry for High School Students*. Ed. Cornell University.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



11. Wong, J., Mak, K., Chan, N., Lam, A., Fanf, M., Zhou, L., Wu, Q., Liao, X., (2001). Co-composting of soybean residues and leaves in Hong Kong. *Bioresource Technology*. 76, 99-106.
12. Xu, Y., Chen, C., Li, X., Lin, J., Liao, Y., & Jin, Z. (2017). Recovery of humic substances from leachate nanofiltration concentrate by a two-stage process of tight ultrafiltration membrane. *Journal of Cleaner Production*, 161, 84-94