



XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

# DESTILAÇÃO ASSISTIDA POR MEMBRANAS NA REMOÇÃO E NA RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

M.M. ZICO<sup>1</sup>, C. RODRIGUES<sup>1</sup>, B.C. RICCI<sup>1</sup>, B.G. REIS<sup>1</sup>, N.C. MAGALHÃES<sup>1</sup> e M.C. AMARAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPGSMARH)  
E-mail para contato: marianazico@gmail.com

**RESUMO** – *Elevadas concentrações de amônia podem ser encontradas em lixiviado de aterro sanitário, cuja destinação inadequada acarreta graves impactos ambientais. Uma alternativa promissora para remoção/recuperação da amônia presente neste efluente consiste na destilação assistida por membranas (DM). A força-motriz para transferência de massa na DM é a diferença de pressão parcial de vapor originada pelo gradiente de temperatura através de uma membrana microporosa. Assim, o objetivo do presente estudo foi a avaliação do processo de DM na remoção e na recuperação de amônia de lixiviado na forma de sulfato de amônio, utilizando o módulo de membranas contactoras X50 da LiquiCel®. Buscou-se avaliar o efeito das condições operacionais (pH do lixiviado e gradiente de temperatura) nas eficiências de remoção e recuperação. Para pH=11,2, gradiente de temperatura de 31°C, concentração da solução ácida de 0,22 M e vazão de 0,5 L/min, obteve-se uma remoção de 91% em 3h de teste e uma recuperação de 84%, em relação a amônia removida.*

## 1. INTRODUÇÃO

O lixiviado, popularmente conhecido como chorume, consiste em um líquido de coloração escura, odor desagradável e composição complexa, formado principalmente dos produtos de degradação microbiológica de compostos orgânicos, da água de constituição dos resíduos e da água infiltrada na célula de aterramento. Além de ser caracterizado por elevada carga orgânica e pela presença de compostos recalcitrantes, o lixiviado apresenta elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, o qual é o principal causador de toxicidade desse efluente (Magalhães, 2014; Mangimbulude *et al.*, 2009). Visto que a amônia é um composto abundante no lixiviado, e que para o enquadramento deste efluente na legislação é necessário alcançar um elevado percentual de remoção desse composto, considerar a recuperação da amônia é comercialmente vantajoso devido as suas diversas aplicações no mercado. A principal aplicação da amônia é no mercado de fertilizantes, sendo considerado um composto chave na produção de praticamente todos os adubos nitrogenados do comércio mundial (Malavolta e Moraes, 2006)

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

Nesse contexto, a destilação da amônia assistida por membranas (DM) se apresenta como uma tecnologia promissora para a remoção e recuperação da amônia com elevada eficiência, devido ao fato de que a temperatura de operação requerida é muito inferior à utilizada no processo de destilação convencional, já que não é necessário alcançar o ponto de ebulição dos compostos de interesse (Drioli., 2015). Além disso, as técnicas convencionais para remoção de amônia não satisfazem completamente uma elevada eficiência de remoção com custos acessíveis (Ding *et al.*, 2006).

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 o compartimento frio (lado do permeado). A natureza hidrofóbica da membrana permite apenas a passagem de vapor, retendo com elevadas eficiências contaminantes não voláteis. As moléculas de vapor que migram do lado da alimentação para o lado do permeado podem ser condensadas ou removidas ainda na fase vapor, dependendo do modo de operação adotado. Na literatura, são apresentados quatro principais modos de operação: contato direto (DCMD), vácuo (VMD), lacuna de ar (AGMD) e gás de arraste (SGMD). No presente estudo, foi empregado o modo de contato direto, de forma que apenas esse será detalhado. Para maiores informações sobre os outros modos de operação consultar literatura específica (Souhaimi e Matsuura, 2011).

No modo de contato direto, uma solução aquosa, com temperatura inferior à da alimentação, é mantida em contato direto com o lado do permeado da membrana. Tanto a alimentação aquecida quanto a solução aquosa fria são circulados de forma tangencial sobre a superfície da membrana, promovendo a formação de um gradiente de temperatura através da mesma. Esse gradiente de temperatura resulta em uma diferença de pressão de vapor através da membrana, de forma que as moléculas dos componentes mais voláteis evaporam na interface líquido aquecido/vapor, atravessam a membrana ainda na forma de vapor e condensam na interface vapor líquido (Wang *et al.*, 2014; Drioli *et al.*, 2015).

A destilação por membranas 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. Ademais, apresenta 100% de rejeição teórica de solutos não voláteis da alimentação, o que resulta na produção de um permeado com elevada pureza. Ressalta-se ainda que esse processo requer um baixo suprimento de calor, o qual pode ser fornecido por calor residual industrial ou energia solar, resultando em um baixo requisito energético (Wang *et al.*, 2014; Drioli *et al.*, 2015).

Ante ao exposto, o objetivo do presente estudo foi a avaliação do processo de destilação assistida por membranas na remoção e na recuperação de amônia de lixiviado na forma de sulfato de amônio, utilizando o módulo de membranas contactoras X50 da LiquiCel®. Buscou-se avaliar o efeito das condições operacionais (pH do lixiviado e gradiente de temperatura) nas eficiências de remoção e recuperação. Ressalta-se a relevância desse estudo que visa contribuir para o desenvolvimento de sistemas de pré-tratamento capazes de atuar na melhoria da qualidade do lixiviado de aterro sanitário, proporcionando a melhoria da qualidade das águas, além da possibilidade de produção de subprodutos comerciais, como é o caso dos fertilizantes. A comercialização destes produtos permite o subsídio do

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

tratamento proposto neste estudo, agregando valor ao lixiviado de aterro sanitário.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Amostragem

A amostra de lixiviado utilizada no presente estudo foi proveniente da Central de Tratamento de Resíduos Macaúbas (CTR-Macaúbas), aterro sanitário localizado no município de Sabará-MG, foi coletada manualmente na saída do tanque de equalização do aterro.

### 2.2. Métodos Analíticos

Na caracterização do lixiviado bruto utilizado nos ensaios analisou-se os seguintes parâmetros: pH, condutividade (2510 B), cor aparente (2120 C), DQO total (5220 C), carbono orgânico total (COT), alcalinidade (2320 B), nitrogênio total (NT), nitrogênio amoniacal total (NAT; 4500-NH<sub>3</sub> C) e sólidos totais (ST; 2540 B), sólidos totais fixos (STF; 2540 E) e sólidos totais voláteis (STV; 2540 E), de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). As análises de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram realizadas nos equipamentos Analisador de TOC Shimadzu TOC-V CNP e Analisador de NT Shimadzu TNM-1, respectivamente. Na análise de cor aparente (Color; 2120), utilizou-se o Espectrofotômetro Hach DR 2800.

### 2.3. Aparato experimental e condições operacionais

Nos ensaios de destilação da amônia (DCMD) utilizou-se o módulo de membranas Minimodule X50 da Liqui-Cel® (1.0 x 5.5). As fases líquidas foram o lixiviado, corrente rica em amônia, e a solução ácida, que é a corrente absorvente. A configuração do escoamento utilizado neste trabalho foi fluxo em contracorrente. O lixiviado escoou através do casco do módulo de forma ascendente, enquanto a solução ácida através do lúmen, no interior das fibras, de forma descendente. A proporção de lixiviado e solução ácida foi de 1,5:1 respectivamente. Essa razão foi a mesma utilizada por Magalhães (2014) que avaliou a remoção e recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário em um sistema de *stripping* seguido por absorção em solução de ácido sulfúrico.

Os ensaios de destilação por membranas foram realizados no sistema apresentado na Figura 1, que é constituído pelo módulo de membranas X50 da Liqui-Cel® na posição vertical, dois tanques de PVC para armazenamento das fases líquidas com volume de 4 L; duas bombas de recalque (*Bomsistema*); dois rotâmetros (*Asa*) para medição das vazões; tubulações em PVC; duas válvulas e conexões (HTM). O tanque de alimentação do lixiviado possui uma resistência elétrica (3000 W/220 V) acoplada a um termostato (*Robertshaw*), no qual a temperatura era monitorada através de um termômetro (*Promolab*) situado no ponto de amostragem do lixiviado, anterior a membrana. Já no tanque de alimentação da solução ácida foi acoplada uma serpentina na qual recirculava água refrigerada para a manutenção da temperatura em torno de 25°C, juntamente com um controlador térmico (*Chiller Gelaqua*).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



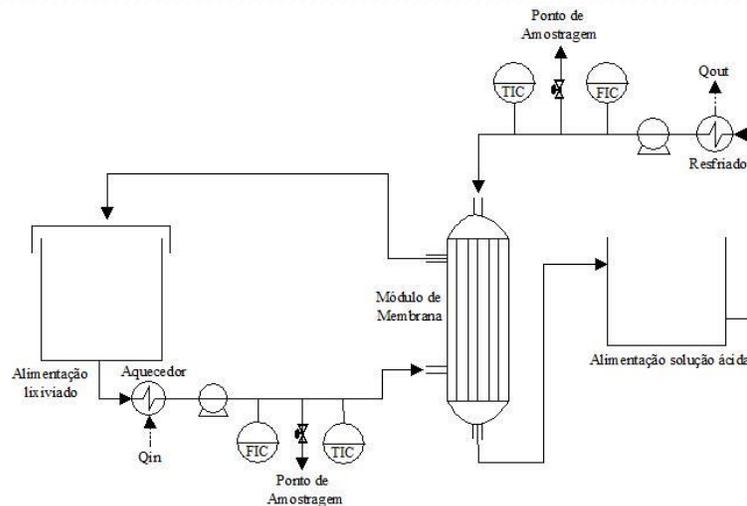


Figura 1 – Esquema do sistema utilizado para a destilação de amônia assistida por membranas

Os ensaios foram realizados durante 3 horas de acordo com as condições estabelecidas na Tabela 1, utilizando uma vazão de  $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  para ambas as correntes. Sendo que, a fase líquida ácida é constituída de uma solução de ácido sulfúrico P. A. de concentração  $0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , que equivale a 80% de excesso em relação à concentração estequiométrica necessária para absorver todo o gás amônia. Anteriormente ao teste, ajustou-se o pH do lixiviado utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de  $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ao longo do ensaio, foram coletadas alíquotas da alimentação de lixiviado e da solução ácida, de modo que a amostragem manteve-se na mesma proporção entre as fases líquidas. Coletou-se amostras nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, e posteriormente realizaram-se as análises de NAT. Ao final de cada ensaio o módulo de membranas foi submetido a uma limpeza física com água corrente a uma vazão de  $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , passando pelo lúmen e pelo casco simultaneamente, e após este procedimento drenava-se a água para preservar as fibras da membrana seca.

Tabela 1 – Condições Operacionais do sistema de destilação de amônia

Ensaio	pH	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	8,8	31,1
2	8,8	48,9
3	11,2	31,1
4	11,2	48,9

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização do lixiviado estão descritos na Tabela 2, no qual se pode observar uma elevada concentração de amônia, bem como de carga orgânica.

Tabela 2 - Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário da CTR-Macaúbas

Parâmetro	Unidade	Valor	Parâmetro	Unidade	Valor
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	6693	NT	mg.L <sup>-1</sup>	2564
COT	mg.L <sup>-1</sup>	4454	NAT	mg.L <sup>-1</sup>	2547
Cor	mg.L <sup>-1</sup>	4030	ST	g.L <sup>-1</sup>	14
pH	-	8,58	STF	g.L <sup>-1</sup>	10
Condutividade	mS.cm <sup>-1</sup>	24,04	STV	g.L <sup>-1</sup>	4
Alcalinidade	mg.L <sup>-1</sup>	22110			

Tendo em vista essas características e idade do aterro sanitário em questão (7 anos), esse lixiviado apresenta as características de um lixiviado proveniente de um aterro sanitário de idade intermediária (5 – 10 anos), contendo concentração de matéria orgânica de 4000 – 10000 mg.L<sup>-1</sup> e biodegradabilidade mediana (Chian e DeWalle, 1976 *apud* Renou *et al.*, 2008), fatores esses que constituem um desafio para seu tratamento. Além disso, observa-se elevada concentração de amônia, resultado corroborado por aqueles encontrados por outros autores (Surmacz-Górska *et al.*, 2000 e Kaczorek e Ledakowicz, 2002 *apud* Kulikowska e Klimiuk, 2008). Ressalta-se que no lixiviado estudado, a amônia representa 99% do nitrogênio total presente, sendo assim adequado à realização da destilação assistida por membranas visando a remoção e recuperação de amônia.

Na Tabela 3 encontram-se apresentados os resultados dos ensaios de destilação assistida por membranas em relação ao efeito do pH e da temperatura na eficiência de remoção de amônia.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de destilação assistida por membranas em relação ao efeito do pH e da temperatura na eficiência de remoção de amônia

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	NH <sub>3</sub> (g)(%) <sup>1</sup>	Remoção de NAT (%)	Recuperação de NAT (%)
1	8,8	31	26,1	38	86
2	8,8	49	63,1	67	60
3	11,2	31	99,3	91	84
4	11,2	49	99,8	96	71

<sup>1</sup>Estimado por meio da equação de equilíbrio da amônia na temperatura e pH do ensaio

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, para um pH de alimentação correspondente a 11,2, o aumento da temperatura não promoveu um aumento expressivo do percentual de remoção de NAT. Esse fato pode ser melhor explicado ao se avaliar o efeito da temperatura e do pH na especiação da amônia.

Em meios aquosos, a amônia ioniza-se, dando origem ao íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), conforme a equação (1) (Barnes e Bliss, 1983).



A expressão da constante de equilíbrio da reação representada pela equação (1) é dada pela

equação (2).

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad (2)$$

Em que  $K_a$  é a constante de dissociação da amônia ionizada,  $[NH_3]$  é a concentração molar da amônia livre,  $[NH_4^+]$  é a concentração molar da amônia ionizada e  $[H^+]$  é a concentração do íon hidrogênio.

O valor da constante de equilíbrio também depende da temperatura da solução, conforme expresso pela equação (3) (Emerson *et al.*, 1975).

$$pK_a = 0,09018 + \frac{2729,92}{273,15+T} \quad (3)$$

Em que T é a temperatura em °C.

Tendo em vista as equações (2) e (3), observa-se que a proporção entre as formas livre ( $NH_3$ ) e ionizada da amônia ( $NH_4^+$ ) será dependente tanto do pH quanto da temperatura do meio. As curvas de percentual de amônia livre estimadas a partir das equações (2) e (3), encontram-se apresentadas na Figura 2.

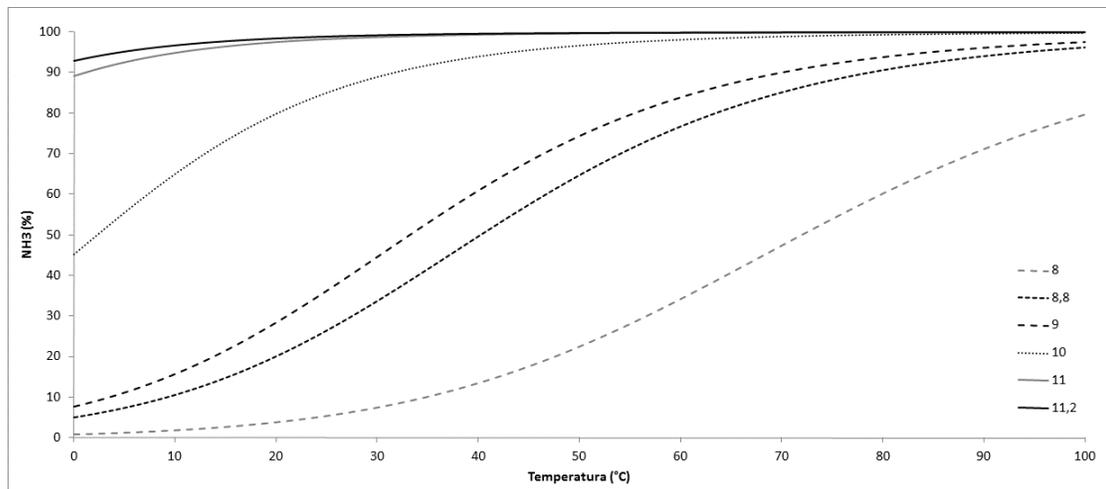


Figura 2 - Curvas de percentual de amônia livre em função da temperatura e do pH do meio

Conforme apresentado na Figura 2, para um valor de pH correspondente a 11,2, tanto para a temperatura de 31°C quanto para 49°C, cerca de 99% da amônia se encontra na forma livre. Tendo em vista que a membrana permite apenas a passagem de espécies na fase vapor, a eficiência de remoção encontra-se diretamente relacionada ao percentual de amônia livre. Assim, uma vez que a temperatura para a condição analisada não influencia de forma expressiva na especiação da amônia, a variação de temperatura entre os testes não irá influenciar na remoção de NAT, conforme foi observado, sendo obtidos elevados percentuais de remoção para ambas as condições.



XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

Já para um pH de alimentação correspondente a 8,8, o aumento da temperatura de 31°C para 49°C promoveu um aumento do percentual de remoção, o qual passou de 38 para 67% (Tabela 3). Esse fato pode ser explicado pela influência da temperatura na especiação da amônia para um pH correspondente a 8,8 (Figura 2). Para uma temperatura de 31°C estima-se que 26% da amônia se encontra na forma livre, enquanto que para uma temperatura de 49°C esse percentual corresponde a 63%. Uma vez que o percentual de remoção está relacionado ao percentual de amônia livre, tem-se que o aumento da temperatura nessas condições promoveu o aumento da remoção. O aumento do percentual de remoção de amônia em função da temperatura também foi verificado por Hasanoğlu *et al.* (2010). Nesse trabalho, foi avaliado um sistema de destilação por membranas no modo de contato direto utilizando como alimentação soluções sintéticas contendo de 200 a 500 ppm de amônia. Observou-se que para uma solução contendo 450 ppm de amônia, o aumento da temperatura de alimentação de 35°C para 50°C acarretou o aumento da remoção de 65% para 72% em 90 minutos de teste. Conforme discutido pelos autores, o aumento da remoção está relacionado com o aumento da pressão parcial da amônia decorrente do deslocamento do equilíbrio gás-líquido, o que aumenta a força motriz para a transferência de massa através da membrana. Deste modo, ao se analisar conjuntamente os resultados obtidos no presente estudo e os dados apresentados na Figura 2, conclui-se que para valores de pH inferiores a 11, o aumento da temperatura promove um aumento do percentual de amônia livre e, conseqüentemente, um aumento de seu percentual de remoção.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente estudo mostraram a potencialidade do emprego da destilação assistida por membranas na remoção e na recuperação de amônia de aterro sanitário na forma de sulfato de amônio. Observou-se que a especiação apresenta um importante papel no desempenho do processo, de forma que quanto maior a fração de amônia livre maior será o percentual de remoção. Além disso, verificou-se também que para valores de pH inferiores a 11, o aumento do gradiente de temperatura acarreta o aumento da eficiência de remoção. Esse resultado mostra-se promissor uma vez que o processo de destilação assistida por membranas permite a utilização tanto de energia solar quanto de calor residual para promover o gradiente de temperatura, o que resulta em uma redução dos custos associados à utilização de agentes alcalinizantes, necessários para promover o deslocamento do equilíbrio no sentido de produção de amônia livre.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CAPES, CNPq e pelo apoio financeiro.

#### 6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: American Public Health Association, 2005.

BARNES, D.; BLISS, P.J. *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. London: E. & F.N. SponLtd, 1983.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

CHIAN, E.S.K.; DEWALLE F.B. *Sanitary landfill leachates and their treatment Journal of the Environmental Engineering Division*, v. 102 (2), p. 411-431, 1976 apud RENO, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN P. *Landfill leachate treatment: Review and opportunity. Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 468-493, 2008.

DING, Z.; LIU, L.; LI, Z.; MA, R.; YANG, Z. *Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): the comparison of three configurations. J. Membr. Sci.*, v. 286, p. 93-103, 2006.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. *Membrane Distillation: recente developmentes and perspectives. Desalination*, v. 356, p. 56-84, 2015.

EMERSON, K.; RUSSO, R.C.; LUND, R.E.; THURSTON, R.V. *Aqueous ammonia equilibrium calculations - effect of pH and temperature. Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, v. 32, p. 2379-2383, 1975.

HASANOĞLU, A.; ROMERO, J.; PÉREZ, B.; PLAZA, A. *Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 530-537, 2010.

KACZOREK, K.; LEDAKOWICZ, S. *Deamonifkacja odcieków z wysypiska na złożu torfowym. Inżynieria i aparatura chemiczna*, v. 3, p. 65-66, 2002 apud KULIKOWSKA, D. ; KLIMIUK, E. *The effect of landfill age on municipal leachate composition. Bioresource Technology*, v. 99 (13), p. 5981-5985, 2008.

MAGALHÃES, N. C.; *Remoção e recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário utilizando membranas contatoras e comparação com processos convencionais*. 2014. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2014.

MANGIMBULUDE, J.C., VAN BREUKELEN, B.M., KRAVE, A.S., VAN STRAALLEN, N.M., RÖLING, W.F.M. *Seasonal Dynamics in Leachate Hydrochemistry an Natural Attenuation in Surface Run-Off Water from a Tropical Landfill. Waste Management*, v. 29, p. 829-838, 2009.

MALAVOLTA, E. MORAES, M.F. *O nitrogênio na agricultura brasileira*. CETEM/MCT, p. 5, 2006.

SOUHAIMI, M. K.; MATSUURA, T. *Membrane distillation: principles and applications*. Xxx: Elsevier, 2011.

SURMACZ-GÓRSKA, J.; MIKSCH, K.; KITA, M. *Możliwości podczyszczania odcieków z wysypisk metodami biologicznymi. Archiwum Ochrony Środowiska*, v. 3 (26), p. 43-54, 2000 apud KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. *The effect of landfill age on municipal leachate composition. Bioresource Technology*, v. 99 (13), p. 5981-5985, 2008.

WANG, L.; WANG, H.; LI, B.; WANG, Y.; WANG, S. *Novel design of liquid distributors for VMD performance improvement based on cross-flow membrane module. Desalination*, v. 336, p. 80-86, 2014.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

