UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COMBINADA COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Raquel Greice de Souza Marotta Alfaia

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos

Rio de Janeiro
Dezembro de 2019

Alfaia, Raquel Greice de Souza Marotta.
AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COMBINADA COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO / Raquel Greice de Souza Marotta Alfaia – Rio de Janeiro, 2019.
184 f.: il.
Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2019.

1. Lixiviado. 2. Coagulação/floculação. 3. Nanofiltração. 4. Osmose Inversa. 5. MFI (*Modified Fouling Index*). I. Campos, Juacyara Carbonelli, orient. II. Título.

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO COMBINADA COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Raquel Greice de Souza Marotta Alfaia

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DO PROGRAMA DE TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Examinada por:

Prof^{a}. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
EQ/UFRJ (Orientadora)

Prof^{a}. Márcia Walquiria de Carvalho Dezotti , D.Sc.
COPPE/UFRJ

Prof^{o}. Alexandre Lioi Nascentes, D.Sc.
UFRRJ

Prof^{a}. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.
EQ/ UFRJ

Blanca Ramalho Quintaes, D.Sc.
COMLURB

Rio de Janeiro
Dezembro de 2019

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Dr. Juacyara Carbonelli Campos pela orientação deste trabalho, pela competência, confiança, paciência e acima de tudo a positividade contagiante. Incrível como ela sempre tinha uma solução pra tudo.
- ✓ À Mariana Mattos Pereira do Nascimento e ao Kleby Soares pelo auxílio em diversos momentos da realização deste trabalho.
- ✓ À colega Alyne Costa pelos momentos de parceria e ao Leandro Matosinhos por sempre estar disposto a auxiliar no laboratório, além da realização das análises de COT.
- ✓ Aos doutores Alexandre, Márcia, Bianca e Mariana por aceitarem o convite de fazer parte da banca de avaliação.
- ✓ A minha mãe pelo amor, incentivo e torcida, presença garantida em todas as etapas da minha vida.
- ✓ À Escola de Química - UFRJ e ao Laboratório de Tratamento de águas e de Reúso de Efluentes - LABTARE por terem permitido a realização dos experimentos em suas instalações;
- ✓ À COMLURB pela coleta e fornecimento do lixiviado.

RESUMO

Alfaia, Raquel Greice de Souza Marotta. Avaliação da eficiência da Coagulação/ floculação combinada com processos de separação por membranas em lixiviado de aterro sanitário. Rio de Janeiro, 2019. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A combinação da coagulação/floculação (C/F) e processo de separação por membrana, nanofiltração (NF) ou osmose inversa (OI), pode ser uma alternativa promissora para o tratamento de lixiviado de aterros sanitários. O objetivo deste trabalho foi tratar o lixiviado estabilizado do aterro controlado de Gericinó (Rio de Janeiro, RJ) através da C/F seguida da NF ou OI de forma a enquadrá-lo nos padrões de descarte. Os parâmetros SDI (*Silt Density Index)* e o MFI (*Modified Fouling Index*) do lixiviado pré-tratado foram aplicados para estimar o *fouling* nas membranas. A caracterização do lixiviado revelou elevada concentração de matéria orgânica: 1.460-2.653 mgDQO/L, 413-701 mgCOT/L, 2.669-5.106 mgPt-Co/L e 544-650 mg/L de substâncias húmicas (SH) e alta concentração de nitrogênio amoniacal (N_{NH3}): 623-1.683 mgN_{NH3}/L. A C/F empregando todos os coagulantes avaliados ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ e Acquapol®) reduziu a concentração de matéria orgânica e a cor do lixiviado. O $FeCl_3$ apresentou melhor desempenho: na melhor condição avaliada (4.200 mg/L e pH 6) houve redução de 78,4% da $abs_{254\ nm}$, 88,9% da cor, 75,5% de SH, 72,4% do COT e 83,9% da DQO. Entretanto, a remoção de N_{NH3} foi de 26%. O SDI não foi adequado para avaliar o potencial do *fouling* na NF ou OI no tratamento de lixiviado, pois esse parâmetro não apresentou sensibilidade para as diferentes amostras de lixiviado pré-tratadas. Já o MFI se mostrou representativo, neste estudo. Os ensaios de NF e OI ratificaram os resultados obtidos com o MFI. A combinação do tratamento C/F e OI com duplo passo na membrana adequou o lixiviado ao padrão exigido nas legislações. Nas condições ideais do tratamento combinado, a remoção dos poluentes ficou acima de 95%, restando 19 mg/L de N_{NH3} no efluente final, tornando-se não tóxico para a bactéria *Vibrio fischeri* (CE_{50} > 100). O custo estimado para tratar o lixiviado do aterro de Gericinó com a rota proposta é de R$ 76/m^3, valor dentro do intervalo encontrado na literatura.

PALAVRAS CHAVE: lixiviado, coagulação/floculação, nanofiltração, osmose inversa, SDI (*Silt Density Index*), MFI (*Modified Fouling Index*) e incrustações.

ABSTRACT

Alfaia, Raquel Greice de Souza Marotta. Evaluation of the efficiency of coagulation and flocculation combined with landfill leachate membrane separation processes. Rio de Janeiro, 2019. Thesis (Doctorate in Technology of Chemical and Biochemical Processes) – School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The combination of coagulation and flocculation (C/F) and membrane separation process (nanofiltration - NF and reverse osmosis - RO) can be a promising alternative for landfill leachate treatment. The objective of this work was to treat stabilized leachate from the Gericinó controlled landfill (Rio de Janeiro, RJ) with C/F and NF or RO to achieve standards established. *Silt Density Index* (SDI) and *Modified Fouling Index* (MFI) parameters of the pretreated leachate were applied to estimate membrane fouling formation. Physical-chemical characterization of this landfill leachates reveals a high concentration of organic material: 1,460-2,653 mgCOD/L, 413-701 mgTOC/L, 2,669-5,106 mgPt-Co/L and 544-650 mg/L humic substances (HS) and a high concentration of ammoniacal nitrogen (N_{NH3}): 623-1,683 mgN_{NH3}/L. $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ and Acquapol® were applied as coagulating agents and reduced the organic matter concentration and the color. The best performance of C/F was with $FeCl_3$. In the best operational condition (4,200 mg/L and pH 6) there was a reduction of 78,4% of absorbance at 254 nm, 88,9% of color, 75,5% of HS, 72,4% of TOC and 83,9% of COD. However, N_{NH3} removal was 26%. SDI was not suitable for assessing the potential for fouling in NF or RO in landfill leachate treatment, since this parameter did not show sensitivity for the different pretreated leachate samples. MFI was representative in this study. NF and RO assays ratified MFI results. The combined treatment C/F and RO with double membrane pass has lead the leachate to standard required by law. In the best operation conditions of the combined treatment the pollutant removal was above 95%, leaving 19 mg/L of N_{NH3}, making it non-toxic to the bacterium Vibrio fischeri (EC_{50} > 100). Estimated cost to treat the leachate from the Gericinó landfill with the proposed route is R$ 76/m^3, being compatible with range from the scientific literature.

KEYWORDS: landfill leachate, coagulation/flocculation, nanofiltration, reverse osmosis, modified fouling index (MFI), silt density index (SDI) and fouling.

CONTEÚDO

I. INTRODUÇÃO 1

I.1 OBJETIVO 4

I.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 4

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6

II.1 A DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS 6

II.1.1 ATERRO SANITÁRIO 9

II.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO 10

II.3 TRATAMENTOS DE LIXIVIADO 18

II.4 PRINCÍPIO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO 21

II.4.1 O AGENTE COAGULANTE CLORETO FÉRRICO 24

II.4.2 O AGENTE COAGULANTE SULFATO DE ALUMÍNIO 28

II.4.3 O AGENTE COAGULANTE ACQUAPOL® 30

II.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS 32

II.5.1 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS 32

II.5.2 PSM QUE UTILIZAM O GRADIENTE DE PRESSÃO COMO FORÇA MOTRIZ 34

II.5.3 PRINCÍPIOS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS QUE UTILIZAM O GRADIENTE DE PRESSÃO 36

II.5.3.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE 36

II.5.3.2 COEFICIENTE DE REJEIÇÃO 42

II.5.3.3 POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO 44

II.5.3.4 FORMAÇÃO DAS INCRUSTAÇÕES 45

II.5.3.5 ÍNDICES DE INCRUSTAÇÃO/DEPÓSITO (MFI e SDI) 48

II.5.4 TRABALHOS DISPONÍVEIS SOBRE TRATAMENTO DE LIXIVIADO POR NF OU OI 50

II.5.5 O TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DO CONCENTRADO DE LIXIVIADO 57

III. MATERIAIS E METODOLOGIA ANALÍTICA 62

III.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO 62

III.2 PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO 66

III.3 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL INCRUSTANTE 68

III.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS 71

III.5 TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DO CONCENTRADO 76

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO 77

IV.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO 77

IV.2 PRÉ-TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO 78

IV.3 DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES SDI E MFI 98

IV.4 TRATAMENTO COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS 105

IV.4.1 NANOFILTRAÇÃO 105

IV.4.2 OSMOSE INVERSA 129

IV.5 AVALIAÇÃO DAS ROTAS DE TRATAMENTO 144

IV.6 PROPOSTA DE ROTA DE TRATAMENTO 149

IV.7 LIMPEZA HIDRÁULICA E QUÍMICA DA MEMBRANA 152

V. ESTIMATIVA PRELIMINAR DE CUSTOS 154

V.1 CAPEX 155

V.2 OPEX 160

V.3 CUSTO TOTAL 163

VI. CONCLUSÕES 164

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 167

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Destinação final de RSU no Brasil em 2017. 7

Figura 2: Representação do balanço hídrico da formação dos lixiviados. 11

Figura 3: Fases de estabilização dos RSU em aterros sanitários. 13

Figura 4: Diagrama de solubilidade do ferro em sistema aquoso e representação dos mecanismos de coagulação. 25

Figura 5: Diagrama de solubilidade do alumínio em sistema aquoso. 28

Figura 6: Representação simplificada do processo de separação por membranas. 32

Figura 7: Processos de separação por membranas por diferença de pressão. 35

Figura 8: Mecanismo de permeação molecular através de membranas porosas e densas. 37

Figura 9: Perfil do potencial químico (μ), da pressão (P) e da atividade (α) através do escoamento em membranas densas - modelo sorção-difusão. 40

Figura 10: Polarização de concentração em escoamento tangencial de efluentes líquidos em membranas. 45

Figura 11: Influência da polarização de concentração e das incrustações na membrana, sobre o fluxo do permeado. 46

Figura 12: Resistências a transferência de massa através de membranas porosas. 47

Figura 13: Curva típica para determinação do índice MFI. 48

Figura 14: Diagrama de blocos com as etapas de avaliação do tratamento do Lixiviado do aterro de Gericinó. 62

Figura 15: Localização geográfica do centro de tratamento de resíduos sólidos de Gericinó. 63

Figura 16: Curva padrão de substâncias húmicas para aplicação do método de SHENG modificado. 65

Figura 17: Equipamento jar-test utilizado nos experimentos de coagulação/floculação. 66

Figura 18: Sistema pressurizado com membrana para ensaio de SDI e MFI. 69

Figura 19: Representação esquemática do sistema para determinação do SDI e MFI através da permeação do efluente em membrana de microfiltração plana. 69

Figura 20: Esquema do sistema de permeação com membrana plana em batelada. 72

Figura 21: Módulo do processo de separação com membrana plana em batelada. 72

Figura 22: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com $FeCl_3$, em pH 6 - 1° ensaio. 79

Figura 23: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com dosagem fixa de 4.000mg/L de $FeCl_3$ - 2° ensaio. 80

Figura 24: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com $FeCl_3$, em pH 6 - 3° ensaio. 81

Figura 25: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 4.200mg/L de $FeCl_3$ - 4° ensaio. 82

Figura 26: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com $Al_2(SO_4)_3$, em pH 6 - 1° ensaio. 85

Figura 27: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 4.365mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ - 2° ensaio. 86

Figura 28: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação $Al_2(SO_4)_3$, em pH 6 - 3° ensaio. 87

Figura 29: Monitoramento dos nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 4.000mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ - 4° ensaio. 88

Figura 30: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com Acquapol®, em pH 6 - 1° ensaio. 90

Figura 31: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 1.500mg/L de Acquapol® - 2° ensaio. 91

Figura 32: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação Acquapol®, em pH 5 - 3° ensaio. 92

Figura 33: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 1.500mg/L de Acquapol®- 4° ensaio. 93

Figura 34: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de nanofiltração NP010. 107

Figura 35: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na NP010 com ΔP= 25 bar. 108

Figura 36: Fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na NP010 com a 25 bar. 109

Figura 37: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de NF NP010 a 25 bar. 110

Figura 38: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de nanofiltração NP030. 114

Figura 39: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na NP030 com ΔP= 25 bar. 116

Figura 40: Fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na NP030 a 25 bar. 117

Figura 41: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de NF NP030 a 25 bar. 118

Figura 42: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de nanofiltração XN45. 122

Figura 43: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na XN45 com ΔP= 25 bar. 124

Figura 44: Fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na XN45 a 25 bar. 125

Figura 45: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de NF XN45 a 25 bar. 126

Figura 46: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de Osmose Inversa BW30. 130

Figura 47: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a OI na BW30 com ΔP= 30 bar. 131

Figura 48: Fluxo de permeado em função do tempo durante a OI na BW30 a 30 bar. 132

Figura 49: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de OI BW30 a 30 bar. 134

Figura 50: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de Osmose Inversa X201. 138

Figura 51: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a OI na X201 com ΔP= 30 bar. 139

Figura 52: Fluxo de permeado em função do tempo durante a OI na X201 a 30 bar. 140

Figura 53: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de OI X201 a 30 bar. 142

Figura 54: Esquemático das rotas de tratamento completo para o lixiviado de Gericinó avaliadas. 145

Figura 55: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) no segundo passo de osmose inversa na X201 a 30 bar do efluente pós combinação da C/F (4.200 mg/L de FeCl3 e pH 6) e da osmose inversa na X201. 148

Figura 56: Fluxo de permeado em função do tempo no segundo passo de osmose inversa na X201 a 30 bar do efluente pós combinação da C/F (4.200 mg/L de FeCl3 e pH 6) e da osmose inversa na X201. 148

Figura 57: Esquemático da proposta de tratamento lixiviado de Gericinó..... 150

Figura 58: Recuperação do fluxo de permeado em função do tempo durante a OI na X201 a 30 bar. 153

Figura 59: Esquemático da rota de tratamento de lixiviado considerada para estimar os custos. 154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Série histórica da gravimetria dos Resíduos Sólidos Urbanos do município do Rio de Janeiro. 8

Tabela 2: Variação da composição de lixiviados gerados em aterros sanitários brasileiros. ... 15

Tabela 3: Características físico-químicas de lixiviados brasileiros. 16

Tabela 4: Idade do aterro sanitário e tratamento do lixiviado mais indicado. 20

Tabela 5: Trabalhos publicados na literatura científica avaliando a eficiência do tratamento de lixiviado pelo processo de coagulação/floculação, utilizando o $FeCl_3$ como agente coagulante. 26

Tabela 6: Trabalhos publicados na literatura científica avaliando a eficiência do tratamento de lixiviados pelo processo de coagulação/floculação, utilizando o $Al_2(SO_4)_3$ como agente coagulante. 29

Tabela 7: Trabalhos publicados na literatura científica avaliando a eficiência do tratamento de lixiviados pelo processo de coagulação/floculação, utilizando coagulantes a base de Acácia Negra. 31

Tabela 8: Comparativo entre os coeficientes de rejeição de substâncias nos processos de nanofiltração e osmose inversa. 43

Tabela 9: Valores recomendados para índices de depósito/incrustações em membranas OI e NF. 49

Tabela 10: Trabalhos que utilizaram NF e/ou OI para tratar lixiviado de aterro sanitário..... 52

Tabela 11: Trabalhos que propuseram solução para a destinação do concentrado de lixiviado. 60

Tabela 12: Parâmetros e metodologias analíticas empregadas na caracterização do lixiviado. 64

Tabela 13: Condições operacionais fixas para o processo de coagulação/floculação. 67

Tabela 14: Descrição das membranas de nanofiltração. 73

Tabela 15: Descrição da membrana de osmose inversa. 73

Tabela 16: Resultados da caracterização do lixiviado de Gericinó. 77

Tabela 17: Volume do lodo gerado nos ensaios de processo de coagulação/floculação.....95

Tabela 18: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ e Acquapol® no pré-tratamento do lixiviado.....96

Tabela 19: Resultados da caracterização dos efluentes obtidos após o pré-tratamento do lixiviado com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ ou 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ ou 1.500 mg/L de Acquapol®.....97

Tabela 20: Resultado dos ensaios de SDI e MFI para o lixiviado bruto e para os efluentes gerados com o pré-tratamento via coagulação/floculação.....100

Tabela 21: Resultado do parâmetro $SDI_{normalizado}$ para o lixiviado bruto e para os efluentes gerados com o pré-tratamento via coagulação/floculação.....102

Tabela 22: Resultado dos ensaios de MFI após a correção do pH para 8 dos efluentes gerados com o pré-tratamento via coagulação/floculação.....103

Tabela 23: Eficiência de Remoção dos parâmetros principais analisados para comparação nas amostras de efluentes tratados por NF à 25bar na membrana NP010.....111

Tabela 24: Resistências adicionadas durante o processo de nanofiltração na membrana NP010 à 25bar.....112

Tabela 25: Eficiência de Remoção dos parâmetros principais analisados nas amostras de efluentes tratados por NF à 25 bar na membrana NP030.....119

Tabela 26: Resistências adicionadas durante o processo de NF na membrana NP030 à 25 bar. 120

Tabela 27: Eficiência de remoção dos parâmetros principais analisados nas amostras de efluentes tratados por NF à 25 bar na membrana XN45.....127

Tabela 28: Resistências adicionadas durante o processo de nanofiltração na membrana XN45 à 25 bar.....128

Tabela 29: Eficiência de Remoção dos parâmetros principais analisados nas amostras de efluentes tratados por OI à 30 bar na membrana BW30.....135

Tabela 30: Resistências adicionadas durante o processo de osmose inversa na membrana BW30 à 30 bar.....136

Tabela 31: Eficiência de Remoção dos parâmetros principais analisados nas amostras de efluentes tratados por OI à 30 bar na membrana X201. 143

Tabela 32: Resistências adicionadas durante o processo de osmose inversa na membrana X201 à 30 bar. 144

Tabela 33: Caracterização dos efluentes obtidos com maior eficiência de remoção de poluente após a combinação de tratamento do lixiviado (C/F e OI). 147

Tabela 34: Caracterização do efluente final da rota de tratamento proposta nesse trabalho.. 149

Tabela 35: Caracterização do concentrado gerado no primeiro passo na membrana X201 (OI) a partir do lixiviado pré-tratado via C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e pH 6 151

Tabela 36: Estimativa do investimento fixo (CAPEX) para o pré-tratamento via coagulação/floculação. 156

Tabela 37: Parâmetros de projeto e operacionais para o tratamento com membranas. 158

Tabela 38: Estimativa do investimento fixo (CAPEX) no tratamento do lixiviado via osmose inversa. 160

Tabela 39: Estimativa do investimento fixo (CAPEX) no tratamento combinado do lixiviado. 160

Tabela 40: Estimativa preliminar do OPEX do processo de tratamento combinado do lixiviado. 162

Tabela 41: Custo total por m^3 de lixiviado tratado para diferentes períodos de funcionamento da estação de tratamento de lixiviado. 163

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs254nm Absorbância a 254nm

CAPEX *Capital Expenditures*

CEPCI *Chemical Engineering Plants Cost Index*

COT Carbono Orgânico Total

CT Custo Total

CTRS Central de Tratamento de Resíduos Sólidos

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO Demanda Química de Oxigênio

FRV Fator de Redução do Volume

FVMP Frequência de ocorrência dos valores mais provável

LABTARE Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes

MBR Reator Biológico com Membranas

MO Matéria Orgânica

MF Microfiltração

MFI Índice de depósito modificado (*Modified Fouling Index)*

NBR Norma Brasileira

NF Nanofiltração

N_{NH3} Nitrogênio Amoniacal

NT Nitrogênio Total

OI Osmose Inversa

OPEX O*perating Expenditures*

pH Potencial Hidrogeniônico

PNRS Política Nacional de Resíduos Sólidos

POA Processos Oxidativos Avançados

PSM Processos de Separação por Membranas

PSF Polímero Sulfato Férrico

RSU Resíduos Sólidos Urbanos

SDI Índice de obstrução por pastículas (*Silt Density Index*)

SH Substâncias Húmicas

ST Sólidos Totais

UF Ultrafiltração

UT Unidade de Toxicidade

I. INTRODUÇÃO

A produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) representa um dos maiores desafios da atualidade (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017). Em termos mundiais, o crescimento populacional, juntamente com o avanço tecnológico, contribui para o aumento expressivo na geração de resíduos sólidos, representando um risco significativo ao meio ambiente e a saúde pública (DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016; TALALAJ; BIEDKA, 2015).

No Brasil, a geração de RSU foi de 71,6 milhões de toneladas, no ano de 2017, correspondendo ao índice de 1,035 kg/hab/dia. O aumento na geração de RSU foi de cerca de 31% se comparado ao início deste século, superando a taxa de crescimento populacional no país, que neste mesmo período foi 7% (ABRELPE, 2018; IBGE, 2015).

Assim como a maioria dos países em desenvolvimento, o Brasil tem a predominância do uso de um único método de gestão dos resíduos: o aterramento (LUZ et al., 2015). Essa realidade fica evidente ao analisar os percentuais de RSU encaminhados para outras formas de destinação final. No país, em média, apenas 0,8% dos RSU são destinados para unidades de compostagem, 1,4% para unidades de triagem e reciclagem, menos de 0,1% para incineração, menos de 0,1% para *wetland* e 0,3% para outros tipos de unidades (BRASIL, 2012).

Aterro sanitário é a tecnologia mais adotada mundialmente, embora não seja a mais recomendada (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Esse método é considerado uma solução segura para o tratamento de resíduos, mesmo gerando lixiviado e biogás com potencial de acarretar impactos ambientais (DONG et al., 2014). Esses efluentes necessitam ser drenados, coletados, conduzidos e tratados de forma adequada, para que não sejam dispostos no meio ambiente trazendo prejuízos ao ar, solo e corpos hídricos (LIMA et al., 2017).

Lixiviados são efluentes líquidos, produzidos devido à percolação de águas pluviais através dos resíduos sólidos dispostos em aterros, à umidade natural desses resíduos e à própria degradação desses materiais (RENOU et al., 2008b). A composição físico-química do lixiviado é bastante influenciada pelas características dos resíduos aterrados, do volume de precipitações no aterro sanitário, da forma de operação e da idade do aterro (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017). Esses efluentes percolados apresentam alta concentração de material orgânico, além de sais inorgânicos (sulfatos, carbonatos e cloreto de sódio), amônia, compostos nitrogenados, entre outros (LONG et al., 2017).

A necessidade do tratamento do lixiviado, principalmente para remover material orgânico e nitrogênio amoniacal, além de outros componentes tóxicos, é um pré-requisito fundamental a fim de obedecer aos critérios de descarga de efluentes em corpos receptores. A Resolução CONAMA de n°430 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos hídricos, após o devido tratamento, e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na referida resolução (BRASIL, 2011).

Embora haja uma gama de processos físicos, químicos e biológicos destinados ao tratamento de lixiviado, por se tratar de um efluente com composição tão diversificada, não há na comunidade científica uma opinião consensual quanto ao tipo de tratamento mais adequado (MAVAKALA et al., 2016; RENOU et al., 2008a). Assim, muitos pesquisadores se dedicam a aprimorar o processo de remoção dos contaminantes de lixiviado através de combinações de diferentes tipos de tratamento de efluente (CAMPOS et al., 2013; SHU et al., 2016).

Dentre os tratamentos mais habituais está a combinação de processos físico-químicos com tratamentos biológicos (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Os processos biológicos são eficientes para reduzir efetivamente a carga poluidora de lixiviado gerado em aterros sanitários jovens (ZHANG et al., 2013). Contudo, quando se trata de efluente de aterro maduro, o tratamento biológico não é suficiente para alcançar o nível de remoção necessário, sobretudo no caso de lixiviados com características recalcitrantes (TORRETTA et al., 2017). Portanto, exigindo a associação de outras técnicas de tratamento para o efluente final adquira os padrões necessários de descarte (OMAR; ROHANI, 2015; RENOU et al., 2008a).

O tratamento combinado permite maximizar a remoção dos poluentes. Nenhuma unidade com processo único (dentre as tecnologias atualmente disponíveis) é suficiente para tratar lixiviado, sendo essencial a combinação de tratamentos (ZHANG et al., 2013). Neste contexto, os resultados apresentados na literatura científica indicam que a combinação do tratamento físico-químico, coagulação/floculação (C/F), com processo de separação por membranas (PSM) pode ser uma alternativa promissora para tratamento de lixiviado (ALMEIDA et al., 2019; PENG, 2017).

A técnica de tratamento fundamentada em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresenta uma elevada eficiência na remoção de material particulado (ISHAK et al., 2018; VERMA; NARESH KUMAR, 2016). Há vários tipos de coagulantes disponíveis para tratamento de lixiviado, entretanto os mais aplicados podem ser divididos em quatro categorias: hidróxido de cálcio (cal), sais de alumínio, sais de ferro e polímeros (KAMARUDDIN et al., 2017). A cal apresenta a desvantagem de gerar mais lodo, enquanto a coagulação via adição de íons com alta valência, como Fe^{3+} e Al^{3+}, apresenta a vantagem de neutralizar moléculas de substâncias húmicas, além das partículas coloidais (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2009). Já os coagulantes baseados em matérias-primas naturais, como os polímeros catiônicos à base de tanino, apresentam como vantagem a possibilidade de aproveitamento do lodo gerado como fertilizantes orgânicos, pois não possuem sais de alumínio e ferro (MANGRICH et al, 2014; SILVA et al, 2017).

Os processos de filtração por membranas têm apresentado um grande progresso no tratamento de lixiviado, sendo capaz de alcançar os padrões de descarte exigido nas legislações brasileiras (FATIMA; JEHANGIR; BHAT, 2017; WANG et al., 2014). Os PSM como a nanofiltração e a osmose inversa são capazes de remover substâncias dissolvidas em efluentes aquosos, tais como sais inorgânicos e compostos orgânicos, além de reter o material particulado de menor tamanho, que o processo físico-químico não tem o potencial de fazê-lo (ALMEIDA et al., 2019; ÖZYAKA et al., 2015). Todavia, a filtração de lixiviado por membrana apresenta a inconveniência de formação de incrustação (*fouling*), ou seja, possíveis alterações na superfície da membrana provocada pelas espécies presentes no efluente, o que pode gerar fluxos de permeados tão baixos que cheguem a inviabilizar o tratamento como único estágio (RAMASWAMI; BEHRENDT; OTTERPOHL, 2017; SHU et al., 2016).

Dessa forma, há a necessidade do monitoramento adequado dos parâmetros do lixiviado gerado para ajustar as condições da coagualação/floculação e assim minimizar a formação de incrustações e depósitos no tratamento com membranas. Diante do que foi exposto, é proposto neste trabalho, investigar o desempenho do sistema híbrido formado pelo processo de coagulação/floculação com nanofiltração ou osmose inversa para tratar lixiviado.

I.1 OBJETIVO

Avaliar o potencial de remoção de poluentes presentes no lixiviado estabilizado do aterro controlado de Gericinó (Rio de Janeiro - RJ) através do tratamento combinado coagulação/floculação e processo de separação com membranas de nanofiltração ou osmose inversa, de forma a enquadrar o efluente no padrão de descarte da legislação brasileira.

I.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudar as características do lixiviado do Aterro Controlado de Gericinó através da mensuração dos parâmetros físico-químicos (DQO, COT, absorbância em 254 nm, cor, alcalinidade, nitrogênio amoniacal, cloretos, substâncias húmicas e pH), a fim de verificar se o emprego do processo de coagulação/floculação seguido do tratamento com membranas de nanofiltração ou osmose inversa será adequado para este efluente;
- ✓ Determinar o melhor agente coagulante e as condições ideais (dosagem e pH) da coagulação/floculação como pré-tratamento do lixiviado para o tratamento via nanofiltração ou osmose inversa, de forma a minimizar a formação de incrustações e depósitos no processo de separação por membranas;
- ✓ Investigar a aplicabilidade do índice de obstrução por partículas - SDI (*Silt Density Index*) e do índice de depósito modificado - MFI (*Modified Fouling Index*) no tratamento do lixiviado com membranas de nanofiltração e osmose inversa;
- ✓ Avaliar o desempenho de diferentes membranas comerciais de NF e OI em filtrar o lixiviado bruto e pré-tratado via C/F, com base na eficiência de remoção dos compostos poluentes, bem como no fluxo de permeado;
- ✓ Determinar as resistências à filtração do lixiviado por nanofiltração ou osmose inversa devido às incrustações e os depósitos formados na superfície das membranas;
- ✓ Investigar o quanto as limpezas hidráulica e química das membranas são eficientes na recuperação da permeabilidade;

- ✓ Verificar se o efluente obtido a partir da melhor rota de tratamento combinado resulta em qualidade para descarte de acordo com as legislações brasileiras;
- ✓ Estimar o investimento fixo e o custo operacional da melhor rota de tratamento combinado, coagulação/floculação e processos de separação com membranas de NF ou OI, investigada nesse trabalho.

Este trabalho, além da introdução e do objetivo, está estruturado em mais seis itens. No item II são apresentados os fundamentos sobre resíduos sólidos e sua disposição final, lixiviado de aterro sanitário (definição, geração, composição e tratamentos), o padrão para descarte de efluentes conforme as legislações, o método físico-químico coagulação/floculação, o processo de separação por membranas, bem como a revisão bibliográfica relacionada ao tema. No item III os materiais e métodos adotados neste trabalho são descritos, ao passo que no item IV os resultados dos experimentos são apresentados e discutidos. O item V apresenta a estimativa preliminar do investimento fixo e dos custos operacionais para a rota de tratamento combinado proposta a partir dos resultados analisados no item IV. As conclusões e as considerações finais compõem o item VI. Por fim, todas as referências estudadas são listadas no item VII.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será exposta a disposição final de resíduos sólidos urbanos no Brasil. Os conceitos básicos referentes à origem, à composição e ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário serão apresentados neste capítulo. A fundamentação teórica relacionada à técnica de coagulação/floculação e aos processos de filtração por membranas, bem como as suas aplicações e limitações associadas à polarização de concentração e a formação de incrustação serão também abordadas. Um maior destaque será dado aos seguintes processos de separação por membranas: nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), sobretudo aos estudos que já foram publicados sobre sistemas híbridos aplicados ao tratamento de lixiviado.

II.1 A DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS

A Política Nacional de Resíduos Sólidos é um marco para a gestão integrada de RSU no Brasil. Aprovada pelo Congresso Nacional, a lei de n° 12.305, de 2 de agosto de 2010, tem como objetivos: a redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição correta dos rejeitos, a fim de evitar danos ao meio ambiente e a saúde pública. Nesta lei foi definido que o lançamento de resíduos a céu aberto seria proibido, e os estados e municípios teriam como obrigatoriedade o fechamento dos lixões até o ano 2014 (BRASIL, 2010).

No entanto, o cenário da destinação final inadequada de RSU pouco se modificou desde a implantação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (SELUR, 2014). A disfunção é remediada com os chamados aterros controlados, que surgem em áreas que abrigavam os antigos lixões, que passaram por um processo de isolamento do entorno, recebendo a implantação de sistemas de drenagem de lixiviado e de gases, bem como a camada superficial de cobertura dos resíduos (ARGOLO; CERBATO, 2012). A Figura 1 apresenta os números da destinação final de RSU no Brasil, por tipo de destinação, no ano de 2017.

As mais de 35 mil toneladas diárias de RSU despejadas em lixões são resultantes não só do déficit de gestão dos governantes, mas também da falta de consciência de grande parte dos brasileiros que descartam resíduos em terrenos baldios seguida de incineração.

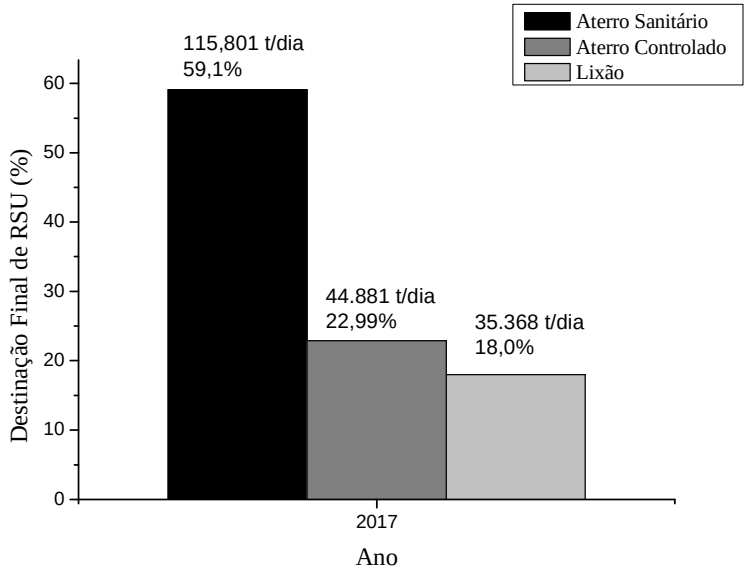


Figura 1: Destinação final de RSU no Brasil em 2017.
Fonte: Adaptado de ABRELPE (2018).

A composição física dos resíduos sólidos urbanos distribui-se principalmente em matéria orgânica putrescível, papel, papelão, tecidos, materiais poliméricos (plásticos e borrachas), vidro, madeira, metais ferrosos e não ferrosos (GUERRERO; MAAS; HOGLAND, 2013). Nesta mistura, existem materiais biodegradáveis, mas também há os que se conservarão na natureza por muito tempo (COX; YESILLER; HANSON, 2015).

Há muitos fatores que influenciam a composição do resíduo gerado por uma localidade (HANSEN et al., 2007), tais como a região geográfica, o tamanho da população, a condição social e seus hábitos alimentares, assim como a atividade econômica predominante, e até mesmo a estação do ano (CAMPUZANO; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, 2016). A geração de RSU não se trata de simples produto da sociedade, esta relacionada com o nível de desenvolvimento, com a taxa de mudança social e econômica, e ainda com a forma adotada para alcançar a modernidade (BROWN, 2015). Praticamente metade dos RSU brasileiros corresponde à matéria orgânica putrescível, assim como ocorre em outros países em desenvolvimento (MIGUEL et al., 2016).

A Tabela 1 apresenta a gravimetria dos RSU da cidade do Rio de Janeiro nos anos de 2001 até 2018. A quantidade de matéria orgânica putrescível elevada revela que no geral não há triagem residencial separando pelo menos o que é orgânico do que é reciclável no município do Rio de Janeiro.

Tabela 1: Série histórica da gravimetria dos Resíduos Sólidos Urbanos do município do Rio de Janeiro.

Componentes (% em massa)	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**	**2018**
Papel-papelão	18,71	18,78	16,06	12,48	13,51	14,83	14,56	15,96	16,08	16,46	16,84	15,99	16,83	15,62	15,14	14,82	14,70	14,31
Plástico	19,77	17,61	19,17	15,44	15,34	14,69	17,15	18,58	20,31	19,11	19,29	19,14	18,99	21,01	17,84	20,24	24,66	15,33
Vidro	3,52	2,74	2,99	3,23	3,24	2,71	2,96	2,79	2,84	2,96	3,19	3,28	3,39	3,46	3,69	3,55	3,46	3,47
Material orgânico putrescível	51,65	55,96	53,04	59,73	60,74	61,35	58,23	56,21	53,63	55,02	52,68	53,28	52,81	52,00	53,60	53,23	49,21	50,51
Metal	1,96	1,97	1,92	1,70	1,65	1,61	1,59	1,51	1,74	1,40	1,68	1,57	1,63	1,65	1,68	1,65	1,51	1,81
Inerte	0,72	0,35	1,46	1,37	0,86	0,75	0,74	1,01	1,09	1,03	1,39	1,81	1,11	1,12	2,00	1,21	1,08	1,76
Folha	1,50	0,60	2,34	2,12	1,06	1,30	1,75	1,09	1,26	1,06	1,12	1,35	1,37	1,00	1,17	0,97	0,84	0,93
Madeira	0,44	0,38	0,66	0,66	0,34	0,33	0,36	0,32	0,34	0,36	0,37	0,34	0,50	0,42	0,54	0,46	0,40	0,52
Borracha	0,29	0,18	0,25	0,22	0,24	0,32	0,21	0,20	0,23	0,21	0,29	0,22	0,32	0,23	0,25	0,25	0,27	0,32
Pano/trapo	1,28	1,21	1,83	1,51	1,58	1,61	1,67	1,60	1,75	1,57	2,09	1,75	1,94	2,00	2,35	2,08	2,30	2,52
Couro	0,10	0,15	0,27	0,27	0,22	0,07	0,23	0,23	0,18	0,14	0,21	0,21	0,27	0,43	0,32	0,32	0,24	0,38
Osso	0,06	0,07	0,01	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	0,01	0,06	0,02	0,01	0,01	0,02	0,09	0,08	0,09	0,18
Coco	-	-	-	1,26	1,17	0,40	0,55	0,47	0,40	0,40	0,60	0,82	0,48	0,65	0,71	0,62	0,92	0,83
Vela/parafina	-	-	-	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	0,02	0,03	0,05	0,03	0,04	0,08	0,04	0,04	0,02
Eletro/eletrônico	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	0,20	0,23	0,20	0,32	0,35	0,53	0,48	0,29	0,38
Absorvente descartável	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,71
Peso específico (Kg/m^3)	169,02	150,81	154,44	153,60	148,35	144,93	143,57	140,60	123,96	111,15	109,09	133,02	134,87	142,51	143,33	162,80	171,36	148,58
Umidade (%)	60,89	63,74	72,49	76,55	50,45	56,86	65,30	50,12	40,26	-	-	36,57	41,25	24,67	31,45	32,16	51,16	51,44

Fonte: QUINTAES (2019).

Antes da disposição em aterro sanitário recomenda-se priorizar a redução de resíduos, a reutilização, a triagem, a reciclagem e a compostagem a fim de minimizar impactos ambientais (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017). A mudança de cultura e de hábitos da população a respeito do consumo consciente e da minimização da geração de resíduos sólidos é um processo longo que necessita de educação ambiental e responsabilidade com o meio ambiente. Enquanto os efeitos dessa nova cultura não forem materializados continuaremos a ter aterros sanitários cada vez mais sobrecarregados.

II.1.1 ATERRO SANITÁRIO

De acordo com a NBR 8.419 (ABNT, 1992), aterro sanitário é um local projetado para disposição final de resíduos sólido urbanos de forma a proteger adequadamente as coleções hídricas superficiais e subterrâneas próximas, bem como os operadores destas instalações e populações vizinhas. Os aterros sanitários devem contar com os seguintes sistemas de proteção ambiental: impermeabilização de base e laterais; recobrimento diário e cobertura final; coleta e drenagem de líquidos percolados; coleta e tratamentos dos gases; drenagem superficial; tratamento de líquidos percolados; e monitoramento (ABNT, 1992; ABNT, 1997).

A técnica de aterramento envolve a disposição dos resíduos no solo, compactação desses materiais ao menor volume possível, seguida da cobertura com camada de terra, e a repetição do processo sucessivamente. Embora consistindo numa técnica simples, os aterros sanitários exigem cuidados especiais, e procedimentos específicos devem ser adotados desde a escolha da área até a sua operação e monitoramento (ABNT, 1997). Além disso, recomenda-se a construção de aterros com vida útil mínima de 10 anos e o seu monitoramento deve prolongar-se, no mínimo, por mais 10 anos após o seu encerramento (ABNT, 1997).

O emprego de aterro sanitário é amplamente adotado em países em desenvolvimento, uma vez que dentre as formas adequadas de disposição final de RSU, é a mais econômica (RENOU et al., 2008a). Além das vantagens econômicas, quando corretamente gerenciado, o aterro sanitário pode minimizar os impactos ambientais, e ainda permitir a decomposição dos resíduos até a eventual transformação em material relativamente inerte e estabilizado (RENOU et al., 2008a). Entretanto não é a técnica mais recomendada na literatura.

As orientações básicas para a operação de aterros brasileiros afirmam que os tipos de resíduos sólidos cujos descartes são permitidos em aterros sanitários brasileiros são os definidos pela NBR 10.004/2004 da ABNT como classe II A (BRASIL, 2006). Isto é, resíduos não perigosos e não inertes, tais como: resíduos sólidos urbanos de origem domiciliar e comercial; resíduos dos serviços de capina, varrição, poda e raspagem; resíduos de gradeamento, desarenação e lodos desidratados das Estações de Tratamento de Esgoto; e também os resíduos desidratados de veículos limpa-fossas; resíduos desidratados de Estações de Tratamento de Água e resíduos sólidos provenientes de indústrias, comércios ou outras origens que tenham sua classificação como Classe II comprovada por laudo técnico de análises laboratoriais, conforme normas específicas da ABNT (ABNT, 2004).

Por fim, os aterros sanitários podem ser comparados com um grande reator onde ocorrem transformações químicas, físicas e biológicas, sofrendo influência de vários fatores: condições climáticas, tipo de resíduo sólido, grau de compactação, infiltração de águas pluviais e até mesmo a própria forma de operação do aterro sanitário.

II.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Lixiviado é o efluente gerado pelo carreamento de moléculas muito diversas, produzidas sob a ação de agentes naturais (os micro-organismos e águas pluviais) nos resíduos depositados entre as camadas do aterro sanitário (RENOU et al., 2008a). Essa é uma evolução complexa, constituída pela sobreposição de mecanismos físicos, químicos e biológicos (RENOU et al., 2008b). Dessa forma, além da dissolução dos elementos minerais, do arraste de partículas e do material solúvel pela água de percolação, o principal responsável pela degradação dos resíduos é a bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas (OMAR; ROHANI, 2015).

Há outras denominações na literatura para o lixiviado, tais como chorume, percolado, sumeiro e chumeiro (D’ALMEIDA & VILHENA, 2000). Trata-se de um efluente de composição bastante variável. Geralmente, esse efluente apresenta alta concentração de material orgânico dissolvido: ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos recalcitrantes (substâncias húmicas e fúlvicas); de íons inorgânicos: amônio, sódio, potássio, cloreto, cálcio, magnésio, ferroso, manganês, sulfato e bicarbonato; de metais pesados: cádmio, níquel, cromo, chumbo, cobre e zinco; e de compostos orgânicos xenobióticos: hidrocarbonetos

aromáticos, halogenados, pesticidas e outros tipos de solventes orgânicos (TORRETTA et al., 2017).

Geralmente esse efluente apresenta-se como líquido de cor escura e de odor fétido, sendo a cor associada a presença de substâncias húmicas e o odor a concentração de amônia (DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016). A Figura 2 apresenta um esquemático do balanço hídrico da formação dos lixiviados.

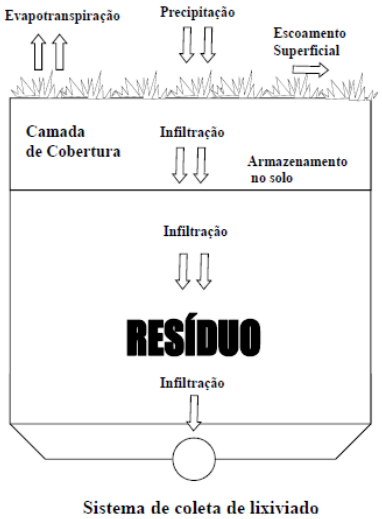


Figura 2: Representação do balanço hídrico da formação dos lixiviados.

O volume de líquido gerado (L) está diretamente relacionado com a quantidade de águas pluviais (AP), com o escoamento superficial (ES), com a capacidade do solo de armazenar água - infiltração (C), e também com as alterações climáticas, que influenciam os fenômenos de evaporação (E) e transpiração (T) (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988). Assim, de modo sumário o volume de lixiviado gerado em aterros pode ser estimado pela Equação 1 a seguir.

$$L = AP - ES - C - E - T \qquad (1)$$

FARQUHAR & ROVERS (1973) analisaram a variação de concentrações dos gases, dos ácidos voláteis e da matéria orgânica durante a degradação e descreveram quatro fases no processo de decomposição. O estudo de RESS (1980) complementou com uma quinta fase. Dessa forma, as fases da decomposição de RSU são:

- ✓ Fase aeróbia - FASE 1 (FARQUHAR; ROVERS, 1973): trata-se da fase inicial, em que ocorre o acúmulo de umidade nas células de resíduos, aumentando com a compactação e a cobertura com terra, até que a capacidade de retenção dos materiais sólidos é ultrapassada e inicia-se a formação de lixiviados. Essa etapa é essencialmente caracterizada pela elevada disponibilidade de oxigênio, em que se verifica a decomposição microbiana aeróbia dos componentes orgânicos biodegradáveis dos RSU. O carbono é convertido em dióxido de carbono (CO_2) e o hidrogênio em água, num processo que ocorre durante poucas semanas.
- ✓ Fase de transição – início da fase anaeróbia - FASE 2 (POHLAND; GOULD, 1986): é a etapa de transição entre a digestão aeróbia para anaeróbia, devido à diminuição do teor de O_2 que foi consumido na fase anterior, o que resulta em condições redutoras.
- ✓ Fase da formação de ácidos - FASE 3 (GOMES, 2009): o aceptor de elétron não é mais o oxigênio, mas sim os íons nitratos e sulfatos. Nesta fase são observadas altas concentrações de metabolitos intermediários (ácidos graxos voláteis) em decorrência da fermentação ácida. As proteínas, os carboidratos e os lipídios pertencentes à massa sólida são convertidos em compostos mais simples, facilitado sua absorção por parte dos micro-organismos. Dessa maneira, ocorre grande produção de lixiviado, a demanda química de oxigênio (DQO) aumenta, elevada acidez e alto teor de sais e elementos metálicos.Verifica-se ainda, a diminuição do pH e a complexação das espécies metálicas.
- ✓ Fase da fermentação metanogênica - FASE 4 (GOMES, 2009): caracterizada pela reação de carbono e hidrogênio, gerando grandes quantidades de metano (CH_4) e conversão de ácidos em compostos mais alcalinos, assim o pH aumenta até atingir a condição de tampão controlado pelo sistema bicarbonato. O potencial de oxi-redução do sistema está baixo e os sulfatos e nitratos são reduzidos a sulfeto e nitrogênio amoniacal, respectivamente. Os fenômenos de complexação e precipitação de metais continuam a ocorrer nesta etapa. A carga orgânica dos lixiviados decresce e a produção de gases aumenta. Ocorre a estabilização dos componentes orgânicos disponíveis (resíduos e os dissolvidos no lixiviado). E a

quantidade de nutriente, que vinha diminuindo gradativamente, se torna limitada (GOMES, 2009).

- ✓ Fase de maturação final - FASE 5 (RESS, 1980): essa fase apresenta uma inatividade relativa e um equilíbrio da atividade biológico, uma vez que há escassez de matéria orgânica, acarretando em diminuição gradativa na produção de CH_4 e CO_2 e estabilização geoquímica do aterro. Até que a produção de gases é interrompida, o oxigênio e espécies oxidadas reaparecem lentamente e acontece o aumento do potencial redox.

A Figura 3 ilustra as fases do processo de degradação dos resíduos até a estabilização da matéria em aterros sanitários.

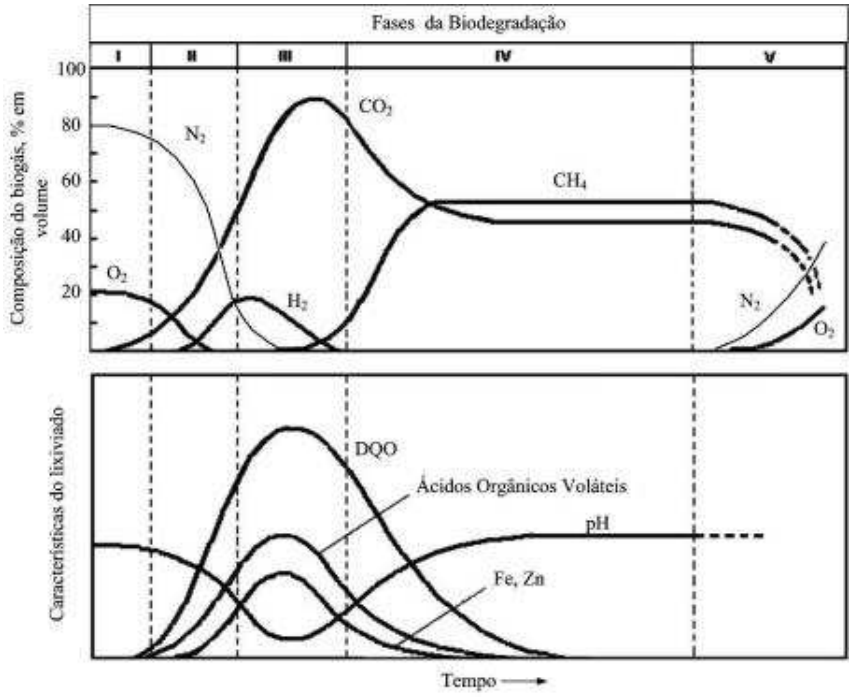


Figura 3: Fases de estabilização dos RSU em aterros sanitários.
Fonte: TCHOBANOGLOUS et al (1993).

Em função das contínuas descargas de resíduos nos aterros e da possibilidade de incursões de oxigênio via fraturas na compactação ou infiltração de água de chuva, é esperada a constatação da ocorrência simultânea das fases de estabilização. Fato este que torna a

identificação do estágio de degradação dos resíduos por meio das características do lixiviado gerado uma análise difícil (LANGE *et al.*, 2006; MOREIRA; BRAGA; FRIES, 2009).

Acrescenta-se que, a composição do lixiviado e a sua taxa de geração variam de uma fase para a outra e refletem a atividade microbiológica que ocorre na massa de resíduos (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

A relação DBO_5/DQO é um parâmetro indicativo da biodegrabilidade do lixiviado e varia com a idade do aterro sanitário (SIL; KUMAR, 2016). Inicialmente essa razão é maior que 0,5 e valores entre 0,4 e 0,6 dão um indicativo que a matéria orgânica presente no lixiviado é altamente biodegradável (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). Já em aterros sanitários antigos, essa relação está entre 0,05 e 0,2, isto ocorre porque lixiviados de aterros com idade avançada apresentam alta concentração de ácidos fúlvicos e húmicos, que são matéria orgânica recalcitrante (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

O termo recalcitrante (ou refratário) está relacionado à dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias na natureza. Por não serem facilmente biodegradável, esses materiais orgânicos persistem e se acumulam no ambiente. Nem sempre esses materiais são tóxicos aos micro-organismos responsáveis pelos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, mas simplesmente são resistentes ao ataque metabólico desses (OMAR; ROHANI, 2015).

A dificuldade da degradação dessas substâncias refratárias depende de vários fatores, tais como: estrutura química com ausência de grupos reativos, capacidade do material recalcitrante ser tóxico para a microflora ou inativar enzimas no processo do metabolismo celular, e capacidade da molécula de complexar ou interagir com elementos ou compostos químicos tornando-se pouco acessível para metabolização (SILVA, 2002).

A recalcitrância pode ser associada com a presença de compostos de elevada massa molar com estruturas complexas, como é o caso das substâncias húmicas (SILVA, 2002). As substâncias húmicas são constituídas de uma mistura heterogênea de compostos, cada fração (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) possuindo uma série de moléculas de tamanhos diferentes e a maioria delas não tendo a mesma configuração estrutural ou grupos reativos na mesma posição (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Trata-se de polímeros amorfos de cor acastanhada a preta, de massa molar relativamente alta e grupos funcionais distintos, formados durante o processo de

decomposição de resíduos vegetais e animais, por reações de oxidação e subsequente polimerização da matéria orgânica (STEVENSON, 1994). A fração ácido húmico é solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido (pH < 2). A fração ácido fúlvico quando solubilizada em álcali, se manterá solúvel a qualquer valor de pH. E a fração huminas é insolúvel em qualquer condição de pH (KJELDSEN et al, 2002).

SOUTO & POVINELLI (2007) analisaram dados publicados na literatura referentes aos lixiviados de vinte e cinco aterros sanitários brasileiros, dentre nove estados brasileiros. Após tratar essas informações utilizando conceitos básicos da estatística, esses pesquisadores disponibilizaram as faixas mais prováveis dos parâmetros físico-químicos que caracterizam o lixiviado brasileiro, um país de clima tropical. A Tabela 2 apresenta os intervalos de valores estimados por SOUTO & POVINELLI (2007) para os principais parâmetros do lixiviado.

Tabela 2: Variação da composição de lixiviados gerados em aterros sanitários brasileiros.

PARÂMETRO	FAIXA MÁXIMA	FAIXA MAIS PROVÁVEL	FVMP (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	750 – 11.400	750 – 7.100	69
DBO (mgO_2/L)	< 20 – 30.000	< 20 – 8.600	75
DQO (mgO_2/L)	190 – 80.000	190 – 22.300	83
N_{NH4+} (mg/L)	0,4 – 3.000	0,4 – 1.800	72
Cloreto (mg/L)	500 – 5.200	500 – 3.000	72
Sólidos totais (mg/L)	3.200 – 21900	3.200 – 14.400	79
Sólidos suspensos totais (mg/L)	5 – 2.800	5 – 700	68
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	5 - 530	5 - 200	62

*FVMP = Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.
Fonte: Adaptado de SOUTO & POVINELLI (2007).

Devido à importância do tema e a constante busca por métodos de tratar este complexo efluente de forma mais eficiente, muitos trabalhos estão disponíveis. É apresentada a Tabela 3 com a caracterização dos lixiviados gerado em aterros controlados ou sanitários de diversas cidades brasileiras.

Tabela 3: Características físico-químicas de lixiviados brasileiros.

Aterro Localização	pH	Alcalinidade $mgCaCO_3/L$	DBO mg/L	DQO mg/L	N_{NH3} mg/L	NT mg/L	Cl^- mg/L	ST mg/L	Referência
São Carlos-SP 1996-2011	8,0	10.687	-	8.566	2.183	2.349	-	15.330	(CONTRERA et al., 2016)
Rolândia-PR A parti de 2002	9,1	4.238	55	1.819	859	997	-	6.556	(KAWAHIGASHI et al., 2014)
Biguaçú-SC 1990-atual	8,5	10.200	1.810	6.251	1.210	-	-	10.200	(CASTILHOS JUNIOR; DALSASSO; ROHERS, 2010)
Jaboatão dos Guararapes-PE 1985-2009	8,1	-	2.164	4.308	1.200	-	-	7.760	(SÁ; JUCÁ; SOBRINHO, 2012)
Minas do Leão-RS A parti de 2001	8,3	10.837	3.397	6.997	1.987	2.361	-	15.987	(BIDONE, 2007; (GOMES; CAETANO, 2010)
Ribeirão Preto-SP 1989-2008	8,1	1.497	534	2.968	1.944	2.001	1.767	8.550	MASSAROTTO, 2010.
Jardinópolis-SP	7,9	1.854	950	3.343	2.608	2.659	4.166	9.095	MASSAROTTO, 2010.
Vale dos sinos-RS ~52 anos	7,8	-	60	346	222	349	324	-	(KLAUCK et al., 2015)
Jóquei Club-DF 1964-2018	8,4	1.660	3.861	5.550	1.216	-	15.580	8.468	(SILVA; BARCELOS, 2014)
(Gramacho) Rio de Janeiro-RJ 1976-2012	8,1	7.025	235	2.698	1.519	-	3.866	10.453	(LIMA et al., 2017)
(Gericinó) Rio de Janeiro-RJ 1988-2014	8,0	3.997	130	1.776	1.181	-	2.322	5.002	(LIMA et al., 2017)
(Seropédica) Rio de Janeiro-RJ 2011-atual	8,1	4.653	295	3.633	1.441	-	4.563	7.744	(LIMA, 2017)
Belo Horizonte-MG 1975-2007*	8,3	5.263	68	2.354	1.055	1.105	2.190	8.801	(MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011)
Vitória - ES A parti de 2002	8,6	10.824	1.746	6.214	1.639	2.248	-	-	(COUTO et al., 2013)

*Nota: Aterro encerrado que recebeu uma Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS). O aterro possui células de aterramento com diferentes idades, entretanto o lixiviado analisado foi oriundo de uma célula de 9 anos.

A idade do aterro é um fator determinante na composição do lixiviado, pois vários parâmetros sofrem transformações à medida que o aterro passa por suas fases de estabilização (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Contudo, o aterro controlado de Jockey Club (mais conhecido como "Lixão da Estrutural"), localizado no Distrito Federal, apresenta relação DBO_5/DQO alta (0,69), mesmo apresentando mais de 50 anos de operação. Ao considerar que este vazadouro ainda estava em operação e recebia toneladas de resíduos sólidos diariamente, esta exceção é esclarecida. Cabe informar, que esse aterro controlado foi finalmente encerrado no dia 20 de janeiro de 2018 (AB, 2018).

Via de regra, os valores dos parâmetros físico-químicos DQO, DBO, cor e COT no início da operação do aterro são altos, e conforme o decurso dos anos, ocorre a estabilização dos resíduos, e assim, esses valores tendem a diminuir continuamente, com exceção do pH. Os lixiviados brasileiros têm alta concentração de matéria orgânica. Entretanto, alguns aterros como os de Gericinó (RJ), Gramacho (RJ), Vale dos Sinos (RS), Rolândia (PR), Belo Horizonte (MG), Seropédica (RJ), apresentam baixas concentrações de material orgânico biodegradável (DBO_5), sugerindo que a maior fração de material orgânico presente nesses aterros são compostos recalcitrantes como ácidos húmicos e fúlvicos.

Destaca-se que o Aterro de Seropédica apresentar a relação DBO_5/DQO muito baixa (0,08), apesar de se tratar de um aterro novo. Este é um fato atípico, já que este aterro sanitário possui 8 anos de operação e a biodegradabilidade, normalmente, é reduzida à medida que a idade dos aterros se torna avançada. Contudo, tal fato pode ser justificado por estudos feitos por SOUTO & POVINELLI (2007) que constataram que ao contrário do que é dito na bibliografia internacional, a transição entre lixiviado novo e estabilizado acontece dentro de dois anos após o início da operação em países tropicais.

Nota-se que os valores de pH para os aterros analisados são altos, estão no intervalo de 7,9 a 9,1, o que pode estar associado à presença de valores elevados de alcalinidade e de amônia, indicando que esses aterros já estão em fase metanogênica.

Em relação aos valores do nitrogênio amoniacal, o aterro Jardinópolis (SP) apresenta uma concentração de 2.608 mg/L, a maior observada entre os aterros pesquisados. A principal fonte de nitrogênio da amônia encontrada no lixiviado é a degradação das proteínas, que constituem 0,5% da massa seca do resíduo (JOKELA et al., 2002).

De acordo com SIL & KUMAR (2019), altas concentrações de nitrogênio amoniacal são encontradas em aterros antigos, como os vazadouros encerrados de São Carlos-SP e Gramacho-RJ, uma vez que uma redução significativa de amônia não ocorre com o passar dos anos de operação. Assim, os lixiviados de aterro estabilizados são ricos em nitrogênio amoniacal, um dos principais fatores responsáveis por sua alta ecotoxicidade. A ecotoxicidade é a propriedade de um material que produz um efeito nocivo ao ecossistema. Apesar de haver uma variedade de compostos que podem causar ecotoxicidade, não é a presença de um composto que indica a ameaça ecotoxicológica, mas sim a relação entre sua dose para um organismo e seus efeitos biológicos (SILVA, 2017).

II.3 TRATAMENTOS DE LIXIVIADO

Os parâmetros do lixiviado dependem (RENOU et al., 2008a): das características dos resíduos dispostos no aterro (composição, teor de umidade, e grau de compactação); de fatores relativos à área de disposição de resíduos (permeabilidade do aterro, escoamento superficial e idade do aterro); e dos fatores climáticos (regime de chuvas e temperatura local).

As técnicas de tratamento de efluentes são divididas em quatro níveis, a saber: pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. O pré-tratamento é aplicado para remover sólidos grosseiros em suspensão, como uma tentativa de evitar obstruções e danos em equipamentos da central de tratamento. Assim, essa etapa representa um condicionamento do efluente para posterior tratamento. Nessa fase as seguintes técnicas são adotadas: gradeamento, peneiramento, desarenação, neutralização e equalização (DAVIS; CORNWELL, 1991).

No tratamento primário são empregadas as seguintes técnicas: sedimentação, coagulação/floculação, flotação e precipitação química. Durante essa etapa, espera-se a remoção dos sólidos suspensos e do material flutuante, bem como diminuição da DBO_5 DAVIS; CORNWELL, 1991).

O tratamento secundário, também chamado de processos biológicos, visam converter a matéria orgânica biodegradável em sólidos inorgânicos, material biológico sedimentável e

gases. Esses processos podem ser aeróbios, anaeróbios e anóxicos[1]. As principais técnicas disponíveis são lodo ativado, lagoas aeradas, lagoas de estabilização, filtros biológicos e digestores anaeróbios (BRAGA et al., 2002).

Por fim, os tratamentos terciários ou tratamentos avançados são aplicados como processos destinados a melhoria da qualidade de efluentes oriundos dos tratamentos primários e/ou secundário. Lagoas de maturação, adsorção com carvão ativado, troca iônica, processos com separação por membranas e processos oxidativos avançados (POA). Estes são capazes de reduzir sólidos em suspensão, matéria orgânica biodegradável e não biodegradável, micropoluentes, cor, sais minerais e nutrientes (DAVIS; CORNWELL, 1991).

Os principais tratamentos aplicados aos lixiviados de aterros sanitários são: biológicos (lodos ativados, lagoas de estabilização aeróbias e anaeróbias e filtros biológicos); físico-químicos (flotação, coagulação/floculação, adsorção, precipitação química, *stripping* de amônia, ajuste de pH, oxidação química, troca iônica, tratamento eletroquímico); filtração por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa), processos oxidativos avançados (Fenton e ozonização) e sistemas naturais (*wetlands*) (RENOU et al., 2008a; WILLIAMS, 2005).

O tratamento biológico é mais indicado para lixiviados que apresentem alta concentração de matéria orgânica - DQO > 10.000 mg/L (ZHANG et al., 2013). E para os lixiviados com alta concentração de nitrogênio amoniacal e baixa razão de matéria orgânica biodegradável, o tratamento mais indicado é o físico-químico combinado ou não com o biológico (TORRETTA et al., 2017). Outros critérios também devem ser analisados na escolha do tratamento mais adequado para o lixiviado, como a relação entre a idade do aterro e a composição química dos resíduos (RENOU et al., 2008a).

A Tabela 4 apresenta os tipos de tratamento aplicados ao lixiviado de acordo com a idade dos aterros. O tratamento biológico é altamente eficiente para o tratamento de lixiviado de aterros jovens (<5 anos), devido à sua simplicidade e relação custo-eficácia, o tratamento biológico é aplicado quando o lixiviado apresenta uma alta concentração de materiais facilmente biodegradáveis (PENG, 2017).

---

[1] As condições anóxicas, tal como as anaeróbicas, implicam a ausência de oxigênio. No entanto, em condições anóxicas pode verificar-se a existência de compostos como o nitrato ou o sulfato para serem utilizados como agentes oxidantes na decomposição de matéria orgânica.

Tabela 4: Idade do aterro sanitário e tratamento do lixiviado mais indicado.

Tratamento do Lixiviado	Idade do Aterro Sanitário (anos)		
	Jovem (< 5)	**Médio (5-10)**	**Maduro(>10)**
Tratamento Combinado com Esgoto Doméstico	A	B	C
Recirculação	A	B	C
Processo Aeróbio	A	B	C
Processo Anaeróbio	A	B	C
Evaporação Natural	A	A	A
Coagulação/floculação	C	B	B
Precipitação Química	C	B	C
Carvão Ativado	C	B	A
Oxidação Química	C	B	B
Absorção de Amônia em Coluna Recheada	C	B	B
Troca iônica	A	A	A
Microfiltração	C	-	-
Ultrafiltração	C	-	-
Nanofiltração	A	A	A
Osmose Inversa	A	A	A

Legenda: A-Bom; B-Suficiente; C-Insuficiente;
Fonte: Adaptado de (ABBAS et al., 2009).

No entanto, o tratamento biológico não é recomendável aos aterros maduros (> 10 anos), que estão na fase metanogênica e apresentam BOD_5/DQO < 0,1, isto é, contêm compostos de difícil degradação, como ácidos húmicos e fúlvicos (DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016).

Em geral, para lixiviados de aterros maduros faz-se necessário o emprego de um tratamento terciário para atingir os padrões de descarte do CONAMA n°430 (BRASIL, 2011), o qual estabelece que a concentração residual de nitrogênio amoniacal não pode ser superior a 20 mg/L para efluentes percolados. A busca de tecnologias eficientes no tratamento de lixiviados estabilizados vem se intensificando na tentativa de adaptar esses efluentes aos padrões ambientais. Nesse contexto, muitos pesquisadores têm analisado o desempenho de

tratamentos híbridos envolvendo processos físico-químicos (DASTYAR; AMANI; ELYASI, 2015; SHU et al., 2016).

A seguir serão apresentadas algumas especificações sobre o tratamento do lixiviado com o uso da coagulação/floculação ou processos de separação por membranas, bem como o estado da arte da combinação dessas duas técnicas, que é o foco desse trabalho.

II.4 PRINCÍPIO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O processo químico de coagulação é aplicado em lixiviados para remover principalmente, sólidos suspensos (SS), partículas coloidais, compostos orgânicos não biodegradáveis e metais pesados (DASTYAR; AMANI; ELYASI, 2015).

Coagulação é a técnica de desestabilização de partículas coloidais e a floculação é o processo de agregação e neutralização de coloides (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Como geralmente estes processos ocorrem concomitantemente, é usual referir-se a técnica de tratamento de efluente como coagulação/floculação (LABANOWSKI; PALLIER; FEUILLADE-CATHALIFAUD, 2010).

Trata-se de um processo que visa a remoção de partículas de tamanho da ordem de 0,1 a 0,01μm, que sedimentam naturalmente de forma lenta, posto que esses coloides apresentam propriedades elétricas capazes de gerar repulsão entre si, impedido a aglomeração, e portanto dificultando a sedimentação (KAMARUDDIN et al., 2017). Quando duas partículas coloidais se aproximam, devido ao movimento browniano que as mantêm em constante movimento, atuam obre elas as forças de atração (forças de Van der Waals) e as forças de repulsão (devido à força eletrostática ou da camada elétrica dupla), o que impede a agregação entre as partículas e a consequente não formação dos flocos (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2009).

A desestabilização dos coloides pode ser conseguida por diversos meios tais como: calor, agitação, processos biológicos, passagem de corrente elétrica ou por adição de agentes coagulantes químicos (DAVIS; CORNWELL, 1991).

No caso da coagulação química, para que ocorra a formação dos flocos, faz-se necessário alterar a força iônica do meio com a adição de sais metálicos ou polímeros catiônicos orgânicos (RENOU et al., 2008b). Para favorecer a coagulação com coagulantes do

tipo inorgânico podem ser empregados íons de alta valência como Fe^{3+} e o Al^{3+}, pois quanto maior a valência do íon, maior será a sua capacidade de coagular (LABANOWSKI; PALLIER; FEUILLADE-CATHALIFAUD, 2010). Os polímeros catiônicos apresentam perspectivas promissoras por serem biodegradáveis e não deixarem o alumínio e o ferro residual no efluente (LONG et al., 2017).

Segundo DI BERNARDO & SABOGAL PAZ (2009), a coagulação via adição de íons com alta valência neutraliza moléculas de substâncias húmicas, além das partículas coloidais, pois estas substâncias também apresentam carga residual negativa em meio aquoso.

O fenômeno de coagulação é o resultado de quatro mecanismos individualmente ou a combinação desses: compressão da dupla camada elétrica; adsorção e neutralização; varredura; e adsorção e formação de pontes (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Ocorre a coagulação por compressão da dupla camada difusa, quando há a introdução de um eletrólito indiferente, ou seja, o qual não tem característica de hidrólise ou de adsorção (como sais simples, por exemplo, o cloreto de sódio) em um sistema coloidal. Isto porque, a concentração elevada de íons positivos e negativos (força iônica grande) no meio aquoso levará ao aumento na densidade de cargas na camada difusa, que para se manter eletricamente neutra, tem seu volume reduzido (diminuição da espessura), de forma que as forças de van de Waals sejam dominantes, o que elimina a estabilização eletrostática (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Na coagulação pelo mecanismo de adsorção e neutralização de carga ocorre adsorção específica, devido à interação entre coagulante e coloide (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

De acordo com DI BERNARDO & DANTAS (2005), a coagulação pelo mecanismo varredura está relacionada à formação de precipitados. Assim, segundo esses autores, dependendo da concentração de sal metálico, do valor de pH, da velocidade de mistura rápida, da natureza e da distribuição dos tamanhos de partículas, poderá ocorrer a formação de precipitados como o $Al(OH)_3$ e o $Fe(OH)_3$, quando for adicionado sais de alumínio e de ferro, respectivamente.

A Reação I e Reação II representam a formação de precipitados para os casos em que os agentes coagulantes forem o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) ou o cloreto férrico ($FeCl_3$), respectivamente.

$$Al_2(SO_4)_3.14H_2O_{(aq)} \leftrightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + 3H_2SO_{4_{(l)}} + 8H_2O_{(l)} \quad (I)$$

$$FeCl_{3_{(s)}} + 3H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3HCl_{(l)} \quad (II)$$

Em geral, os flocos formados pelo mecanismo varredura são maiores que os obtidos pela coagulação via adsorção e neutralização de cargas, e portanto, sedimentam ou flotam mais facilmente (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Ainda segundo esses autores, o a coagulação gerada pela introdução de sais de ferro ou de alumínio em efluentes aquosos, ocorre principalmente por varredura.

O mecanismo de coagulação por adsorção e formação de pontes ocorre quando o agente coagulante aplicado são polímeros de grandes cadeias moleculares, isto é, massa molar acima de 10^6 (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Esses atuam como pontes entre a superfície em que estão aderidos e outras partículas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Em resumo, o processo de coagulação/floculação ocorre em duas etapas. Na primeira, a de mistura rápida e hidrólise ocorre quando cátions do agente coagulante formam fortes ligações com átomos de oxigênio, coordenando moléculas de água e liberando átomos de hidrogênio (íons H^+), acarretando redução do valor de pH da solução. Os produtos gerados são as espécies do cátion hidrolisadas (LIBÂNO, 2008). Quando ocorre o contato das espécies hidrolisadas com os contaminantes presentes, estas causam sua desestabilização. Esta etapa está relacionada com a dosagem de coagulante e o pH de coagulação (LIBÂNO, 2008).

Na segunda etapa, a de mistura lenta, ao contrário da primeira, é requerida baixa energia. E acontece quando as partículas desestabilizadas se aproximam e colidem, ocorrendo então a formação dos flocos (floculação), que podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração (LIBÂNO, 2008).

As partículas formadas na coagulação possuem tamanho da ordem de 1μm, porém sob lenta agitação essas partículas tendem a se aglomerar formando flocos visíveis (DAVIS; CORNWELL, 1991). A velocidade de agitação mecânica do meio é um parâmetro importante, pois altas turbulências podem provocar a ruptura dos flocos, que são de difícil decantação. Assim, o processo de tratamento pode ser conduzido em um ou mais tanques, sendo constituído de uma etapa de agitação rápida para a coagulação e de uma agitação lenta para a floculação (DAVIS; CORNWELL, 1991).

As maiores vantagens desta técnica são a praticidade e a boa qualidade dos efluentes obtidos (ALFAIA et al., 2019). De acordo com SHU *et al*. (2016), trata-se de uma técnica simples e econômica, baseada no emprego de sais de ferro ou de alumínio capazes de aglomerar os compostos orgânicos ou coloidais presentes no lixiviado.

II.4.1 O AGENTE COAGULANTE CLORETO FÉRRICO

A adição do cloreto férrico ($FeCl_3$) ao lixiviado resulta na sua hidrólise e assim, os complexos de ferro ficam positivamente carregados. Os sólidos suspensos na água unem-se aos complexos de ferro resultando na coagulação e neutralização dos sedimentos que possuem cargas negativas (LIBÂNO, 2008).

A seguir, são listadas as reações de hidrólise correspondentes ao cloreto férrico em meio aquoso de acordo com JOHSON & AMIRTHARAJAH (1983).

$$Fe(OH)_{3(s)} + 3H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \quad (III)$$

$$Fe(OH)_{3(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow FeOH^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \quad (IV)$$

$$Fe(OH)_{3(s)} + H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow Fe(OH)^{+}_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (V)$$

$$Fe(OH)_{3(s)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe(OH)^{-}_{4(aq)} + H^{+}{}_{(aq)} \quad (VI)$$

A solubilidade de várias espécies mononucleares de ferro (III) é ilustrada no diagrama apresentado na Figura 4. As linhas mais espessas representam a concentração total aproximada de ferro solúvel após a precipitação de $Fe(OH)_3$. Conforme ilustrado, a região de operação para a precipitação de ferro, $Fe(OH)_3$, situa-se entre pH 7 e 9 com solubilidade mínima em pH 8,0. No diagrama são ilustrados os mecanismos de coagulação.

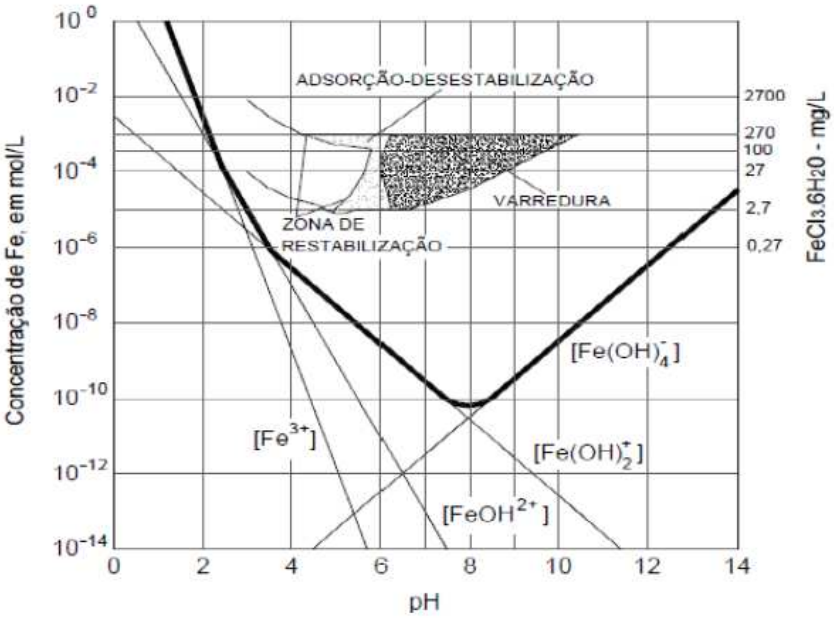


Figura 4: Diagrama de solubilidade do ferro em sistema aquoso e representação dos mecanismos de coagulação.
Fonte: Adaptado de JOHSON & AMIRTHARAJAH (1983).

O diagrama de solubilidade do metal ferro mostra as regiões de predominância de cada espécie química que esse elemento químico pode formar quando está em solução em função do pH do meio. Cada linha que se observa no gráfico representa o equilíbrio entre o $Fe(OH)_3$, que é sólido e insolúvel, e um determinado íon de ferro solúvel em solução $(Fe)^{3+}$ ou $Fe(OH)^{2+}$ ou $Fe(OH)^{+}$ ou $Fe(OH)^{4-}$. Quando o sistema está em cima da linha coexistem o $Fe(OH)_3$ insolúvel e o determinado íon de ferro. Esta linha separa duas áreas, em uma delas predomina o íon de ferro solúvel e na outra o $Fe(OH)_3$ insolúvel (FERREIRA, 2013).

A solubilidade do ferro diminui na medida que o pH aumenta até um valor de pH igual a 8, uma vez que o aumento do pH favorece a formação do $Fe(OH)_3$ com relação as espécies Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$. No entanto, acima deste valor de pH começa a aumentar a solubilidade do ferro, visto que se favorece a formação da espécie $Fe(OH)_4^{-}$.

O tratamento de lixiviados de aterros sanitários maduros através do processo de coagulação/floculação utilizando o cloreto férrico ($FeCl_3$) apresenta desempenho satisfatório na remoção de material recalcitrante (FELICI et al., 2013). Este método é muito adotado como pré-tratamento, principalmente para processos biológicos e processos de separação com membranas como nanofiltração ou osmose inversa, ou ainda como polimento final para remover a matéria orgânica não biodegradável remanescente (RENOU et al., 2008a).

A Tabela 5 resume alguns resultados divulgados na literatura científica sobre o tratamento de lixiviado pelo processo de coagulação/floculação com o emprego do coagulante $FeCl_3$.

Tabela 5: Trabalhos publicados na literatura científica avaliando a eficiência do tratamento de lixiviado pelo processo de coagulação/floculação, utilizando o $FeCl_3$ como agente coagulante.

Local	Etapa do tratamento	Dosagem ($mgFeCl_3/L$)	pH	$DQO_{inicial}$ (mg/L)	Eficiência de Remoção de DQO (%)	Referência
(Thessaloniki, Grécia)	Pré-tratamento	4.353	7,9	5.350	75,0	(TATSI et al., 2003)
(Changsha, China)	Pré-tratamento	10.000	8,0	10.623	56,4	(LIU et al., 2012)
New River (Flórida, EUA)	Pré-tratamento	3.575	7,5	2.915	40,0	(SINGH; TOWNSEND; BOYER, 2012)
Gericinó (RJ, Brasil)	Único tratamento	1.741	5,0	1.981	62,4	(FERREIRA, 2013)
Londrina (Paraná,Brasil)	Pós-tratamento	1.161	3,0	2.264	81,0	(FELICI et al., 2013)
Kahrizak (Teerã, Irã)	Pré-tratamento	1.500	7,0	11.280	65,0	(MORADI; GHANBARI, 2014)
(Vila Real, Portugal)	Pré-tratamento	2.000	5,0	5.700	63,0	(AMOR et al., 2015)
Jakuševec (Zagreb, Croácia)	Pré-tratamento	2.902	7,9	1.380	65,7	(DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016)
Reator de compostagem (China)	Pré-tratamento	1.200	6,0	2.780	62,8	(SHU et al., 2016)
Oum Azza (Rabat, Marrocos)	Pós-tratamento	4.400	8,4	11.520	80,0	(BAKRAOUY et al., 2017)
Seropédica (RJ, Brasil)	Pré-tratamento	3.000	4,0	3.633	70,0	(LIMA et al., 2017)
Gramacho (RJ, Brasil)	Pré-tratamento	700	5,0	2.595	58,0	(WEBLER; MAHLER; DEZOTTI, 2018)
(Selangor, Malásia)	Pré-tratamento	1.118	6,0	5.123	76,9	(ISHAK et al., 2018)

A eficiência de remoção de matéria orgânica de lixiviados é satisfatória, isto é, acima de 56%, principalmente para os casos de lixiviado de aterros sanitários maduros, que geralmente apresentam maior concentração de material refratário. Como o caso do aterro de Londrina, que opera há mais de 30 anos e apresentou eficiência de remoção de DQO de 81%.

Observa-se que a maioria dos trabalhos pesquisados, que utilizaram o cloreto férrico como agente coagulante, obtiveram o pH ótimo dentro da faixa de 5,0 a 8,0. Exceto pelos trabalhos de BAKRAOUY et al. (2017), que estudaram o processo de coagulação/floculação no pH natural do lixiviado (8,4); e os de FELICI et al. (2013) e de LIMA et al. (2017), que obtiveram como pH ótimo os valores 3,0 e 4,0, respectivamente.

A dosagem de agente coagulante adicionada, nesses trabalhos, encontra-se dentro de uma ampla faixa, 700 a 10.000 mg$FeCl_3$/L, apresentando valores de remoção de DQO acima de 56%. A variedade de dosagem de cloreto férrico e de pH ótimos para a coagulção-floculação do lixiviado demonstra, que as condições otimizadas de tratamento dependerão tanto da concentração quanto do tipo de matéria orgânica presente em cada amostra de lixiviado. Destaca-se que a composição do lixiviado é tão complexa que até mesmo quando as amostras são oriundas do mesmo aterro sanitário não é possível estimá-la.

De acordo com SANTOS (2009), as condições de coagulação e floculação (pH, tipo e dosagem de agente) são usualmente distintas no tratamento de efluentes devido à presença das substâncias húmicas, que são moléculas de massa molecular variada e com propriedades estruturais diferentes.

Além disso, na maior parte dos trabalhos pesquisados, o processo de coagulação/floculação foi aplicado como técnica de pré-tratamento, geralmente seguido do tratamento por PSM (DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016; SHU et al., 2016; SINGH; TOWNSEND; BOYER, 2012) ou por processo oxidativo avançado (AMOR et al., 2015; ISHAK et al., 2018; LIMA et al., 2017; MORADI; GHANBARI, 2014; WEBLER; MAHLER; DEZOTTI, 2018)

FELICI et al. (2013) e BAKRAOUY et al (2017) aplicaram a C/F como pós-tratamento de efluente tratado biologicamente. O trabalho de FERREIRA (2013) avaliou o processo de coagulação/floculação como única etapa de tratamento, pois tinha como objetivo comparar a coagulação com eletrocoagulação. TATSI et al (2003) e LIU et al (2012) estudaram a C/F com o cloreto férrico para tratar o lixiviado e concluíram que está deve ser uma etapa de pré-tratamento.

II.4.2 O AGENTE COAGULANTE SULFATO DE ALUMÍNIO

O produto inorgânico sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$, também denominado como"*alúmen*", é comercializado na forma hidratada: $Al_2(SO_4)_3.xH_2O$, disponível em pó ou granulado. A Figura 5 apresenta o diagrama de solubilidade do alumínio em função do pH.

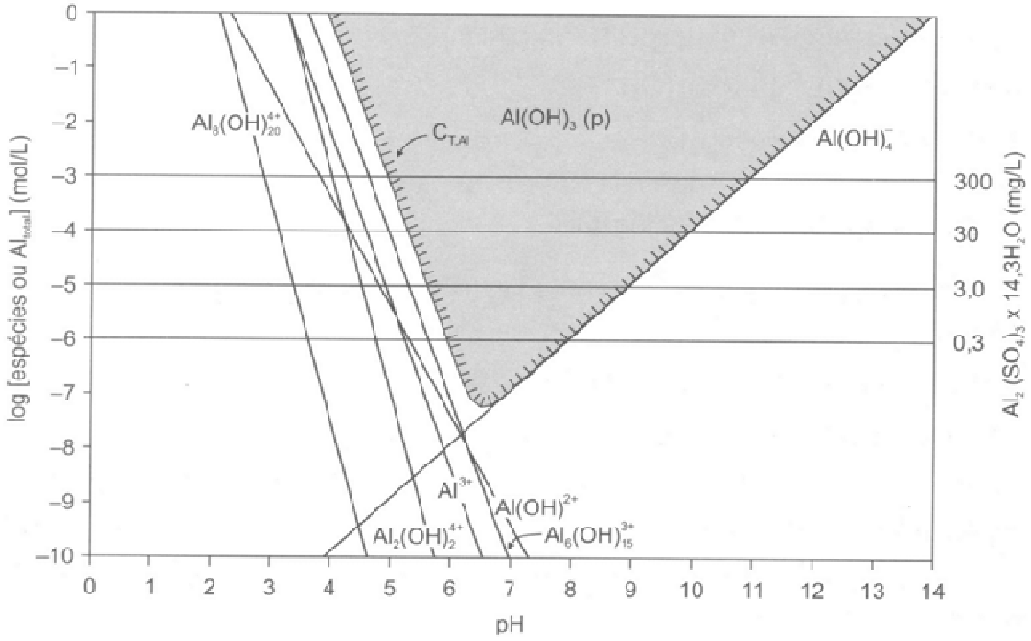


Figura 5: Diagrama de solubilidade do alumínio em sistema aquoso.
Fonte: Adaptado de DI BERNARDO e DANTAS (2005).

O comportamento do íon Al^{3+} em solução aquosa é muito similar ao do íon Fe^{3+}, com a diferença de formar um maior número de espécies polinucleadas (LIBANIO, 2010). No caso do alumínio o hidróxido insolúvel é o $Al(OH)_3$ e as espécies solúveis são compostos hidroxilados que apresentam cargas positivas e o $Al(OH)_4^-$. Como se pode observa na Figura 5, o comportamento da solubilidade do alumínio é similar ao do ferro no sentido que com um aumento de pH há diminuição da solubilidade na medida que aumenta a estabilidade do $Al(OH)_3$ chegando a um mínimo de solubilidade no valor de pH 6,5 (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A Tabela 6 apresenta alguns resultados encontrados na literatura científica para o tratamento de lixiviados com $Al_2(SO_4)_3$.

Tabela 6: Trabalhos publicados na literatura científica avaliando a eficiência do tratamento de lixiviados pelo processo de coagulação/floculação, utilizando o $Al_2(SO_4)_3$ como agente coagulante.

Local	Etapa do tratamento	Dosagem ($mgAl_2(SO_4)_3/L$)	pH	$DQO_{inicial}$ (mg/L)	Eficiência de Remoção de DQO (%)	Referência
(Jeandelaincourt, França)	Pré-tratamento	11.975	5,5	4.100	40	(AMOKRANE; COMEL; VERON, 1997)
(Gramacho, Rio de Janeiro)	Pré-tratamento	700	4,5	3.455	23	(SILVA, 2002).
(Thessaloniki, Grécia)	Pré-tratamento	3.167	7,0	5.350	56	(TATSI et al., 2003)
(Asturias, Espanha)	Único tratamento	5.000	6,0	4.814	27	(CASTRILLÓN et al., 2010)
(Camaçari e Dias D'avila, Bahia)	Pós-tratamento	1.853	9,5	1.350	85	(NASCIMENTO, 2013)
(Vila Real, Portugal)	Pré-tratamento	1.027	6,0	5.700	39	(AMOR et al., 2015)
(Mohammedia, Marrocos)	Único tratamento	1.991	5,3	2.430	60	(ASSOU et al., 2016)
(Seropédia, Rio de Janeiro)	Único tratamento	4.235	4	6.336	40	(SILVA, 2017)

É possível observar que os trabalhos pesquisados, que utilizaram o sulfato de alumínio como agente coagulante, obtiveram o pH ótimo dentro da faixa de 4,0 a 7,0. Exceto pelo trabalho de NASCIMENTO (2013), que a propósito apresentou a melhor eficiência de remoção da DQO, 85%, foi alcançada com uma concentração de 1.853 $mgAl_2(SO_4)_3/L$ e pH 9,5.

Assim como ocorreu com os trabalhos que aplicaram o $FeCl_3$, nota-se que as faixas de pH e dosagem de $Al_2(SO_4)_3$ são bem amplas, o que ratifica a complexidade do lixiviado gerado em diferentes aterros sanitários, bem como a necessidade de ajustar as condições da coagulação/floculação de acordo com o lixiviado gerado em cada caso, para que o pré-tratamento seja eficiente em minimizar a formação de incrustações e depósitos no PSM.

Uma comparação entre os resultados apresentados nas Tabela 5 e Tabela 6, em geral, revela que a eficiência de remoção do agente cloreto férrico é maior que a do sulfato de alumínio, dada a maior amplitude do pH para formação do precipitado, hidróxido férrico e dado que o principal mecanismo de coagulação desses agentes é a varredura (LIBANIO, 2010; DI BERNARDO e DANTAS, 2005). No entanto, o sulfato de alumínio possui as vantagens de menor custo e maior disponibilidade, além de demandar menos cuidados quanto a corrosão (LIBANIO, 2010).

II.4.3 O AGENTE COAGULANTE ACQUAPOL®

Os polímeros catiônicos orgânicos podem ser utilizados alternativamente como coagulantes, devido sua capacidade de neutralizar cargas superficiais de partículas coloidais em suspensão, promovendo sua aglomeração e sedimentação (SILVA; ALMEIDA; CAMPOS, 2016). Os principais produtos naturais utilizados como coagulantes e floculantes são à base de Quitosana, a Moringa oleífera e os taninos vegetais.

Os taninos são classificados como polímeros polihidroxifenólicos, solúveis em água, cuja massa molecular situa-se entre 500 a 3.000 Da, podendo ser classificados em hidrolisáveis e condensados (MANGRICH et al., 2014). Trata-se de uma classe de metabólitos secundários das plantas, sendo encontrados em folhas, frutos, raízes e cascas (MANGRICH et al., 2014).

Para a transformação do tanino sem carga em um polímero catiônico, também chamado de tanato quaternário de amônio, é realizada a reação de Mannich, na qual um aldeído (geralmente metanal) reage com um aminocomposto ou com cloreto de amônio e com o extrato de tanino (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018).

Uma das principais fontes de taninos é a espécie vegetal *Acacia mearnsii* (*Wildemann*), conhecida como Acácia Negra, que tem sua origem na Austrália (VAZ et al., 2010). Atualmente, a Acácia Negra é largamente cultivada no sul do Brasil e serve como matéria-prima para a produção de diversos biocoagulantes comerciais como o Tanfloc® e o Acquapol® (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018).

Uma das vantagens de utilizar taninos vegetais é a capacidade de adsorver metais dissolvidos, além de diminuir a toxicidade do meio (SILVA; ALMEIDA; CAMPOS, 2016). A Tabela 7 apresenta um resumo de trabalhos disponíveis na literatura em que foram utilizados coagulantes orgânicos a base de Acácia Negra no tratamento de lixiviado de aterros. O melhor resultado de redução da DQO do lixiviado foi o obtido por SILVA; ALMEIDA; CAMPOS (2016), no qual o pré-tratamento alcançou 68% de remoção.

Tabela 7: Trabalhos publicados na literatura científica avaliando a eficiência do tratamento de lixiviados pelo processo de coagulação/floculação, utilizando coagulantes a base de Acácia Negra.

Local	Agente coagulante	Dosagem (mg/L)	pH	$DQO_{inicial}$ (mg/L)	Eficiência de Remoção de DQO (%)	Referência
Aterro de Guarapuava (PR)	Acquapol OF18	80	7-8	770	28,0	(HETKA et al., 2016)
Aterro de Seropédica (RJ)	Acquapol C	1.500	5	4.235	68,0	(SILVA; ALMEIDA; CAMPOS, 2016)
Aterro de Campo Mourão (PR)	Tanfloc SG	1.100	8,2	110	32,0	(MACRUZ, 2015)
Aterro de Maringa (PR)	Tanfloc SL	30	7,6	376	aumentou	(BASSANI, 2010)

O tratamento do lixiviado oriundo do Aterro de Maringa com o coagulante natural Tanfloc SL reduziu 100% da turbidez, praticamente. Contudo, inesperadamente, a DQO aumentou. BASSANI (2010) atribuiu esse efeito a possíveis interferências dos cloretos presentes no efluente, que pode aumentar o valor da DQO ao ser oxidado pelo dicromato. Já que o lixiviado bruto em questão, apresentava elevada concentração de cloretos (2.114,4 - 9.984,4 mg/L). É sabido que altas concentrações de sais de cloreto no efluente influenciam a análise de DQO, pois é adicionado ao meio reacional, o catalisador sulfato de prata (Ag_2SO_4), e como a prata reage com haletos para formar precipitados (nesse caso o AgCl), pode ocorrer a redução da quantidade efetiva de catalisador em solução. Por outro lado, o íon cloreto pode ser oxidado a cloro (Cl_2) durante o teste, exercendo DQO (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006). Para evitar essa interferência negativa no teste de DQO, os pesquisadores poderiam ter seguido a recomendação do *Standard Methods* de adicionar sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) em quantidades estequiométricas para formar o precipitado $HgCl_2$ ou diluir a amostra de efluente (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

Cabe informar, que os poucos artigos disponíveis sobre a atuação dos polímeros catiônicos naturais são sobre clarificação de águas para consumo humano e tratamento de efluentes industriais. Há escassez de trabalhos sobre agentes coagulantes naturais empregados no tratamento de lixiviado. O que indica a necessidade de mais estudos sobre a ação de polímeros naturais como constituintes de coagulantes e floculantes para tratar efluentes.

Nesse trabalho foi avaliado o desempenho do agente coagulante Acquapol®. Trata-se do nome comercial para a Acácia Negra, um polímero natural que pode ser empregado como coagulante, o qual atua pelo mecanismo de neutralização de carga.

Por fim, a ampla faixa de dosagem ótima de coagulante, tanto orgânico quanto dos sais inorgânicos, e de pH ótimo demonstram que as condições otimizadas de tratamento dependerão tanto da concentração quanto do tipo de matéria orgânica presente em cada amostra de lixiviado, até mesmo quando gerados no mesmo aterro sanitário. Devido a isso, há a necessidade um monitoramento adequado da qualidade do lixiviado gerado para ajustar as condições da C/F e assim minimizar a formação de incrustações e depósitos no PSM.

II.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Membranas são barreiras seletivas que dada uma força motriz promovem a separação das espécies presentes na alimentação em duas correntes: o concentrado e o permeado (Figura 6). O permeado é mais diluído em relação à espécie menos permeável, enquanto o concentrado é mais rico na espécie menos permeável.

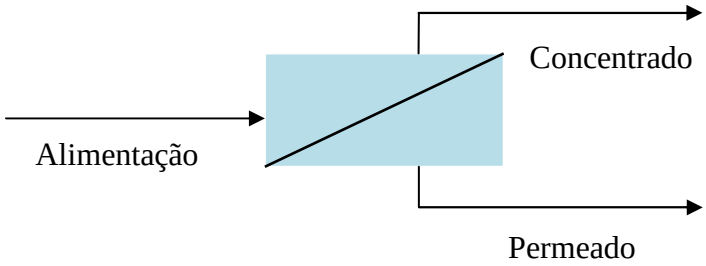


Figura 6: Representação simplificada do processo de separação por membranas.

II.5.1 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso apenas em termos de gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial). Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada o transporte das

diferentes espécies pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os PSM atingiram o estado de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Algumas destas vantagens foram pontuadas por FERRAZ (2003):

- ✓ Economia de energia → os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis.
- ✓ Seletividade → importante característica dos PSM, visto que a separação é dada pela diferença entre as propriedades dos componentes, como tamanho, forma, carga elétrica, solubilidade e difusividade.
- ✓ Condições brandas de operação → são geralmente conduzidos em temperatura ambiente, sendo, por isso, indicados na separação de misturas com componentes termolábeis.
- ✓ Simplicidade de operação e escalonamento → os processos de separação são extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento. Os sistemas são modulares e os dados para dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos com módulos de membrana de mesma dimensão dos utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra.

As membranas podem ser classificadas conforme sua morfologia ou estrutura em densas ou porosas. Membranas densas são aquelas que envolvem etapas de dissolução e difusão através do material constituinte da membrana, enquanto que as porosas são aquelas cujo transporte ocorre preferencialmente por convecção, em que ocorre arraste do soluto pelo solvente (BAKER, 2004).

Ambas as membranas, densas ou porosas, podem ainda ser classificadas como isotrópicas, ou seja, apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da

espessura; ou anisotrópicas, em outras palavras, apresentam características morfológicas diferentes ao longo da espessura. As membranas anisotrópicas caracterizam-se por uma região superior muito fina, chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são formadas pelo mesmo material, são chamadas de anisotrópica integral, caso diferentes materiais sejam empregados, são denominadas anisotrópica composta (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Em função do material de composição, as membranas podem ser naturais, sintéticas, neutras ou carregadas, e podem ser diferenciadas em: orgânicas (materiais poliméricos) ou inorgânicas (materiais cerâmicos ou metálicos) (BAKER, 2004).

Quanto à geometria, as membranas podem ser planas ou cilíndricas. A geometria cilíndrica dão origem aos módulos de membranas dos tipos: tubular, capilar e de fibra oca. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Quanto ao modo de operação, os PSM podem ser operados de modo frontal ou tangencial, em que a alimentação escoa paralelamente à superfície da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Na filtração frontal de misturas (*Dead End Filtration)*, os materiais retidos acumulam-se na superfície da membrana. Este é um modo de operação transiente, pois a concentração de soluto adjacente à membrana aumenta com o tempo (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Já na filtração de efluentes em escoamento tangencial (*Cross Flow Filtration*), a alimentação escoa paralelamente, enquanto que o permeado é transportado transversalmente, ambos em relação à superfície da membrana (BAKER, 2004). Este modo de operação limita o acúmulo da quantidade de material retido na superfície da membrana fornecendo condição de regime estacionário de transferência de massa (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

II.5.2 PSM QUE UTILIZAM O GRADIENTE DE PRESSÃO COMO FORÇA MOTRIZ

Os processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são indicados para concentrar, fracionar ou purificar soluções diluídas,

principalmente as aquosas (ABBAS et al., 2009). As diferentes características dos tipos de PSM são necessárias para se adequarem as particularidades da separação desejada. Dessa forma, a presença de partículas em suspensão, a natureza e o tipo de solutos exigem processos diferenciados. Dentre os processos que se utilizam da diferença de pressão como força motriz estão a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Conforme ilustrado na Figura 7, estes processos são capazes de reter solutos das mais variadas dimensões, desde bactérias na microfiltração até sais monovalentes, como íons de sódio, na osmose inversa.

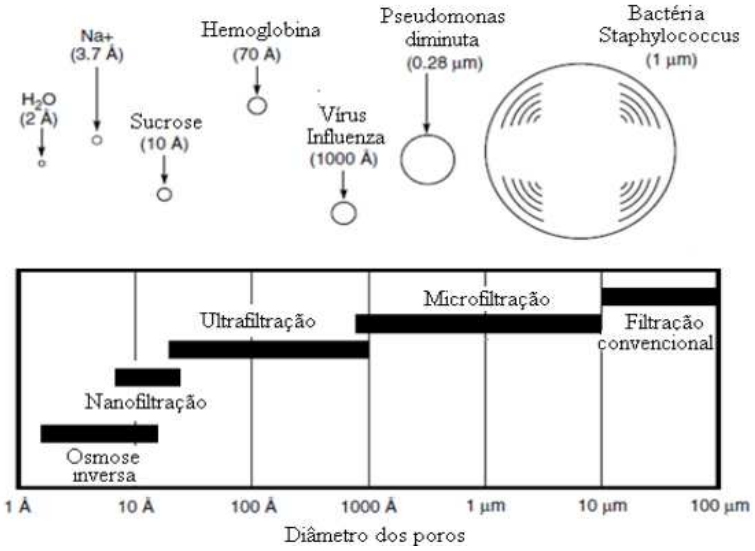


Figura 7: Processos de separação por membranas por diferença de pressão.
Fonte: adaptado de BAKER (2004).

Assim, os processos de MF, UF, NF e OI podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração que utilizam, membranas cada vez mais fechadas, isto é, com tamanho de poros cada vez menores (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). No caso da OI admite-se mesmo que não existam poros na superfície da membrana, trata-se de membranas densas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Quanto menor o diâmetro dos poros, maior a resistência à transferência de massa. Portanto, faz-se necessário maior diferencial de pressão para se obter fluxos de permeado viáveis (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Embora os processos de MF, UF, NF e OI

tenham todos o gradiente de pressão como força motriz, o mecanismo de separação diverge, na MF e na UF o mecanismo de separação é a exclusão por tamanho, já na NF além da exclusão por tamanho ocorre difusão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). E quanto ao mecanismo da OI é via sorção-difusão (BAKER, 2004).

II.5.3 PRINCÍPIOS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS QUE UTILIZAM O GRADIENTE DE PRESSÃO

Os parâmetros e condições de operação mais importantes para PSM que empregam o diferencial de pressão como força motriz são: pressão, fluxo de permeado (permeabilidade), polarização da concentração, formação de incrustações, porosidade e seletividade (coeficiente de rejeição).

A permeabilidade (L_P) é uma medida do fluxo das espécies que atravessam a membrana. Está relacionada com o fluxo de permeado em relação à pressão de operação. O fluxo de permeado representa a quantidade (volumétrica, molar ou mássica) de permeado por unidade de área da membrana e por tempo.

II.5.3.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE

A relação entre o fluxo do solvente através da membrana (J_w) com o gradiente de pressão (∇P) figura na Equação 2 (BAKER, 2004).

$$J_w = A\nabla P \qquad (2)$$

Em que A é uma constante de proporcionalidade dependente das características da membrana e da mistura a ser processada.

Considerando o transporte em uma única direção, X, transversal a membrana, teremos a Equação 3.

$$J_W = A\frac{\Delta P}{\Delta X} \qquad (3)$$

Coma a permeabilidade é a propriedade que exprime a medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece a passagem de um dado solvente, o inverso da permeabilidade expressa a resistência total (R_T) que o meio oferece ao transporte (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Por isso, uma outra forma de representar a Equação 3 seria através da Equação 4.

$$J_w = \left(\frac{1}{\eta R_T}\right)\Delta P; \quad L_p = \frac{1}{\eta R_T} \qquad (4)$$

Em que, η é a viscosidade dinâmica do solvente ou da solução que permeia a membrana.

Uma das maiores vantagens dos PSM é a capacidade das membranas de funcionarem como barreiras seletivas (ZHANG et al., 2013). Há dois modelos adotados na comunidade científica para a descrição do mecanismo de transporte dos solutos nesses processos (Figura 8).

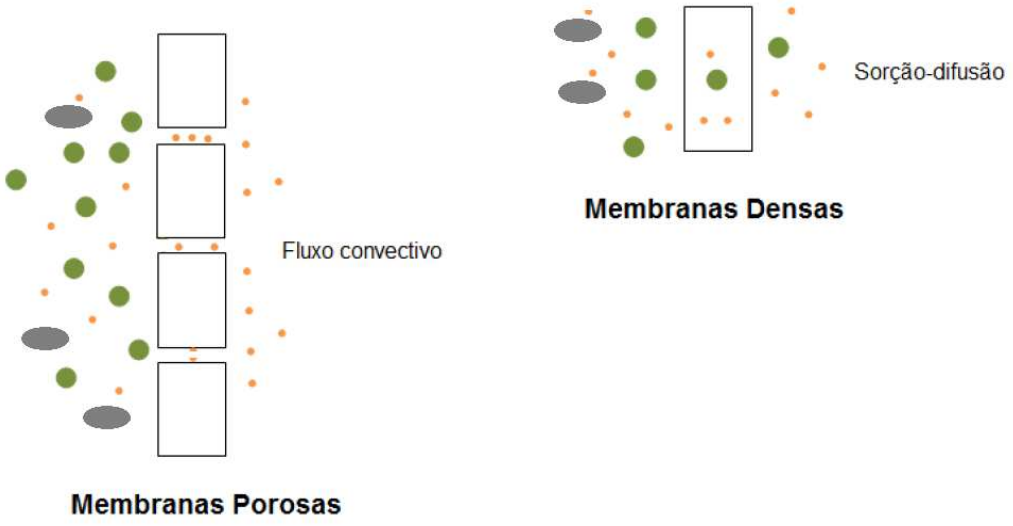


Figura 8: Mecanismo de permeação molecular através de membranas porosas e densas.
Fonte: Adaptado de BAKER (2004).

O modelo de exclusão por tamanho ocorre em membranas porosas, no qual os solutos são transportados por convecção através dos poros, ou seja, o transporte acontece devido ao fluxo do próprio solvente, em que só as moléculas que forem menores que o diâmetro dos poros conseguirão atravessar a membrana (BAKER, 2004). O outro modelo é denominado sorção-difusão, que é empregado para explicar o fenômeno de mecanismo de transporte em membranas dessas (BAKER, 2004). Nesse último modelo, ainda de acordo com o mesmo autor, ocorre a sorção das moléculas na superfície da membrana, seguida pela difusão das espécies dissolvidas através da matriz, formando um gradiente de concentração. Dessa forma, os permeantes são separados em razão da diferença de solubilidade dos materiais na membrana, assim como, pela distinção da velocidade com que cada material difunde através dessa (BAKER, 2004).

Cabe informar que independentemente do modelo utilizado para o fluxo de solvente, o fluxo permeado de soluto i (J_i) pode, no caso mais geral, ser calculado utilizando-se a lei de Fick, expressa pela Equação 5 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$J_i = J_w C_i^m - D_i \frac{dC_i}{dX} \quad (5)$$

Em que C_i^m representa a concentração média do soluto i entre os dois lados da membrana, D_i é o coeficiente de difusão do soluto i na fase líquida, no interior dos poros e C_i é a concentração do soluto i, que varia ao longo da espessura da membrana.

Nesta última equação, o primeiro termo representa a contribuição convectiva ao fluxo do soluto. O segundo termo representa a parcela difusiva, ou seja, representa a quantidade de soluto que atravessa a membrana devido à existência de um gradiente de sua concentração ao longo da espessura da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Vale ressaltar, que nos processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a contribuição difusiva ao fluxo de soluto, via de regra, e desprezível face à parcela convectiva, esse é o caso da NF. Já no nos processos de OI, as membranas como não são porosas, o fluxo do permeado será difusivo, srguindo o mecanismo sorção-difusão.

O modelo sorção-difusão para transporte em membranas admite três etapas fundamentais (BAKER, 2004): a primeira etapa é a sorção das moléculas na superfície da

membrana; seguida pela difusão das espécies dissolvidas através da matriz; e da partição do soluto no permeado.

De acordo com BAKER (2004), a descrição matemática do transporte por difusão através de barreiras seletivas pode ser realizada correlacionando o fluxo permeado de um determinado componente i (J_i), ao gradiente de seu potencial químico ($d\mu_i/dx$) como informado na Equação 6.

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dX} \qquad (6)$$

Em que L_i é um coeficiente de proporcionalidade.

Quando a força motriz é restrita aos gradientes de pressão e concentração, caso da osmose inversa, o potencial químico é descrito pela Equação 7.

$$d\mu_i = RT\, dln(\gamma_i n_i) + \upsilon_i dP \qquad (7)$$

Em que n_i é a fração molar do componente i, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i, υ_i é o volume molar do componente *i e P* é a pressão.

Considerando-se o equilíbrio termodinâmico entre as interfaces da membrana e as fases líquidas, tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado, não há diferença no potencial químico (Equação 8).

$$\mu_{i,0} = \mu_{i,o(m)} \quad e \quad \mu_{i,p} = \mu_{i,p(m)} \qquad (8)$$

Em que $\mu_{i,0}$ é o potencial químico do componente i no efluente de entrada, próximo a interface da membrana com a alimentação; $\mu_{i,0(m)}$ é o potencial químico do componente i na interface da membrana com a alimentação; $\mu_{i,p}$ é o potencial químico do componente i no efluente de saída, próximo a interface da membrana com o permeado; $\mu_{i,p(m)}$ é o potencial químico do componente i na interface da membrana com o permeado.

Outra consideração que deve ser feita, a pressão aplicada em uma membrana densa é constante ao longo de toda a sua espessura, sendo o gradiente de potencial químico através da membrana função somente do gradiente de concentração (BAKER, 2004). A partir dessas

duas considerações, a Figura 9 ilustra o mecanismo sorção-difusão para efluentes líquidos em membranas densas.

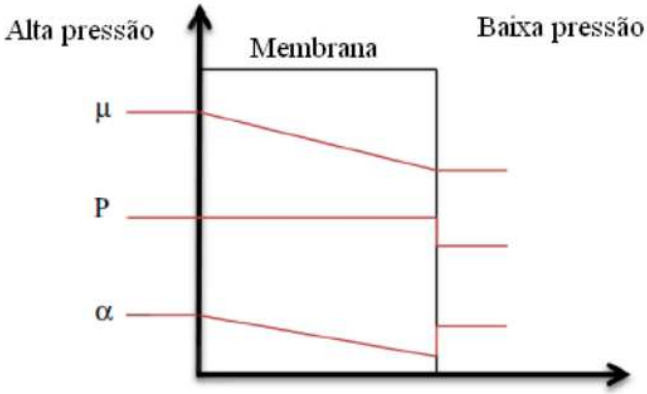


Figura 9: Perfil do potencial químico (μ), da pressão (P) e da atividade (α) através do escoamento em membranas densas - modelo sorção-difusão.
Fonte: Adaptado de BAKER (2004).

No processo de OI, aplica-se uma pressão na corrente de alimentação maior que a pressão osmótica do sistema, dessa forma sucede a formação de um gradiente de concentração (diferença da atividade através da membrana), resultando no fluxo de permeado que é expresso pela Equação 6. Entretanto, como não há diferencial de pressão ao longo da espessura da membrana, pode-se combinar a Equação 6 com a Equação 7, e considerar γ_i constante, chegando na Equação 9.

$$J_i = -\frac{RTL_i}{n_i}\frac{dn_i}{dX} \qquad (9)$$

Transformando a fração molar (n_i) da Equação 9 em concentração mássica do componente i, resulta na Equação 10.

$$J_i = -\frac{RTL_i}{C_i}\frac{dC_i}{dX} \qquad (10)$$

Considerando o regime estabelecido e integrando a Equação 10, obtém-se o fluxo através da membrana do componente i em função da diferença de concentração entre as interfaces da membrana, ou seja, descrito de acordo com a primeira Lei de Fick, Equação 11.

$$J_i = D_i \frac{\left(C_{i,0(m)} - C_{i,p(m)}\right)}{l} \qquad (11)$$

Em que l é a espessura da membrana e D_i o coeficiente de difusão. O $C_{i,0(m)}$ é a concentração do componente i na superfície da membrana no lado da alimentação e $C_{i,p(m)}$ é a concentração do componente i na superfície da membrana no lado do permeado.

Assim, a Equação 11 pode ser substituída pela Equação 12, resultando na Equação 13.

$$C_{i,0(m)} = K_i^L C_{i,0} \quad (12)$$
$$C_{i,p(m)} = K_i^L C_{i,p}$$

Em que K_i^L é o coeficiente de sorção do componente i na membrana, $C_{i,0}$ é a concentração do componente i no efluente de alimentação e $C_{i,p}$ é a concentração do componente i no efluente permeado.

$$J_i = \frac{D_i K_i^L}{l}\left(C_{i,0} - C_{i,p}\right) \quad (13)$$

Por fim, chega-se a Equação 14 para o fluxo do soluto (J_i):

$$J_i = B\left(C_{i,0} - C_{i,p}\right) \qquad (14)$$

Em que B é a constante de permeabilidade do soluto na membrana.

Quanto ao o fluxo do solvente (J_w) é expresso pela Equação 15.

$$J_w = A(\Delta P - \Delta\pi) \qquad (15)$$

Em que, ΔP é o diferencial de pressão através da membrana, o $\Delta\pi$ é o diferencial de pressão osmótica próxima as superfícies da membrana e A é a constante de permeabilidade do solvente na membrana.

Observa-se que o fluxo do soluto é independente do fluxo do solvente, que é proporcional à pressão efetiva ($\Delta P - \Delta\pi$). A pressão osmótica pode ser estimada pela Equação de Van‘t Hoff (Equação 16), que descreve o comportamento de efluentes com componentes orgânicos, que não se dissociam (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$\pi_i = M_i RT \quad (16)$$

Em que, π_i é a pressão osmótica devida ao soluto i, M_i é a concentração molar do soluto i no efluente, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Todavia, para sais, ácidos e bases, faz-se necessário utilizar a constante β que leva em consideração o grau de dissociação das moléculas Equação 17 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$\pi_i = \beta M_i RT \qquad (17)$$

II.5.3.2 COEFICIENTE DE REJEIÇÃO

A seletividade das membranas depende do diâmetro dos poros ou da solubilidade na matriz polimérica de cada espécie presente na alimentação, isto é, está relacionada com a capacidade da membrana de reter substâncias (BAKER, 2004). A determinação da seletividade de uma membrana é de fundamental importância para sua caracterização, no entanto, não se encontram membranas com diâmetros de poros únicos, mas sim com uma faixa em torno de um tamanho médio (TORRES, 2015).

A capacidade seletiva das membranas, dependendo do tipo de processo de separação, pode ser definida de diferentes formas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). No caso dos processos que operam por gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, em

relação a uma dada espécie, é medida através do Coeficiente de Rejeição (Ꝛ), definido por uma relação entre a sua concentração no permeado ($C_{i,p}$) e a concentração da espécie na alimentação ($C_{i,o}$) (Equação 18).

$$Ꝛ = \left(1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,o}}\right) * 100 \qquad (18)$$

A Tabela 8 apresenta os valores do coeficiente de rejeição para alguns solutos que podem ser removidos através dos processos de NF e OI.

Tabela 8: Comparativo entre os coeficientes de rejeição de substâncias nos processos de nanofiltração e osmose inversa.

Solutos	Nanofiltração	Osmose Inversa
NaCl	0-80%	99%
Na_2SO_4	99%	99%
$CaCl_2$	0-90%	99%
$MgSO_4$	>99%	>99%
H_2SO_4	0-5%	98%
HCl	0-5%	90%
Frutose	20-99%	>99%
Sacarose	>99%	>99%
Ácido húmico	>99%	>99%
Vírus	99,99%	99,99%
Proteínas	99,99%	99,99%
Bactérias	99,99%	99,99%

Fonte: MERMIE (2012).

POROSIDADE

A porosidade da membrana está relacionada com a área superficial da barreira seletiva e a quantidade de poros presentes, ou seja, é a propriedade cuja unidade de medida é poros/m^2 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Assim, a porosidade da membrana afeta o

desempenho do processo de nanofiltração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Para o caso de OI, não cabe falar em porosidade, dado que são barreias seletivas densas.

II.5.3.3 POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

Para o escoamento de solvente puro através de membranas, quanto maior a pressão, maior o fluxo permeado. Porém, em outros casos, além de certo limite, o aumento da pressão pode ser prejudicial para a membrana, pois pode ocorrer a sua compactação e a intensificação da camada gel. O que diminuirá o fluxo do permeado e alterará a seletividade do sistema (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Normalmente, para os processos de nanofiltração, são utilizadas pressões entre 5 a 25 atm e para os processos de osmose inversa entre 15 a 80atm (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O fenômeno da polarização de concentração ocorre devido ao aumento de concentração das espécies a serem retidas próximo à interface da membrana, no lado da alimentação (BAKER, 2004). Assim, observa-se um perfil de concentração a partir da região em que a concentração é máxima ($C_{i,o(m)}$) até a concentração do seio da alimentação ($C_{i,o}$), induzindo um movimento difusivo dos solutos no sentido contrário ao fluxo do permeado. Esse fluxo difuso é expresso pela Lei de Fick (Equação 11) (BAKER, 2004).

O fenômeno da polarização de concentração é intrínseco a qualquer processo de transporte seletivo. Quando se processa uma solução/suspensão líquida empregando processos de separação por membranas, devido à seletividade do processo, independentemente da operação ser filtração frontal ou tangencial, ocorrerá aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A Figura 10 representa o fenômeno da polarização de concentração que ocorre na camada limite, que é fortemente afetada pelas condições de escoamento da corrente de alimentação. No caso de uma filtração convencional (perpendicular a membrana), o fluxo dos solutos retornando para o seio da alimentação não consegue contrabalancear o acúmulo próximo a interface, e por isso o processo será transiente.

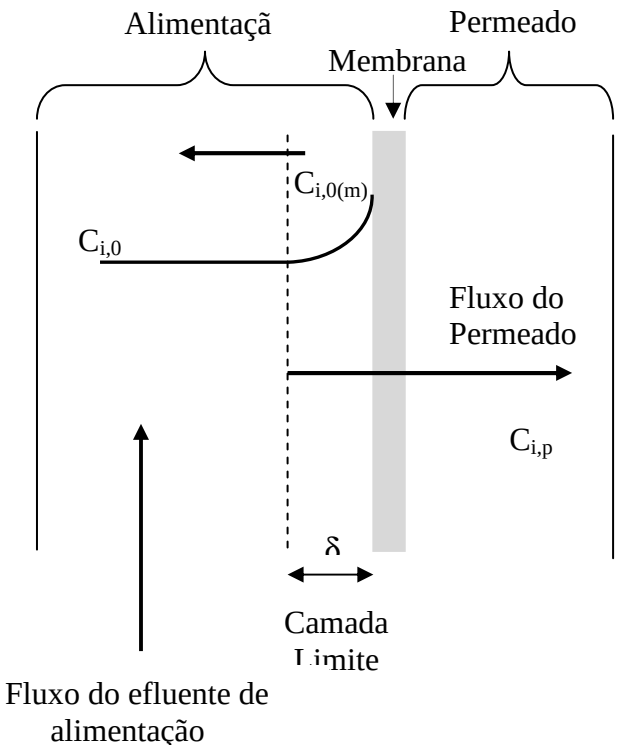


Figura 10: Polarização de concentração em escoamento tangencial de efluentes líquidos em membranas.
*δ = espessura da camada limite; $C_{i,p}$ = concentração do soluto i no efluente permeado, $C_{i,0}$ = concentração do soluto i no efluente da alimentação, $C_{i,0(m)}$ = concentração do soluto i na interface da membrana no lado da alimentação.
Fonte: Adaptado de HABERT & BORGES & NOBREGA (2006).

Já o escoamento de efluentes no sentido tangencial a superfície da membrana, permite atingir um equilíbrio e assim, operar em regime estabelecido de transferência de massa. Esse tipo de escoamento possibilita também variar o grau de turbulência do sistema. À medida que se aumenta a velocidade tangencial da alimentação, a espessura da camada limite, δ, irá diminuir e reduzirá a resistência ao transporte, o que aumentará o fluxo do permeado (BAKER, 2004).

II.5.3.4 FORMAÇÃO DAS INCRUSTAÇÕES

Nos PSM, principalmente naqueles que utilizam membranas porosas, ainda que o processo de operação seja tangencial, observa-se uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo. Portanto, outro fenômeno, além da polarização de concentração, deve estar presente durante o processamento, até porque a polarização de concentração se estabiliza nos instantes

iniciais do processamento (RENOU et al., 2008a). Esse outro fenômeno que ocorre na superfície das barreiras seletivas que é capaz de diminuir o fluxo do permeado, em alguns casos podendo até levar a fluxos permeados tão baixos que chega a inviabilizar uma dada aplicação, é a formação de incrustações na membrana (*fouling)* (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os principais fenômenos que contribuem para a incrustação são adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana ou/e no interior de seus poros, o entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão e o depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana formando a torta de filtração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A consequência da polarização de concentração e da incrustação é a queda no valor do fluxo do permeado em relação ao valor obtido com o solvente puro, conforme ilustrado na Figura 11. Ambos fenômenos representam resistências adicionais à transferência de massa através da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

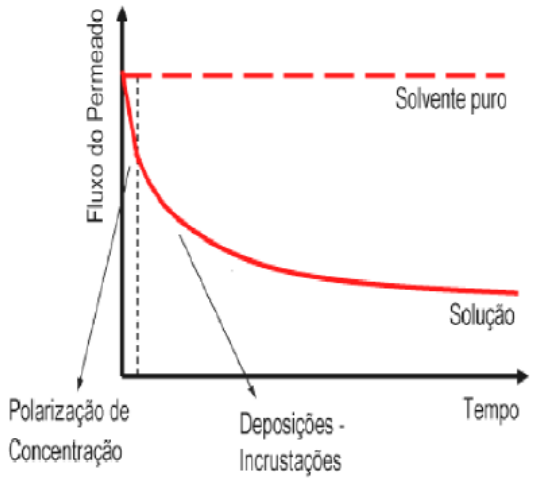


Figura 11: Influência da polarização de concentração e das incrustações na membrana, sobre o fluxo do permeado.
Fonte: Adaptado de BAKER (2004).

Os fenômenos de resistência ao fluxo que podem ocorrer nos PSM são ilustrados na Figura 12.

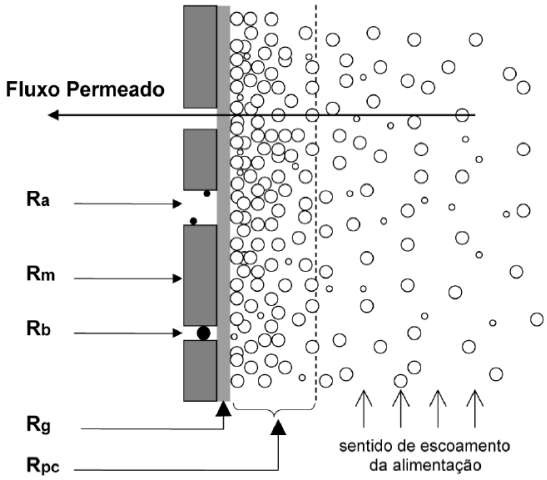


Figura 12: Resistências a transferência de massa através de membranas porosas.
* R_T é a resistêncai total; R_m é resistência ao transporte através da membrama; R_a é a resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção; R_b é a resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana; R_{PC} é a resistência adicional devido ao fenômeno de polarização da concentração.
Fonte: HABERT & BORGES & NOBREGA (2006).

Dessa forma, na relação entre fluxo permeado e a diferença de pressão aplicada entre as duas faces da membrana, que é expressa pela Equação 4, entende-se que R_T é dada pela Equação 19 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_p \quad (19)$$

Em que, R_T é a resistêncai total; R_m é resistência ao transporte através da membrama; R_a é a resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção; R_b é a resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana; R_P é a resistência adicional devido ao fenômeno de polarização da concentração; η é a viscosidade do efluente que permeia através da membrana.

A parcela reversível das resistências é aquela possível de ser removida com a limpeza hidráulica da membrana (partículas adsorvidas, depósitos e o efeito da polarização da concentração). Por outro lado, considera-se como resistência irreversível (incrustações, entupimento de poros..), a parcela não removida após a lavagem da membrana.

II.5.3.5 ÍNDICES DE INCRUSTAÇÃO/DEPÓSITO (MFI e SDI)

É possível verificar o potencial incrustante do efluente pré-tratado e consequentemente a possibilidade de continuar o tratamento do lixiviado através da nanofiltração ou osmose inversa. Para tanto, faz-se necessário analisar parâmetros como o SDI (*Silt Density Index)* e o MFI (*Modified Fouling Index*) do efluente após o pré-tratamento. Inicialmente, esses parâmetros eram aplicados apenas pelos fabricantes de membranas para o tratamento de água.

O SDI é um teste estático capaz de medir a resistência de filtração. Segundo a norma internacional para o teste de SDI em líquidos aquosos (ASTM, 2002), a taxa de formação de incrustações/depósitos é mensurada quando o efluente atravessa uma membrana de 0,45µm (microfiltração) e 47mm de diâmetro interno, a uma pressão constante 207 kPa (2,068 bar).

O SDI pode servir como uma indicação útil da quantidade de material particulado no efluente aquoso (ASTM, 2002). Esse parâmetro varia em função da temperatura do efluente, além disso, seu valor altera conforme o fabricante da membrana (ASTM, 2002). Este índice não tem correlação com a turbidez, sendo recomendado pelos fabricantes de membrana valores de SDI na água de alimentação abaixo de 5 (KUCERA, 2010).

O MFI trata-se do índice de depósito modificado, em que se observa o tempo de filtração necessário para coletar um volume determinado de permeado, operando a pressão de 138kPa (1,406 bar). São coletados alguns pontos (volume x inverso da vazão volumétrica) de forma a possibilitar a construção de uma curva, como a Figura 13 (ASTM, 2002).

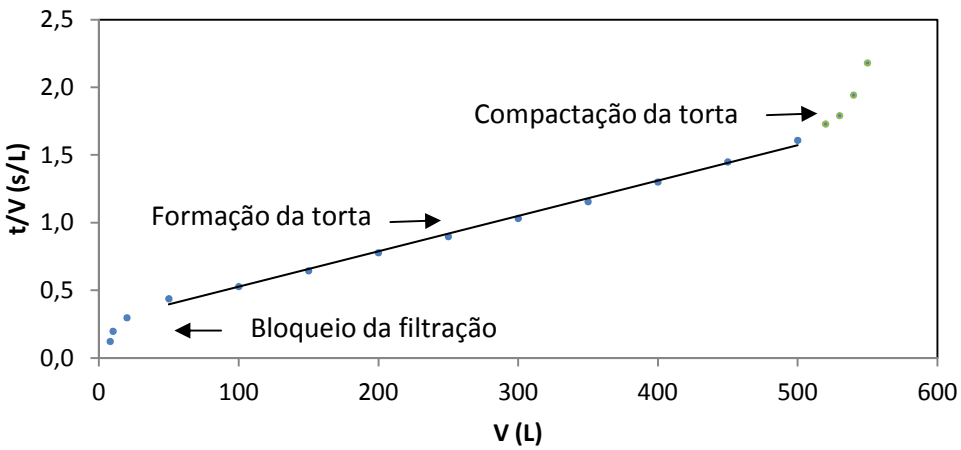


Figura 13: Curva típica para determinação do índice MFI.
Fonte: Adaptado de DURANCEAU et al. (2011).

O MFI é obtido calculando-se o coeficiente angular da porção linear dessa curva, que relaciona o inverso da vazão em função do volume filtrado acumulado.

Informa-se que tanto o teste de determinação do SDI quanto o do MFI, não é realizado filtração tangencial, mas sim perpendicular à membrana. Esses ensaios não utilizam a membrana com o mesmo material ou tamanho de poro da membrana que será utilizada no sistema de tratamento posterior. Mede-se apenas a resistência (ASTM, 2002).

Efluentes com índices elevados podem causar depósito irreversível na membrana de NF e OI. Na Tabela 9 são apresentadas as faixas de valores para cada um dos índices de depósito e a qual aplicação são indicados, de acordo com METCALF & EDDY (2016).

Tabela 9: Valores recomendados para índices de depósito/incrustações em membranas OI e NF.

Índice de incrustações/depósitos	**Faixa**	**Processo de Separação com Membranas**
MFI	0 a $2x10^{-6}$	Osmose Inversa
(s/mL^2)	0 a $1x10^{-6}$	Nanofiltração
SDI	0 a 2	Osmose Inversa
(min^{-1})	0 a 3	Nanofiltração

Fonte: Adaptado de METCALF & EDDY (2016).

De acordo com HABIB et al. (2013) o SDI é um parâmetro de projeto importante para tratamento de efluentes aquosos com membranas, principalmente de OI. Assim, o efeito do índice SDI foi investigado, por esses pesquisadores, para prever a formação de incrustação em membranas de tamanho diferentes de poro, durante o tratamento de água de abastecimento doméstico. Os resultados foram valores elevados (em torno de 12) de SDI no caso de membranas com poros maiores (2, 3, 5, 10 µm), porém valores mais baixos de SDI (em torno de 6) quando as membranas apresentavam poros próximos a 0,45 µm (HABIB et al., 2013).

Segundo JIN *et al* (2017), apesar de haver muitos estudos sugerindo o uso do parâmetro MFI para avaliar o tratamento com membranas com micro ou nanoporos, há poucos casos na literatura em que se verifica a efetividade desse teste. Há décadas, o SDI é aplicado como parâmetro comercial padrão para avaliar o tratamento via membranas, principalmente em processos de dessalinização de água do mar (JIN et al., 2017).

A fim de investigar o potencial de incrustação de água do mar do Oriente Médio em membranas de OI, o permeado da UF, que seria o efluente de entrada de um sistema de OI, foi avaliado através de múltiplas determinação de MFI (JIN et al., 2017). Isto é, além do MFI padrão determinado pela norma (ASTM, 2002), 2,068bar e emprego de membrana de MF 0,45 μm; foram analisados o MFI a 12,41 bar, com membranas de UF de 10kDa e 100kDa (JIN et al., 2017). Os autores concluíram que a técnica de estudar os múltiplos MFI proporcionaram confiabilidade para substituir o parâmetro SDI, que é amplamente adotado como padrão pelos fabricantes de membranas de OI.

ALHADIDI et al. (2012) avaliaram o SDI do permeado da UF de água do mar, aplicando membranas de MF de acordo com as especificações da respectiva norma ASTM, isto é, tamanho de poro 0,45 μm e diâmetro de 25 mm, porem confeccionadas com diferentes materiais. As oito membranas estudas apresentaram diferentes valores de SDI, ou seja, o teste é bastante sensível a resistência da membrana de MF (ALHADIDI et al., 2012). Além disso, as condições operacionais também afetaram o valor do SDI. Esses resultados indicam que apesar de ser um parâmetro adotado comercialmente, o SDI não se trata da representação mais adequada do índice de incrustação (ALHADIDI et al., 2012). Por isso, esses pesquisadores desenvolveram um modelo matemático para normalizar o SDI. Segundo os autores, os resultados sugeriram maior confiabilidade, por serem menos sensível às diferenças na resistência das membranas e condição operacionais.

Por fim, cabe destacar que há escassez de trabalhos na literatura avaliando os parâmetros SDI e MFI para prever o tratamento de lixiviado com membranas.

II.5.4 TRABALHOS DISPONÍVEIS SOBRE TRATAMENTO DE LIXIVIADO POR NF OU OI

A nannofiltração e osmose inversa são processos de separação de misturas líquidas, cujo principal interesse é remover partículas pequenas, tais como sais inorgânicos e moléculas orgânicas dissolvidas em efluentes aquosos (ABBAS et al., 2009). As membranas de NF e de OI são do tipo anisotrópica composta, isto é, pele densa permeável ao solvente e praticamente impermeável aos solutos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O emprego da OI e NF como tratamento principal para lixiviado de aterro sanitário ou como pós-tratamento é amplamente investigado (RENOU et al., 2008b), pois estas técnicas apresentam bons resultados na remoção de DQO, nitrogênio amoniacal e metais (DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016). No entanto, a filtração por membrana não é normalmente indicada como única etapa de tratamento de lixiviado, pois a grande quantidade de poluentes presentes levam à elevada formação de incrustações, que podem acabar comprometendo o desempenho do sistema (SHU et al., 2016; WANG et al., 2014).

Há muitos trabalhos disponíveis na literatura científica que avaliaram o desempenho de processos de separação com membranas (NF e OI) para o tratamento de lixiviado, como pré-tratamento ou como polimento. A Tabela 10 apresenta um resumo de alguns desses resultados. Praticamente todos os trabalhos apresentados na Tabela 10 concluíram que é fundamental um pré-tratamento antes de tratar lixiviado por NF ou OI, um efluente tão complexo e com diversos tipos de poluentes. De acordo com esses autores, este cuidado se faz necessário para diminuir a queda precoce no fluxo do permeado, evitando múltiplas paradas na operação para limpeza das membranas, em curtos intervalos, o que pode tornar inviável o tratamento. O trabalho de SINGH; MOODY; TOWNSEND (2014) foi a exceção, o qual concluiu que a NF ou OI como única etapa de tratamento do lixiviado seria mais indicado. É sabido que há unidades de tratamento de lixiviado que aplicam apenas PSM, é o caso da central de tratamento de São Gonçalo (RJ).

No trabalho de ÖZYAKA et al (2015), o melhor desempenho no tratamento do lixivido foi com a membrana de osmose inversa BW30 e ΔP=30 bar, essa é uma das membranas comerciais que serão avaliadas nesse estudo, inclusive o mesmo diferencial de pressão.

DOLAR & KOŠUTIĆ & STRMECKY (2016) avaliaram um processo combinado de tratamento de lixiviado semelhante com o proposto nesse trabalho, entretanto, os autores propuseram uma etapa intermediária entre a C/F com $FeCl_3$ e a NF. Essa etapa foi a ultrafiltração, para minimizar o *fouling* que a adição de íons de ferro no pré-tratamento poderia causar na membrana. No caso desse trabalho, optou-se por avaliar diretamente a influência da adição de sais de ferro ou de alumínio no efluente, antes do tratamento com NF ou OI, na formação de incrustações. Essa comparação da presença ou não de Fe^{3+} e Al^{3+} poderá ser feita, visto que nesse estudo há o emprego de um agente coagulante orgânico, o Acquapol®.

Tabela 10: Trabalhos que utilizaram NF e/ou OI para tratar lixiviado de aterro sanitário.

Sistema de Tratamento	Localização	Resultados	Referência
Precipitação química (agente: $Ca(OH)_2$) + filtração à vácuo + OI	Lixiviado estabilizado localizado na França	O pré-tratamento diminuiu as incrustações nas membranas. A etapa de filtração foi essencial para remover os precipitados ($CaCO_3$) formados na etapa de adição de $Ca(OH)_2$. O processo de OI mostrou-se, conforme esperado, eficiente para remoção de contaminantes (> 98% de DQO e > 94% de sais). O efluente tratado pelo sistema está de acordo com as legislações francesas.	(RENOU et al., 2008b)
MBR aeróbio + NF ou OI	Lixiviado de aterro localizado em Izimit (Turquia)	Em relação à DQO, o tratamento completo via NF removeu 98,4%, e o via OI, 99%. A NF diminuiu a condutividade em 39,6%, ao passo que a OI em 85,8%. Essa baixa rejeição salina foi atribuída à formação de biofilme nas membranas (presença de EPS no efluente após o tratamento biológico), sugerindo a necessidade de um tratamento intermediário.	(LI; WICHMANN; HEINE, 2009)
POA (FENTON) + MF + NF	Lixiviado estabilizado localizado em Minas Gerais (Brasil)	O processo de NF mostrou-se como um tratamento complementar viável tecnicamente; o sistema de tratamento apresentou remoção média de cor 99,6%, de DQO 98,4% e de COT 98%. A íntegra das etapas de tratamento foi suficiente para o enquadramento do efluente tratado relativos aos parâmetros avaliados, com exceção das concentrações de nitrogênio.	(MORAVIA, 2010)
MBR aeróbio ou lodo ativado + OI ou Carvão ativado + OI	Lixiviado de aterro industrial localizado em Curitiba (PR - Brasil)	O efluente tratado por MBR, com valor médio de DQO de 197,3 mg/L, apresentou o melhor desempenho no processo de OI, provavelmente por apresentar um valor baixo de DQO inicial. Já o efluente tratado por processo de Lodos Ativados (1000 mg/L de DQO) e o efluente tratado com adição de carvão ativado em pó (700 mg/L de DQO), apresentaram rápida queda do permeado no tratamento posterior (OI) e alto potencial de incrustações e depósitos nas membranas, tornando o processo inviável, embora as remoções tenham sido elevadas. A remoção total de COT do sistema MBR e OI foi de 96%.	(CHAMON, 2011)

Sistema de Tratamento	Localização	Resultados	Referência
MBR aeróbio + NF ou OI	Lixiviado de aterro localizado em Izimit (Turquia)	Em relação à DQO, o tratamento completo via NF removeu 98,4%, e o via OI, 99%. A NF diminuiu a condutividade em 39,6%, ao passo que a OI em 85,8%. Essa baixa rejeição salina foi atribuída à formação de biofilme nas membranas (presença de EPS no efluente após o tratamento biológico).	(INSEL et al., 2013)
MF + OI	Lixiviado do aterro Rincão das Flores localizado em Caxias do Sul (RS- Brasil)	O processo de MF foi feito em membranas de fibra oca e removeu 14-43% de DQO. Após o estágio de OI, a remoção de DQO subiu para 98%. Foi verificado que as características do lixiviado influenciam na formação das incrustações, reduzindo o fluxo de permeado. Foi observado cerca de 53% de incrustações, o que resultou em um aumento de 50% da resistência total da membrana.	(PERTILE, 2013)
POA - FENTON + sistema híbrido: MBR aeróbio + OI	Lixiviado de aterro com mais de 10 anos localizado em Zhoushan (China)	O sistema de tratamento apresentou boa remoção de metais pesados, que foi mensurado pela condutividade (de 6.200 para 392 µS/cm); a rejeição de Cl^- e SO_4^{2-} foi 95% e 99% respectivamente; remoção de DQO e de N_{NH3} 96% e 95%, respectivamente. Como o lixiviado apresentava baixa DBO_5/DQO foi necessário o pré-tratamento POA de forma a transformar o material recalcitrante em biodegradável, que foi consideravelmente removido pelo processo biológico; está estratégia foi essencial para diminuir as incrustações no processo OI.	(ZHANG et al., 2013)
Coagulação/Floculação (agente: $FeCl_3$) + NF ou OI	Lixiviado do aterro de Jakuševec localizado em Zagreb (Croácia)	A otimização da dosagem de coagulante indicou 2.902 mg/L de $FeCl_3$ para o pH natural do lixiviado (8,1). Com o pré-tratamento, a coagulação/floculação apresentou redução de DQO (27,9%), de COT (58,6%). Tanto o sistema de tratamento com NF quanto o com OI, apresentou remoção acima de 94,6% de DQO e 92,5% de COT.	(KOŠUTIĆ; DOLAR; STRMECKY, 2014)

Sistema de Tratamento	Localização	Resultados	Referência
MF + NF	Lixiviado do aterro maduro localizado em Gericinó (RJ - Brasil)	Os resultados mostraram que o sistema de MF seguido de NF foi eficiente para a remoção de matéria orgânica, com remoção média de 73% de DQO, 84% de COT e 93% de Abs_{254nm}. Entretanto, o efluente permaneceu com elevada concentração de nitrogênio amoniacal (cerca de 972 mg/L).	(MAURÍCIO, 2014)
POA (Ozonólise) + NF ou OI	Lixiviado de aterro maduro, localizado na Flórida (EUA)	Ao contrário do que se esperava, o tratamento do lixiviado direto com as membranas (NF ou OI) apresentou maior fluxo de permeado (menor formação de incrustações) em comparação com o efluente pré-tratado com ozonólise. O autor atribuiu tal comportamento, a transformação de moléculas maiores em menor. Tanto a NF quanto a OI apresentaram rejeições salinas acima de 91% para o efluente com ou sem pré-tratamento e a remoção de matéria orgânica dissolvida ficou acima de 99%.	(SINGH; MOODY; TOWNSEND, 2014)
MBR com Carvão Ativado Granular - anóxico ou aeróbio + sistema híbrido de PSM: NF + OI	Lixiviado maduro de Taizhou (China)	O reator aeróbio foi mais eficiente que o anóxico para remoção de DQO, esse tratamento removeu DQO e metais de forma eficiente para minimizar a menor formação de incrustações (promoveu maior fluxo no tratamento NF + OI). A NF removeu 52,34%, 17,62% e 93,75% de DQO, de N_{NH3} e de cor, respectivamente; porem houve baixa rejeição de sal (15-20%), indicando que a maioria dos sais presentes é monovalente. A OI removeu 96,17% e 89,46% de DQO e de N_{NH3}, respectivamente; a rejeição salina foi maior que 95%. O efluente final atingiu condições de água de reúso de acordo com as legislações chinesas.	(WANG et al., 2014)
MF + UF + OI	Lixiviado do aterro localizado em Istambul (Turquia)	Os pesquisadores analisaram o pré-tratamento para tratar lixiviado com membranas de OI (BW30 e SW30) e concluíram que com apenas a MF a queda do fluxo de permeado justifica o uso da etapa intermediária de UF. Além disso, a associação da MF + UF apresentou melhor remoção de DQO, 33,54% ao passo que apenas a MF removeu 21,54%. O melhor desempenho de tratamento foi alcançado com a membrana de OI BW30, com ΔP=30 bar, na qual a remoção total de DQO foi 98,45%.	(ÖZYAKA et al., 2015)

Sistema de Tratamento	Localização	Resultados	Referência
Ajuste de pH (6 - 6,5) + OI + filtro de areia + carvão ativado	Lixiviado do aterro municipal de Vármia-Masúria (Polônia)	Por um ano foi monitorado o lixiviado, permeado e concentrado de uma unidade de tratamento em um aterro sanitário (mistura de lixiviado antigo com novo). O lixiviado passa pela OI e o concentrado é recirculado para a célula do aterro nova. A recirculação aumenta a DQO, sólidos suspensos e a condutividade do lixiviado, o que consequentemente potencializa a formação do *fouling*. Quanto a remoção de DQO após o tratamento completo foi mantida entre 92,8 e 99,9% durante o período de monitoramento.	(TALALAJ; BIEDKA, 2015)
Coagulação/Floculação (agente: $FeCl_3$) OU adsorção em carvão ativado) + sistemas híbridos: UF+NF ou UF+OI	Lixiviado do aterro (estabilizado) de Jakuševec (Zagreb, Croácia)	Para o pH natural (7,9), a otimização da dosagem do agente indicou 2.902 mg/L de $FeCl_3$. Em termos de pré-tratamento, a coagulação/floculação apresentou melhor redução de DQO (65%), de COT (86%) e da turbidez (87%), em comparação com o processo de adsorção em carvão ativado (32%, -132% e 7%, respectivamente). A UF foi importante para reduzir a formação de incrustações nas membranas de NF ou OI. Os efluentes finais apresentaram-se sem cor, com remoção de turbidez acima de 99%, rejeição de DQO 79,4% e 85,7%, de N_{NH3} 82,9% e 79,2% para o tratamento via NF e OI, respectivamente.	(DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016)
Coagulação/floculação - agente: PSF + NF (membranas fabricadas pelos pesquisadores)	Lixiviado oriundo de um reator de compostagem em escala piloto	A otimização do pH de operação e da dosagem de coagulante indicou 6 e 1.200 mg/L de PSF. O sistema de tratamento combinado resultou na redução de 89,7%, 78,2%, 72,5% e 78,6% de DQO, COT, NT e N_{NH3}, respectivamente. O tratamento do lixiviado via NF apresentou melhor desempenho quando o efluente foi previamente tratado com a coagulação/floculação, no qual a resistência total e a irreversível foram bem menores, entretanto com a resistência reversível, ocorreu o contrário.	(SHU et al., 2016)

Sistema de Tratamento	Localização	Resultados	Referência
OI	Lixiviado do Aterro de Serinagar (Índia)	O lixiviado do aterro sanitário operante desde 2012 foi tratado diretamente através de membrana de osmose inversa, no qual houve remoção de 98% da DQO e mais de 99% da BDO_5. Os autores recomendam esse tratamento de lixiviado para gerar água de reuso, pois de uma forma geral a remoção dos poluentes foi cerca de 90%. Entretanto, não há informações sobre a permeabilidade, *fouling* ou queda do fluxo de permeado .	(FATIMA; JEHANGIR; BHAT, 2017)
Coagulação/Floculação (Cal) + *stripping* de amônia + NF	Lixiviado do Aterro de Seropédia (Brasil)	O pH ótimo do pré-tratamento foi 9,5 e a melhor dosagem foi 10.000 mg/L de Cal. Ao final do tratamento combinado a remoção de DQO, de COT e de substâncias húmicas foi 94, 89 e 80%. Houve a necessidade de um *stripping* de amônia. para remover a concentração de amônia remanescente após a coagulação/floculação.	(ALMEIDA et al., 2019)

* COT - Carbono Orgânico Total; DQO - Demanda Química de Oxigênio; EPS - Substâncias Poliméricas Extracelulares; MBR - Reator Biológico com Membranas; MF - Microfiltração; NF - nanofiltração; NT - Nitrogênio Total; N_{NH3} - Nitrogênio amoniacal; OI - Osmose Inversa; POA - Processo Oxidativo Avançado; PSF - Polímero Sulfato Férrico; UF - Ultrafiltração.

II.5.5 O TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DO CONCENTRADO DE LIXIVIADO

O tratamento convencional de lixiviados de aterros sanitários foi recentemente complementado pela tecnologia de processos de separação por membranas. Apesar da boa qualidade do efluente tratado, um grande volume de concentrado é obtido, que precisa ser ecologicamente destinado (MORELLO et al., 2016; YE et al., 2019). De uma forma geral, o concentrado de lixiviado em PSM representa 15-30% do lixiviado bruto tratado (CALABRÒ et al., 2010), uma vez que o rendimento ou recuperação do módulo de membrana é o quociente entre o fluxo do permeado dividido pelo fluxo de alimentação, em valor percentual, para processos contínuos (RENOU et al., 2008a).

Os métodos utilizados para o processamento do concentrado podem ser classificados assim: incineração, tratamento para remoção dos contaminantes, descarga em aterros, estabilização e secagem (HUNCE et al., 2012; VAN DER BRUGGEN; LEJON; VANDECASTEELE, 2003). As principais soluções para o concentrado de processos de NF e OI são a recirculação desse efluente para o aterro sanitário, a evaporação (secagem), solidificação/estabilização, e o tratamento com processos oxidativos avançados (WANG et al., 2014).

A recirculação do concentrado para o aterro sanitário é o método de disposição final mais adotado (HUNCE et al., 2012). Contudo, o retorno do concentrado de PSM para o aterro é ainda uma questão controvérsia na comunidade científica (HUNCE et al., 2012). BARALDI (2013) informa que ao mesmo tempo que a técnica de recirculação pode resultar no aprimoramento das condições biológicas e físico-químicas, proporcionando uma biodegradação mais eficiente do lixiviado; dependendo das condições, a recirculação do concentrado pode provocar a saturação da massa de lixo aterrada, inibindo o processo de biodegradação, bem como sua estabilidade.

Grande parte da literatura afirma que o retorno do concentrado ao aterro afeta o lixiviado, porque causa aumento na concentração de DQO e de amônia, e principalmente da condutividade, o que interfere no desempenho da OI devido a maior formação do *fouling* (HUNCE et al., 2012; TALALAJ; BIEDKA, 2015).

Segundo RAMASWAMI & BEHRENDT & OTTERPOHI (2017), está proibida a recirculação de lixiviado em aterros sanitários maduros localizados na Alemanha, dado que a

recirculação pode levar ao acúmulo de sais inorgânicos, aumento da DQO e da concentração de metais pesados no aterro (CALABRÒ et al., 2010).

Há estudos indicando que a recirculação do concentrado não afeta significativamente as características do lixiviado como o de CALABRÒ et al (2018), que monitorou por cerca de 15 anos os efeitos da recirculação do concentrado de OI em um aterro sanitário. De acordo com esses autores, apenas as quantidades de cloretos e de amônia no lixiviado apresentaram aumento significativo; ao passo que a concentração da maioria dos metais pesados diminuiu.

A fim de eliminar os efeitos negativos da recirculação do concentrado, pode-se aplicar a estabilização/solidificação. Esta técnica visa imobilizar os contaminantes presentes no concentrado de PSM, convertendo-os em uma forma menos solúvel, estabilização; e encapsulando-os pela criação de uma matriz durável, solidificação (HUNCE et al., 2012). Assim, manter os resíduos perigosos ao ambiente dentro dos limites permitidos estabelecidos pelos regulamentos para descarte.

A técnica de evaporação do concentrado do lixiviado é uma solução para redução do volume de efluente, em contrapartida representam alto consumo de energia e custos operacionais (YE et al., 2019). Em um aterro sanitário na Itália, cujo tratamento do lixiviado passa por dois estágios de membranas de OI, o concentrado da primeira unidade de OI é evaporado em dois estágios, e o resíduo é seco em um leito fluidizado, e por fim, o material seco é aterrado; já o destilado da evaporação é recirculado para a segunda unidade de OI; e o concentrado do segundo estágio de membranas de OI retorna para o primeiro estágio de OI (BAUMGARTEN; SEYFRIED, 1996).

A incineração pode ser uma alternativa para o concentrado de lixiviados com alto concentração de matéria orgânica, o que permite extrair energia do material residual (VAN DER BRUGGEN; LEJON; VANDECASTEELE, 2003). A incineração tem que ser realizada em forno rotativo para que haja uma melhor incineração, sendo a mais adequado para materiais perigosos (VAN DER BRUGGEN; LEJON; VANDECASTEELE, 2003). O processo de incineração pode causar diversos impactos ambientais, uma vez que libera gases tóxicos, assim deve-se sempre manter um controle atento para os gases resultantes da combustão (RENOU et al., 2008a).

Partindo para as ideias de tratamento sustentável, o concentrado de lixiviado de membranas de OI ou de NF com tamanhos de poros de 0,5-2 nm (*cut off* de 200-600 Da), é

rico em substâncias húmicas. Trata-se de importante componente para fertilizantes orgânicos aplicado no crescimento de plantas. No entanto, o concentrado de lixiviado desses tipos de membranas, não pode ser utilizado diretamente como fertilizante orgânico devido a sua elevada salinidade. Uma estratégia de recuperação das substâncias húmicas presentes nesse concentrado, pode ser aplicar outra etapa de filtração por membrana, mas dessa vez com membranas de NF com tamanhos de poros maiores (mais próximas da região de transição de UF) (YE et al., 2019). Isto porque essas apresentam rejeição salina menor, logo produz um concentrado adequado para ser aproveitado como fertilizante líquido (YE et al., 2019).

Na Tabela 11 encontram-se estudos de tratamento e/ou destinação do concentrado de lixiviado. Em resumo, as soluções adotadas para o concentrado do lixiviado após o PSM são: recirculação do concentrado para o aterro sanitário, ou tratamento para descartá-lo, ou tratamento para reaproveitar os nutrientes como fertilizante. Nesse trabalho pretende-se avaliar, se o concentrado da rota de tratamento aqui proposta para tratar o lixiviado de Gericinó está compatível com as características necessárias para recuperar as substâncias húmica como fertilizante líquido, baseado em YE. et al (2019). Uma vez que além da remoção de contaminantes, é importante a gestão sustentável dos resíduos.

Tabela 11: Trabalhos que propuseram solução para a destinação do concentrado de lixiviado.

Solução para o concentrado de PSM	Estudo de caso	Conclusões	Referência
Recirculação para o Aterro	Monitoramento do lixiviado, permeado e concentrado de uma unidade de tratamento em um aterro sanitário (mistura de lixiviado antigo com novo), durante um ano. O lixiviado passa pela OI e o concentrado é recirculado para a célula do aterro novo. Já o permeado passa por filtração de areia e depois por carvão. Antes de passar pela OI, é feito um ajuste de pH com H_2SO_4 para 6 - 6,5.	A recirculação aumentou a concentração de sólidos suspensos, da DQO, da DBO (oscilou) e do N_{NH3} (oscilou), bem como a condutividade no lixiviado. Dessa forma, afetou o desempenho do tratamento por OI (potencializando *fouling*), apresentando redução da eficiência de remoção de DQO e DBO. Os maiores contribuintes para as resistências adicionadas foram sais de ferro (Fe^{3+} precipitado/ biofilme).	(TALALAJ; BIEDKA, 2015)
Recirculação para o Aterro	Simulação da recirculação do concentrado de OI para uma célula aerada e não aerada com resíduos sólidos urbanos (reator aeróbico e anaeróbico) de escala de laboratório. As amostras de concentrado do tratamento NF + OI foram obtidas a partir de um antigo aterro sanitário da Itália.	A recirculação do concentrado nos simuladores não aumentou a produção de lixiviado, nem a emissão de gases e nem a DQO. Contudo, tanto a concentração de cloreto quanto de N_{NH3} aumentou. A única diferença detectada na relação líquido/sólido foi provavelmente provocada pela injeção de ar e consequente maior evaporação da água. Não foi observado entupimento no sistema de coleta.	(CONTRERA et al., 2016)
Tratamento com processo eletroquímico de oxidação avançada (POA)	Em um aterro sanitário municipal, o tratamento do lixiviado consistem em duplo passo por membranas de OI seguida de *stripping* de amônia. A fim de evitar a recirculação diária de 96.000 L para o aterro, o concentrado da OI foi tratado por PEOA (oxidação anódica combinada com eletro-feton).	O POA foi eficaz ao remover MO e espécies nitrogenadas, mas dependendo do pH, ora ocorria maior remoção de MO, ora de N_{NH3}. Quando o tratamento foi feito com o pH natural do concentrado (8,8), a remoção de DQO, COT, N_{NH3} e NT foi 48, 52, 50 e 35%, respectivamente. Ao passo que com o pH ajustado para 3, a remoção passou a ser 60, 53, 33 e 22%, respectivamente. Além disso, o índice de biodegradabilidade do efluente tratado aumentou de 0,43 para 0,51.	(LABIADH et al., 2016)

Solução para o concentrado de PSM	Estudo de caso	Conclusões	Referência
Solidificação e estabilização	O lixiviado do aterro sanitário é tratado por filtro de areia + carvão ativado + duplo passo em membranas de OI. O concentrado do primeiro estágio de OI é recirculado para o aterro, enquanto o concentrado do segundo estágio retorna para o tanque de estabilização de lixiviado. As amostras de concentrado estudadas (viabilização da solidificação e estabilização) são do primeiro estágio de OI.	No processo de solidificação/estabilização, os resíduos são misturados com aditivos cimentícios com o objetivo de formar um material sólido inerte e estável, que possa ser descartado com segurança. Nesse caso, além do cimento Portland, foi adicionado cascalho, areia e zeólita como agentes solidificantes. Este estudo mostrou que todos os poluentes do concentrado de OI foram solidificados com sucesso, inclusive atendendo as normas da Turquia e da Europa. A adição da zeólita na solidificação não mostrou diferenças significativas.	(HUNCE et al., 2012)
Tratamento sustentável através de membrana de NF mais aberta	O tratamento do lixiviado de um aterro sanitário localizado na China consiste em MBR + NF com membranas de *cut off* 300 Da. A viabilidade de aplicar o tratamento com NF de membrana mais aberta (800 Da) para recuperar substâncias húmicas a partir do concentrado de lixiviado dessa planta, e reaproveitá-las como fertilizante orgânico, foi investigada.	O tratamento sustentável se mostrou viável, uma vez que o novo concentrado obtido, aumentou a concentração de SH de 1.725 para 15.287 mg/L e com eficiência de remoção de 85,7% de sal. O emprego desse concentrado como fertilizante para plantas aumentou o crescimento de 54,7% para 121,4% quando a dosagem da SH recuperada foi elevada de 0 a 100 ppm, respectivamente.	(YE et al., 2019)

*COT - Carbono Orgânico Total; DQO - Demanda Química de Oxigênio; DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio; NF - Nanofiltração; OI - Osmose Inversa; NT - Nitrogênio Total; N_{NH3} - Nitrogênio amoniacal; POA - Processo Oxidativo Avançado; MO - Matéria Orgânica.

III. MATERIAIS E METODOLOGIA ANALÍTICA

Este capítulo descreve a metodologia utilizada neste estudo. Todas as análises foram executadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LABTARE), localizado na Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - RJ.

A Figura 14 apresenta o diagrama de blocos com as etapas devolvidas neste trabalho para o tratamento do lixiviado do aterro de Gericinó.

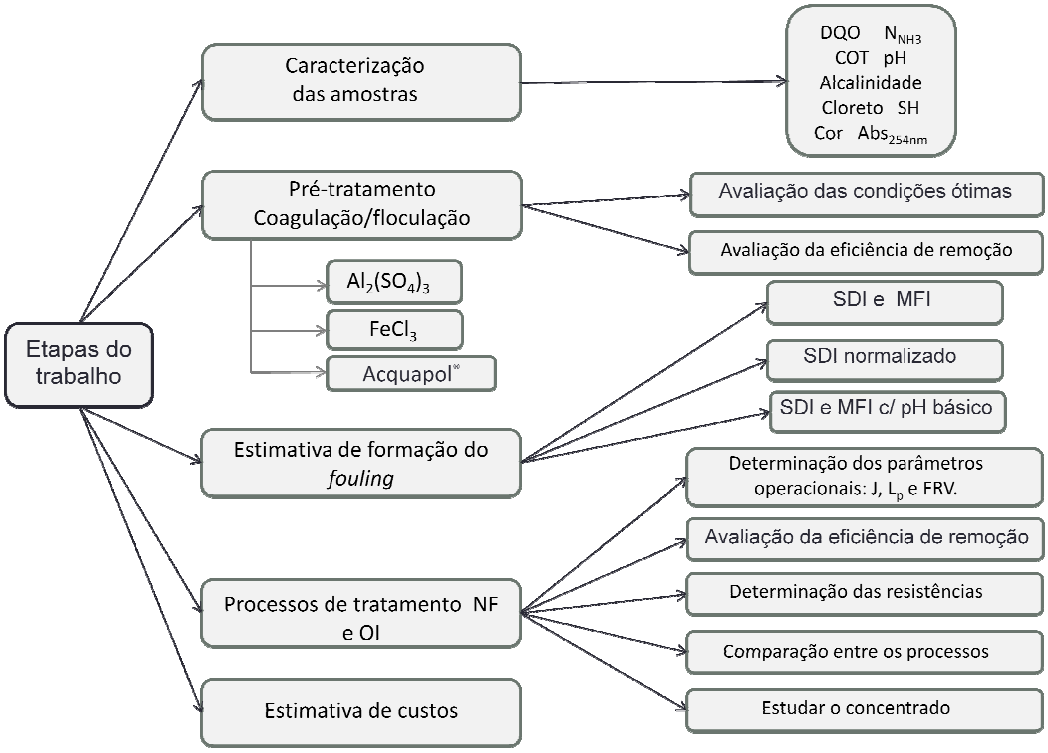


Figura 14: Diagrama de blocos com as etapas de avaliação do tratamento do Lixiviado do aterro de Gericinó.

III.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO

Neste trabalho foram utilizadas amostras de lixiviado estabilizado do aterro controlado de Gericinó. O aterro controlado de Gericinó (Figura 15), situado em Bangu, no Rio de Janeiro, começou suas operações em 1987 como vazadouro a céu aberto (FERREIRA, 2013), mas sofreu transformações, operando como aterro controlado antes do encerramento do recebimento de RSU em 2014, contudo o aterro continuou recebendo resíduo de obras de construção civil (O ECO, 2014).

Figura 15: Localização geográfica do centro de tratamento de resíduos sólidos de Gericinó.
Fonte: Panoramio *google* mapas (2012).

A recuperação do antigo lixão de Bangu teve início em 2002, sendo então promovido a Centro de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) de Gericinó, para tanto, foram realizados serviços preliminares como a limpeza e cobertura da área aterrada para depois ser implantada a geomembrana de polietileno de alta densidade com 2 mm para lançamento dos resíduos sólidos urbanos (TORRES, 2015). Antes do encerramento, o aterro de Gericinó recebia cerca de 2.525 toneladas de resíduos por dia (1.300 ton domiciliar, 1.165 ton público e 60 ton de outras origens), gerando cerca de 500 m^3/dia de lixiviado (PMGIRS, 2015).

Para a caracterização das amostras de lixiviado foram empregados os procedimentos e os respectivos equipamentos para as análises listados na Tabela 12. Os ensaios foram feitos em quintuplicata, com exceção da ecotoxicidade e da determinação do cloreto que foram feitos em duplicata.

A quantificação de SH foi feita pelo método colorimétrico para determinar a concentração de SH em águas naturais (SHENG; ZHANG; YU, 2007), modificado para análise de lixiviado (ŠÍR et al., 2012). O método de Sheng modificado se baseia na ligação do corante azul de toluidina às moléculas de ácidos húmicos para produzir um complexo capaz de provocar a diminuição da absorbância a 603 nm (SHENG; ZHANG; YU, 2007; ŠÍR et al., 2012). A adição da solução de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) é para remoção de cátions potencialmente interferentes tais como Ca^{2+}, Mg^{2+} e Fe^{3+}.

Tabela 12: Parâmetros e metodologias analíticas empregadas na caracterização do lixiviado.

Parâmetro	Método Padrão	Equipamento	Descrição Resumida
DQO (mg/L)	5220 D* Método Colorimétrico	Espectrofotômetro DR2800 e *reactor Hach*	Ensaios realizados com solução digestora de faixa alta ou baixa e ácido argênico concentrado, seguida de homogeneização. A solução é aquecida à 150ºC por 2 h e depois lida no espectrofotômetro.
COT (mg/L)	5310 B* Método de Combustão Catalítica	TOC *Analyzer-Hipertoc* 1000	O método é baseado na combustão catalítica a 680°C seguida pela quantificação do CO_2 formado por um detector de infravermelho.
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2320-B*	Bureta Automática Tritette Class A	Em 20 mL da amostra é feita a titulação com ácido sulfúrico até o pH 4,5, com agitação magnética.
Cloreto (mg/L)	4500-B*	Bureta Automática Tritette Class A	Em 25 mL da amostra é feita a correção do pH para 9 através da adição de solução de $Ba(OH)_2$. Em seguida realiza-se a titulação com $AgNO_3$.
pH	4500 B* Método eletrométrico	pHmetro microprocessador Quimis	Determinação da atividade de íons hidrogênio por potenciômetro utilizando um eletrodo padrão previamente calibrado com soluções tampão de pH 4, 7 e 10.
N_{NH3} (mg/L)	4500 E* Método eletrodo seletivo	*Orion* 4 *star Thermo pH Ise portable*	Através do equipamento e de uma curva de calibração é possível determinar a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente.
$Abs254_{nm}$	5910 B*	Shimadzu UV mini 1240	Leitura direta no espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 254 nm, comprimento utilizado para efluentes.
Cor (mgPt-Co/L)	2120-C*	Espectrofotômetro DR2800 *Hach*	Leitura no espectofotômetro da cor verdadeira.
Substâncias húmicas (mg/L)	Método Colorimétrico de Sheng modificado	Espectrofotômetro DR2800 *Hach*	Em um tubo de ensaio adiciona-se 1 mL de solução de azul de toluidina 1,5 mol/L, 2,5 mL de solução de citrato-fosfato de sódio 0,05 mol/L (pH 7) e 0,5 mL de solução de EDTA 0,05 mol/L. Após a homogeneização, adiciona-se 2 mL de água deionizada ou da amostra de lixiviado e aguarda-se 20 min, a temperatura ambiente para reação, antes da medição de absorbância no espectrofotômetro em 603 nm.
Ecotoxicidade CE50 ** **(%)**	NBR 15411/2012	*Toxicity Analyser Microtox* M500 (Microbics®)	O ensaio consiste em expor as bactérias bioluminescentes (*Vibrio fischeri*) às amostras de lixiviado por 30 minutos, sendo registrada a quantidade de luminescência inicial e obtida após a exposição.

*As análises seguem a referência normativa para ensaios APHA (2005).

**CE50(%) - concentração do efluente que causa efeito agudo a 50% de uma população do organismo avaliado (bactérias *Vibrio fischeri).*

A partir de soluções preparadas com ácido húmico comercial (SIGMA ALDRICH), com 0, 10, 20, 40, 60 e 100 mg/L de concentração, construiu-se a curva padrão, Figura 16.

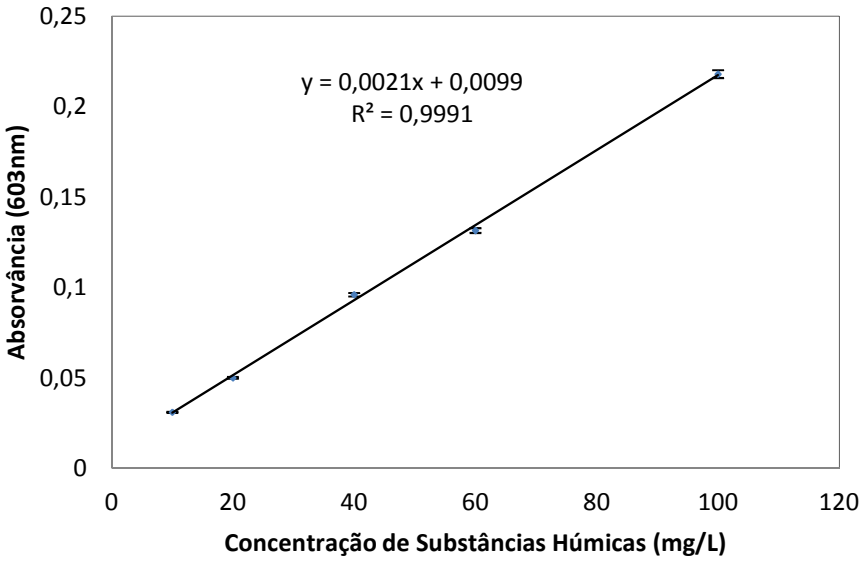


Figura 16: Curva padrão de substâncias húmicas para aplicação do método de SHENG modificado.

O procedimento para análise de SH nas soluções padrões é o mesmo utilizado na determinação de SH nas amostras, substituindo o volume de amostra de lixiviado pelas soluções em cada caso. Para conversão da absorbância em 603 nm em valor de concentração de SH, aplicou-se a equação da reta de linearização da curva padrão para SH, Equação 20.

$$Concentração\ de\ SH = \frac{(\Delta A - 0{,}099)}{0{,}0021} \quad ; \quad \Delta A = (A - A_0) \quad (20)$$

Em que ΔA é absorbância corrigida da amostra, A é a absorbância do ensaio com amostra de lixiviado e A_0 é absorbância do ensaio utilizando água deionizada (branco).

Cabe informar que a ecotoxicidade do lixiviado também pode ser expressa através da Unidade de Toxicidade (UT), que é a unidade que exprime a transformação da relação inversa da toxicidade, em relação direta (Equação 21).

$$UT = \frac{100}{CE50} \qquad (21)$$

Em que, CE50 é a concentração do efluente que causa efeito agudo a 50% de uma população do organismo avaliado (bactérias *Vibrio fischer)*, isto é, reduz 50% da luminescência emitida.

III.2 PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A C/F foi realizada como pré-tratamento do lixiviado, para tanto foram aplicados o $FeCl_3$, $Al_3(SO_4)_3$ e o Acquapol® como agentes coagulantes. A fim de determinar as condições mais adequadas de operação foram feitos testes de condições operacionais no equipamento *jar-test* (modelo Nova Ética), conforme ilustra Figura 17.

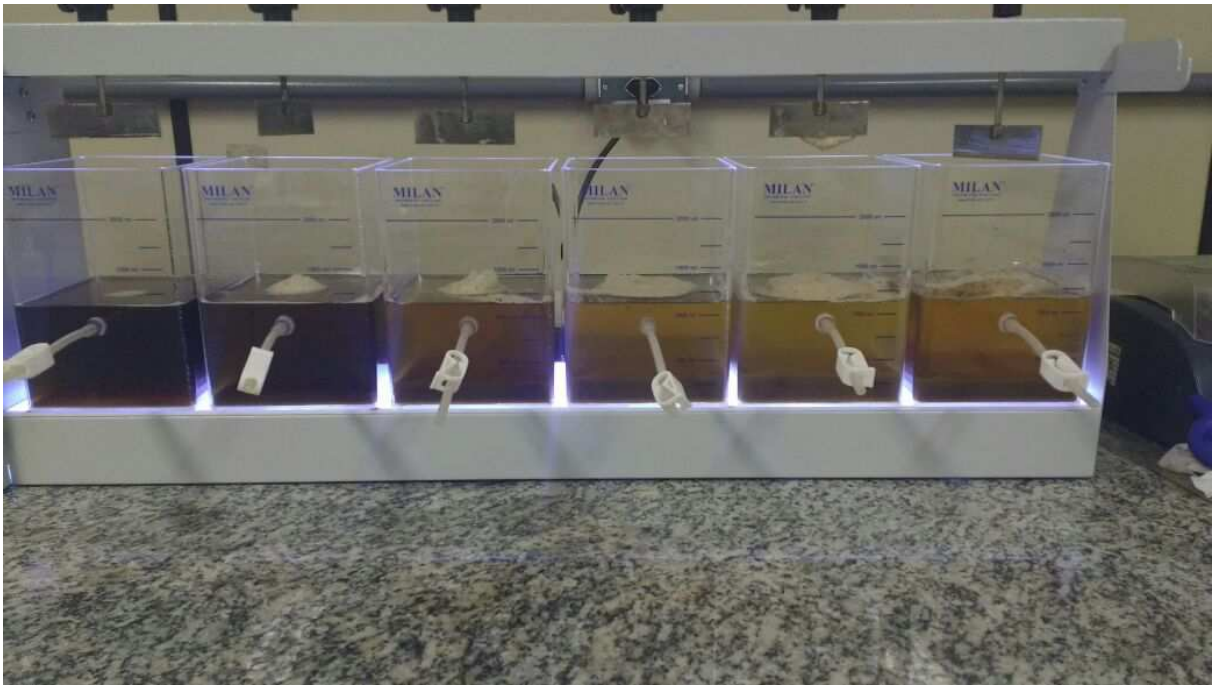


Figura 17: Equipamento jar-test utilizado nos experimentos de coagulação/floculação.

O equipamento em questão apresenta capacidade para a realização simultânea de até seis ensaios, um em cada um dos seis recipientes de capacidade para 2 L cada.

Além do tipo de coagulante, também foi analisada a dosagem do agente e o pH inicial. Dessa forma, para comparar a eficiência de remoção dos poluentes pelos agentes coagulantes

inorgânicos, as dosagens iniciais aplicadas foram padronizadas em valores iguais de cátion (86; 172; 345; 517; 689 e 1.378 mgFe^{3+}/L ou mgAl^{3+}/L), que serão detalhadas mais adiante. Já as dosagens do agente coagulante orgânico (Acquapol®) foram baseadas no trabalho de SILVA (2017).

A Tabela 13 apresenta os parâmetros fixos dos experimentos de coagulação/floculação realizados no *jar-test*, as condições operacionais utilizadas nesse trabalho foram baseadas em trabalhos realizados por outros pesquisadores do LABTARE (LIMA, 2017; FERREIRA, 2013) .

Tabela 13: Condições operacionais fixas para o processo de coagulação/floculação.

Parâmetros	Valor
Volume de lixiviado (L)	1
Tempo de mistura rápida (min)	2
Velocidade de mistura rápida (rpm)	150
Tempo de mistura lenta (min)	20
Velocidade de mistura lenta (rpm)	60
Tempo de sedimentação (min)	120

Informa-se que foi realizado testes de sedimentação (30, 60,90 e 120 min), em provetas graduadas, a fim de avaliar a influência do tempo de sedimentação na remoção de matéria orgânica do lixiviado. A qualidade do sobrenadante obtido em diferentes tempos de sedimentação foi analisada através da medição da turbidez, assim como o volume do lodo gerado foi monitorado nos testes.

Para o agente coagulante $FeCl_3$ foi seguido o procedimento:

- ✓ 1° ensaio: para determinar a faixa mais apropriada de dosagem do coagulante, para o lixiviado em questão, primeiramente fixou-se o pH em 6, e variou-se a dosagem do coagulante: 250; 500; 1.000; 1.500; 2.000; 4.000 mg/L de $FeCl_3$ (86; 172; 345; 517; 689 e 1.378 mgFe^{3+}/L, respectivamente).
- ✓ 2° ensaio: a partir dos resultados das variáveis respostas DQO, COT, SH e cor de cada um dos efluentes tratados no 1° ensaio, escolheu-se para fixar na etapa seguinte, o valor de dosagem de agente coagulante, que foi mais eficiente em termos de remoção de matéria orgânica no 1° ensaio, e variou-se o valor de pH

próximo ao valor fixo no ensaio anterior (4; 5; 6,5 e o valor de pH natural do lixiviado).

- ✓ 3° ensaio: baseando-se nos resultados em termos de remoção de matéria orgânica dos efluentes gerados nos ensaios anteriores, um valor de pH foi escolhido e novos experimentos efetuados como tentativa de realizar um ajuste fino de dosagem, empregando-se variações próximas ao valor de dosagem determinada no 1° ensaio.
- ✓ 4° ensaio: com os resultados das análises dos efluentes do 3° ensaio, chegou-se a determinação da dosagem mais adequada para o tratamento. E para realizar um ajuste fino no valor de pH inicial ideal, novos experimentos foram feitos fixando a concentração mais eficiente no 3° ensaio, e variando o pH em valores próximos ao pH de melhor desempenho nos ensaios anteriores.

Para o agente coagulante $Al_2(SO_4)_3$ foi empregado o mesmo procedimento descrito anteriormente, sendo as dosagens adotadas no 1° ensaio: 545; 1.092; 2.182; 3.274; 4.365; e 8.730 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$, ou seja, 86; 172; 345; 517; 689 e 1.378 mgAL^{3+}/L, respectivamente. Trata-se das mesmas concentrações de íons estudadas no 1° ensaio de coagulação/floculação com o $FeCl_3$.

No caso do agente coagulante Acquapol®, por não se tratar de um sal metálico como os demais agentes coagulantes empregados nesse trabalho, as condições do 1° ensaio de coagulação/floculação foram baseadas no trabalho de SILVA (2017), conforme dito anteriormente. Assim, foi adotado o mesmo procedimento descrito acima para o $FeCl_3$ e o $Al_2(SO_4)_3$, sendo as dosagens do 1° ensaio: 400; 500; 750; 1.000; 1.500 e 3.000 mg/L.

Cabe informar que os ajustes de pH foram realizados através da adição de ácido sulfúrico concentrado (98% v/v).

III.3 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL INCRUSTANTE

Para estimar a formação de incrustações e de depósitos no tratamento do lixiviado com NF ou OI foi adotado os índices MFI e SDI. Para tanto, utilizou-se o sistema de membrana plana pressurizado (Figura 18), cuja representação esquemática está na Figura 19, no qual o

efluente atravessa uma membrana de microfiltração com 47 mm de diâmetro a uma pressão fixa adequada ao respectivo ensaio, de acordo com as normas ASTM D8002-15 e D4189-07 (ASTM, 2002). Os testes foram realizados em duplicata.

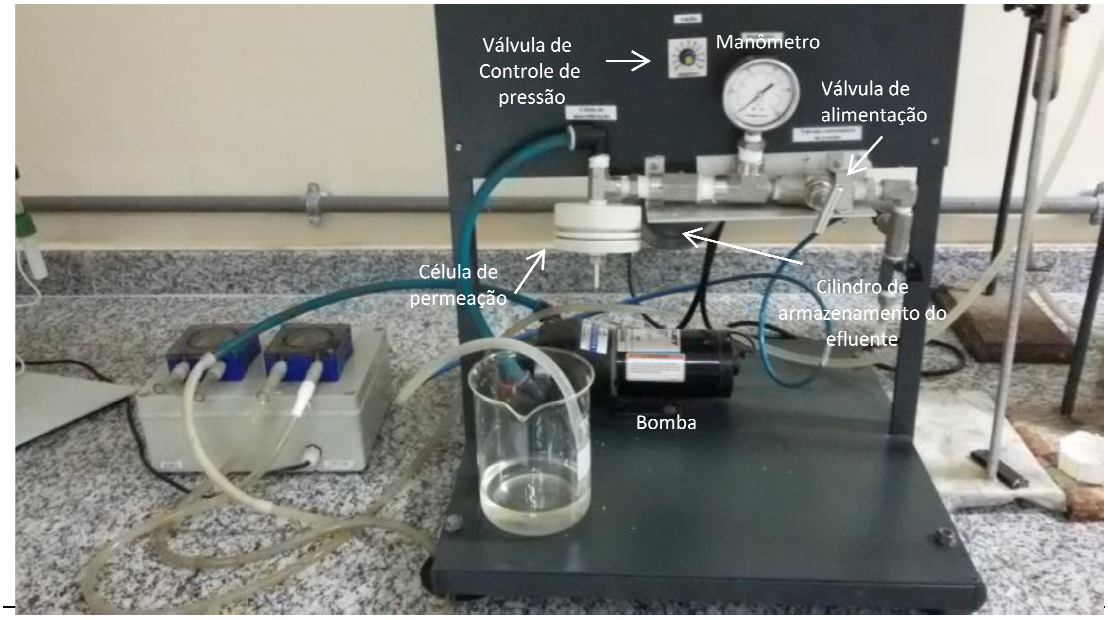


Figura 18: Sistema pressurizado com membrana para ensaio de SDI e MFI.

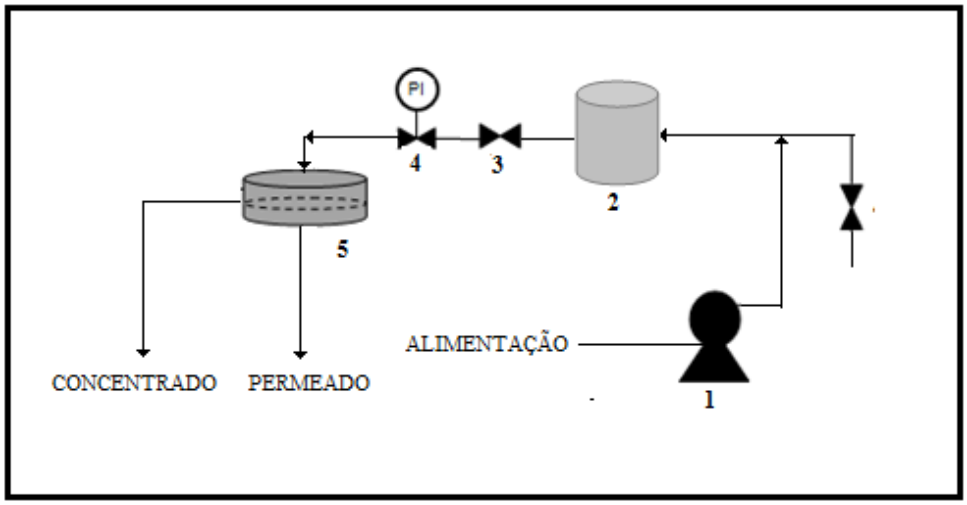


Figura 19: Representação esquemática do sistema para determinação do SDI e MFI através da permeação do efluente em membrana de microfiltração plana.
*SDI - *Silt Density Index*; MFI - *Modified Fouling Index*; 1 - bomba; 2 - cilindro de armazenamento do efluente; 3 - válvula de alimentação da célula de permeação; 4- válvula de controle de pressão e manômetro; 5 - célula de permeação de membrana plana.

Uma membrana de nitrato de celulose com poros de 0,45 μm (Microfiltração - *Sartorius Stedim Biotech*) e resistência intrínseca (R_m) de $9{,}62 \times 10^{12}$ m^{-1}, com diâmetro de 47 mm, capaz de preencher toda área de permeação, foi inserida na célula e em seguida hermeticamente fechada. A pressão de alimentação do sistema foi ajustada para o valor desejado e mantida constante através de controle manual de acordo com o visor do manômetro. O permeado é coletado em provetas graduadas, permitindo a aferição do volume.

No caso do SDI, os ensaios ocorreram em pressão de operação de 2,068 bar e a temperatura ambiente (25 ºC). Observa-se o tempo necessário para coletar um volume fixo de permeado. O intervalo de tempo entre o fim da primeira coleta e o início da segunda coleta, t_f, pode variar de 5, 10 ou 15 minutos (METCALF & EDDY, 2016). Como a taxa de filtração para o caso do efluente ser o lixiviado é relativamente baixa, foi usado o menor intervalo, ou seja, 5 minutos. Passado o tempo de intervalo, anota-se o tempo necessário para coletar o volume fixo de permeado, que neste trabalho foi 20 mL. A fórmula para o cálculo do SDI é dada pela Equação 22.

$$SDI = \frac{100\left[1-\left({}^{t_1}/_{t_2}\right)\right]}{t_f} \quad (22)$$

Em que, t_1 é o tempo de coleta inicial do volume V em mililitros (min); t_2 é o tempo de coleta final do volume V em mililitros (min); t_f é o tempo entre t_1 e t_2.

Já o teste para o índice MFI, o tempo de filtração foi medido em intervalos de 50 mL de filtrado, a pressão de operação de 1,406 bar. A coleta de cerca de dez pontos permite a construção de um gráfico com o inverso da taxa da vazão volumétrica como função do volume filtrado (Figura 13). O MFI é a inclinação dessa curva, Equação 23.

$${}^{t}/_{V} = MFI.V + a \quad (23)$$

Ainda na etapa de estimativa de formação do *fouling*, foram determinados o SDI e o MFI após a correção do pH para um valor básico (para pH 8). Isto porque, valores baixos de pH podem gerar a diminuição da carga das SH, provocando a compactação em camada, o que

pode contribuir para a incrustação de membranas e consequentemente, aumento do valor de MFI (PARK et al., 2007).

Além disso, como há na literatura algumas ressalvas em relação a representatividade do parâmetro SDI, foi estudado o SDI normalizado apresentado pelo modelo de ALHADIDI et al (2012), na Equação 24.

$$SDI = \frac{100}{t_f}\left[1 - \frac{\frac{\mu R_m}{dPA_m}V_c + \left(\frac{1}{2}\frac{\mu I V_c^2}{dPA^2}\right)}{\frac{\mu R_m}{dPA}\left(V_c + \frac{\left(-\mu R_m + \sqrt{\mu^2 R_m^2 + 2\mu I dPA t_f}\right)A_m}{\mu I}\right) + \frac{1}{2}\frac{\mu I}{dPA_m^2}\left(V_c + \frac{\left(-\mu R_m + \sqrt{\mu^2 R_m^2 + 2\mu I dPA t_f}\right)A_m}{\mu I}\right)^2 - t_f}\right] \quad (24)$$

$$I = \frac{2.MFI.\Delta P.A_m^2}{\mu}$$

Em que, V_c é o volume filtrado (m^3); t_f é o intervalo de tempo entre o tempo de coleta inicial e o tempo final do volume no teste para o SDI (min); A_m é a área da membrana (m^2); dP é o diferencial de pressão aplicado (Pa); μ é a viscosidade do efluente (Pa.s); R_m é a resistência da membrana (m^{-1}); e I é o potencial de formação de incrustações (m^{-2}).

III.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Para dar continuidade ao tratamento do lixiviado de Gericinó, na tentativa de enquadra-lo nos padrões exigidos pelas legislações, os efluentes obtidos após o pré-tratamento com C/F foram submetidos aos PSM: nanofiltração ou osmose inversa. Esse trabalho adotará como padrão de descarte o descrito na Resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011), na qual informa-se que o nitrogênio amoniacal não pode ser superior a 20 mg/L para o lixiviado. E como o CONAMA não dispõe sobre o padrão de DQO para o lançamento de lixiviado, serão adotadas as condições de descarte estabelecida pela DZ-206.R-6 do Estado do Rio de Janeiro (INEA, 2007), que estabelece DQO ≤ 200 mg/L.

A permeação em membranas planas no sistema de bancada, módulo em batelada, com fluxo em sentido *dead end*, conforme o esquemático da Figura 20, foi empregado. A capacidade máxima da célula é 1,5 L e área de permeação de 63,59 cm^2 (ver Figura 21).

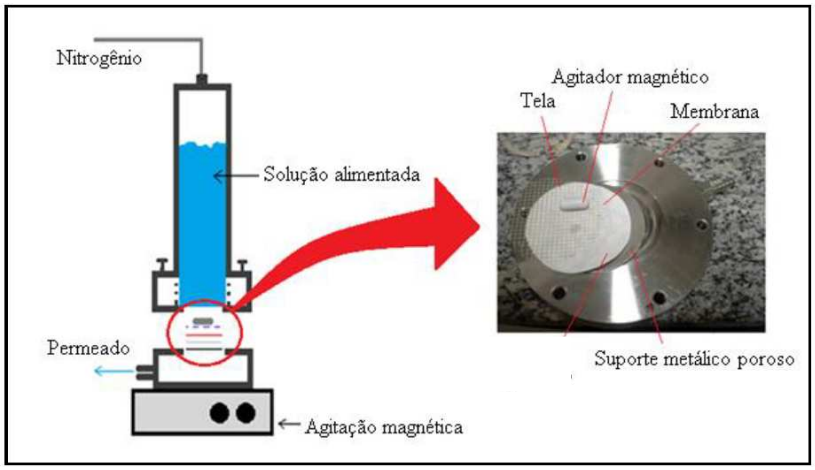


Figura 20: Esquema do sistema de permeação com membrana plana em batelada.

Figura 21: Módulo do processo de separação com membrana plana em batelada.

Para pressurizar o sistema, um cilindro de nitrogênio foi conectado a célula. A pressão máxima de operação do sistema é de 35 bar. Após alimentação do sistema, os efluentes se mantiveram sob agitação magnética constante a 200 rpm durante todo tempo de permeação. A agitação magnética foi introduzida no sistema para diminuir ou eliminar o efeito da polarização de concentração no sistema, bem como minimizar a formação de incrustações e depósitos. Em virtude da baixa resistência mecânica das membranas, optou-se por colocar uma tela plástica

sobre a membrana para protegê-la do agitador magnético. Os experimentos foram feitos a temperatura ambiente.

As membranas comerciais de NF investigadas no processo de tratamento de lixiviado estão descritas na Tabela 14 e as de OI estão descritas na Tabela 15.

Tabela 14: Descrição das membranas de nanofiltração.

Fabricante	Identificação	Composição química	Fluxo de permeado (L/m^2h)	Rejeição (%)	*Cut-off* (Daltons)
NADIR®	NP010	Poliéter sulfona (PES)	200[1]	25-40[3]	~1.000
NADIR®	NP030	Poliéter sulfona (PES)	40[1]	80-95[3]	500-600
TRISEP®	XN45	Piperazina	61[2]	94-98[4]	300-500

[1]Condições: 40 bar e 20 °C; [2]Condições: 7,6 bar e 25 °C; [3]Rejeição do Na_2SO_4; [4]Rejeição do $MgSO_4$.

Tabela 15: Descrição da membrana de osmose inversa.

Fabricante	Identificação	Composição Química	Fluxo de permeado (L/m^2h)*	Rejeição de Na_2SO_4 (%)
DOW	BW30	Poliamida	45,05	99,5
TRISEP®	X201	Poliamida-ureia	50,93	99,5

*Condições: 15,5 bar e 25 °C.

Nos experimentos de tratamento de lixiviado com membranas foram avaliados:

- ✓ o comportamento do fluxo de permeado com o tempo de operação, a permeabilidade e o fator de redução do volume;
- ✓ a eficiência de remoção dos poluentes através da comparação da qualidade do permeado obtido através dos parâmetros: DQO, absorbância em 254 nm, cor verdadeira e substâncias húmicas;
- ✓ as resistências formadas devido ao *fouling*, tanto as reversíveis quanto as irreversíveis;

- ✓ o processo de limpeza das membranas, seja a hidráulica, seja a química;
- ✓ a caracterização do permeado obtido na condição de tratamento escolhida como a mais adequada nesse estudo (DQO, COT, absorbância em 254 nm, cor verdadeira, SH, cloreto, alcalinidade, nitrogênio amoniacal e ecotoxicidade).

A metodologia para avaliar as etapas listadas acima são detalhadas a seguir.

COMPACTAÇÃO DA MEMBRANA

Para o adensamento da estrutura porosa das membranas (no caso das de NF) e para a estabilização da mobilidade segmental das cadeias poliméricas (membranas de OI), essas foram compactadas com água deionizada, antes dos ensaios de permeação das amostras. Para tanto, as membranas foram submetidas a um diferencial de pressão (25 bar para a NF e 30 bar para a OI) e a diminuição da vazão ou de fluxo de permeado foi acompanhada até que se atingiu um valor constante, em intervalos de tempo pré-definidos.

PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

Após o procedimento de compactação, a permeabilidade hidráulica da membrana foi mensurada. Essa medida pode ser obtida submetendo a membrana a diferentes diferenciais de pressão (5, 10, 15, 20 e 25 bar para as membranas de NF; e 6, 12, 18, 24 e 30 bar para a membrana de OI) e medindo-se o fluxo de água permeada correspondente em cada ΔP no mesmo intervalo de tempo (10 min). Os valores obtidos para o fluxo permeado, expressos em $L/h.m^2$, podem ser representados graficamente em função da diferença de pressão utilizada, e o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais corresponderá a permeabilidade hidráulica da membrana, expressa em $L/h.m^2.bar$ (Equação 4). É importante ressaltar que a permeabilidade hidráulica depende de vários parâmetros, entre eles, a porosidade, espessura da membrana, tortuosidade e tamanho do poro.

FLUXO DO PERMEADO

A produtividade dos PSM é determinada pelo fluxo de permeado das amostras de

efluente dado um ΔP constante (25 e 30 bar para NF e OI, respectivamente). O fluxo do permeado, que é expresso em função da área de permeação da membrana, foi obtido experimentalmente, através da medição do volume de permeado para um determinado tempo específico (a cada 30 min) e então, calculado através da Equação 4. Com a finalidade de estudar a queda do fluxo de permeado com o tempo de operação, os ensaios de PSM foram feitos no intervalo total de 2 a 3 horas.

FATOR DE REDUÇÃO DO VOLUME

Em PSM operando em batelada e com apenas a saída da corrente de permeado, ao passo que a filtração ocorre, a concentração do efluente na célula de permeação é alterada. Para tal tipo de procedimento, é comum utilizar o parâmetro fator de redução do volume (FRV), Equação 25. Em que, V_i é o volume inicial e V_f é o volume final na célula.

$$FRV = \frac{V_i}{V_f} \qquad (25)$$

ESTIMATIVA DAS RESISTÊNCIAS DEVIDO AO *FOULING*

As resistências enfrentadas pelo efluente no tratamento por membranas foram estimadas de forma indireta, através da medição do fluxo de permeado. Considerando uma simplificação da Equação 19 (ver Equação 26), é possível estimar as resistências reversíveis e irreversíveis que se somam à intrínseca da membrana. A resistência intrínseca da membrana (R_m) foi obtida através da Equação 4, após a operação do sistema com água deionizada em uma membrana nova e ΔP constante.

$$R_T = R_m + R_{rev} + R_{irrev} \quad (26)$$

Após cada experimento de filtração dos efluentes, novos ensaios para determinar a permeabilidade hidráulica foram realizados sem lavar a membrana e determinou-se uma nova resistência (R_T' - resistência total após a filtração).

A limpeza hidráulica consiste no processo de retrolavagem da membrana para remoção das tortas de filtro formadas sob a sua superfície (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Entretanto, a limpeza hidráulica nesse trabalho foi realizada de forma mais simples, aplicando água não pressionada. E o mesmo procedimento para estimar a permeabilidade hidráulica foi realizado após a lavagem da membrana (visando a remoção do *fouling* reversível) e estimou-se uma nova resistência (R_T'' - resistência total após a lavagem).

A diferença entre a R_T' e a R_T'' é a parcela reversível, isto é, resistência devido à formação de depósitos e ao efeito da polarização da concentração. Por outro lado, considera-se (R_T''- R_m) como a resistência irreversível (incrustações, entupimento de poros...).

LIMPEZA DAS MEMBRANAS

Foram realizados procedimentos de limpeza química com o objetivo de restituir o fluxo e capacidade de retenção da membrana buscando recuperar a permeabilidade do efluente na membrana nova. Baseando-se no trabalho de TORRES (2015), as etapas de limpeza empregas nesse trabalho foram: exposição da membrana a solução de ácido cítrico (1 g/L) por 24 horas, seguido do contato dessa com solução alcalina 2% (v/v) por 30 minutos. A solução alcalina foi preparada com o detergente DIVOS 119 CL, trata-se de um produto saneante alcalino, clorado, de uso específico para limpeza de membranas.

III.5 TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DO CONCENTRADO

Uma desvantagem de tratar lixiviado com PSM é gerar grandes volumes de concentrado (HUNCE et al., 2012). De uma forma geral, o concentrado de lixiviado em PSM representa 15 - 30% do lixiviado bruto tratado (CALABRÒ et al., 2010). Por isso, baseando-se no trabalho de YE. et al (2019), que propôs um tratamento sustentável do concentrado de lixiviado através de membranas de NF mais abertas, nesse trabalho, será feita a caracterização do concentrado do PSM adotado como melhor tratamento, de forma a avaliar se este se enquadra nas características necessárias para tratá-lo e reaproveitá-lo como fertilizantes.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios realizados nesse trabalho serão apresentados e discutidos neste capítulo.

IV.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

A caracterização do lixiviado de Gericinó foi realizada através das análises de DQO, COT, absorbância em 254 nm, cor, alcalinidade, concentração de N_{NH3}, de cloreto, de substâncias húmicas e de pH. A Tabela 16 apresenta os resultados (valores médios dos parâmetros mensurados) para as quatro amostras do lixiviado estudado.

Tabela 16: Resultados da caracterização do lixiviado de Gericinó.

Amostra do Lixiviado	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	Abs $_{254\ nm}$	Cor (mgPt-Co/L)	Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	N_{NH3} (mg/L)	Cloreto (mg/L)	pH	SH (mg/L)
I (15/10/2015)	2.113	413	19,27	5.106	3.900	623	1.917	7,9	572
II (10/04/2017)	1.657	505	18,62	3.320	3.377	816	1.675	8,2	544
III (29/08/2017)	1.460	460	24,70	3.295	5.843	1.683	2.703	8,2	560
IV (01/10/2018)	2.653	711	26,80	2.669	3.469	845	2.399	8,0	650

*DQO - Demanda Química de Oxigênio; COT - Carbono Orgânico Total; Abs. - Absorbância; SH - Substâncias Húmicas.

Pela Tabela 16 é possível inferir que a composição do lixiviado do aterro de Gericinó equivale à fase de decomposição metanogênica (idade superior a 10 anos), que pode ser comprovado pelo pH básico. Este fato é compatível com o esperado para um aterro com mais de 30 anos de operação como o de Gericinó (LIMA et al., 2017).

Observa-se elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO e COT, além da quantidade de nitrogênio amoniacal. Pelo parâmetro absorbância em 254 nm, é possível concluir que há presença de matéria orgânica aromática no lixiviado em questão, que absorvem na região do ultravioleta. Nota-se que a concentração de sais também é elevada, apresentando concentrações de cloreto superiores a 1,6 g/L.

Cabe ressaltar que as diferenças dos parâmetros para as amostragem está associada às coletas dos lixiviados, que foram feitas em dias e em condições ambientais diferentes.

IV.2 PRÉ-TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Foram realizados ensaios de coagulação/floculação utilizado os sais inorgânicos: cloreto férrico e sulfato de alumínio, bem como o polímero orgânico Acquapol®, como agentes coagulantes para o pré-tratamento do lixiviado de Gericinó.

A fim de determinar as condições ideais de pH inicial e de dosagem de coagulante foram feitos testes de condições operacionais no equipamento *jar-test*, de acordo com os quatro ensaios descritos no III.2, para cada um dos agentes. Além dos gráficos a seguir, os resultados estão disponíveis no Apêndice A para o cloreto férrico, no Apêndice B para o sulfato de alumínio e no apêndice C para o Acquapol® .

A Figura 22 apresenta os resultados dos parâmetros DQO, COT, SH e cor dos efluentes obtidos após o processo de coagulação/floculação com pH 6 e variando a concentração do coagulante cloreto férrico, referente ao 1° ensaio do procedimento.

A partir dos resultados dos efluentes tratados do 1° ensaio de pré-tratamento, determinou-se que a concentração de $FeCl_3$ a ser fixada no 2° ensaio de C/F seria 4.000 g/L, uma vez que foi o experimento que apresentou melhor remoção de matéria orgânica no 1° ensaio.

A Figura 23 mostra a caracterização dos efluentes resultantes do 2° ensaio de coagulação/floculação com o $FeCl_3$. Ainda seguindo o critério de maior eficiência em termos de remoção de material orgânico, o pH 6 e a dosagem de 4.000 mg/L de $FeCl_3$ apresentaram os melhores resultados. Portanto, para o 3° ensaio o pH foi fixado nesse valor e as variações de concentração do agente coagulante foram em intervalos próximos a 4.000 mg/L.

A Figura 24 apresenta os valores dos parâmetros DQO, COT, substâncias húmicas e cor para o efluente após o 3° ensaio de pré-tratamento com o $FeCl_3$. Como a remoção de matéria orgânica foi maior no experimento com dosagem de 4.200 mg/L de $FeCl_3$, essa foi a quantidade adotada como fixa para o 4° ensaio. Os resultados podem ser observados na Figura 25.

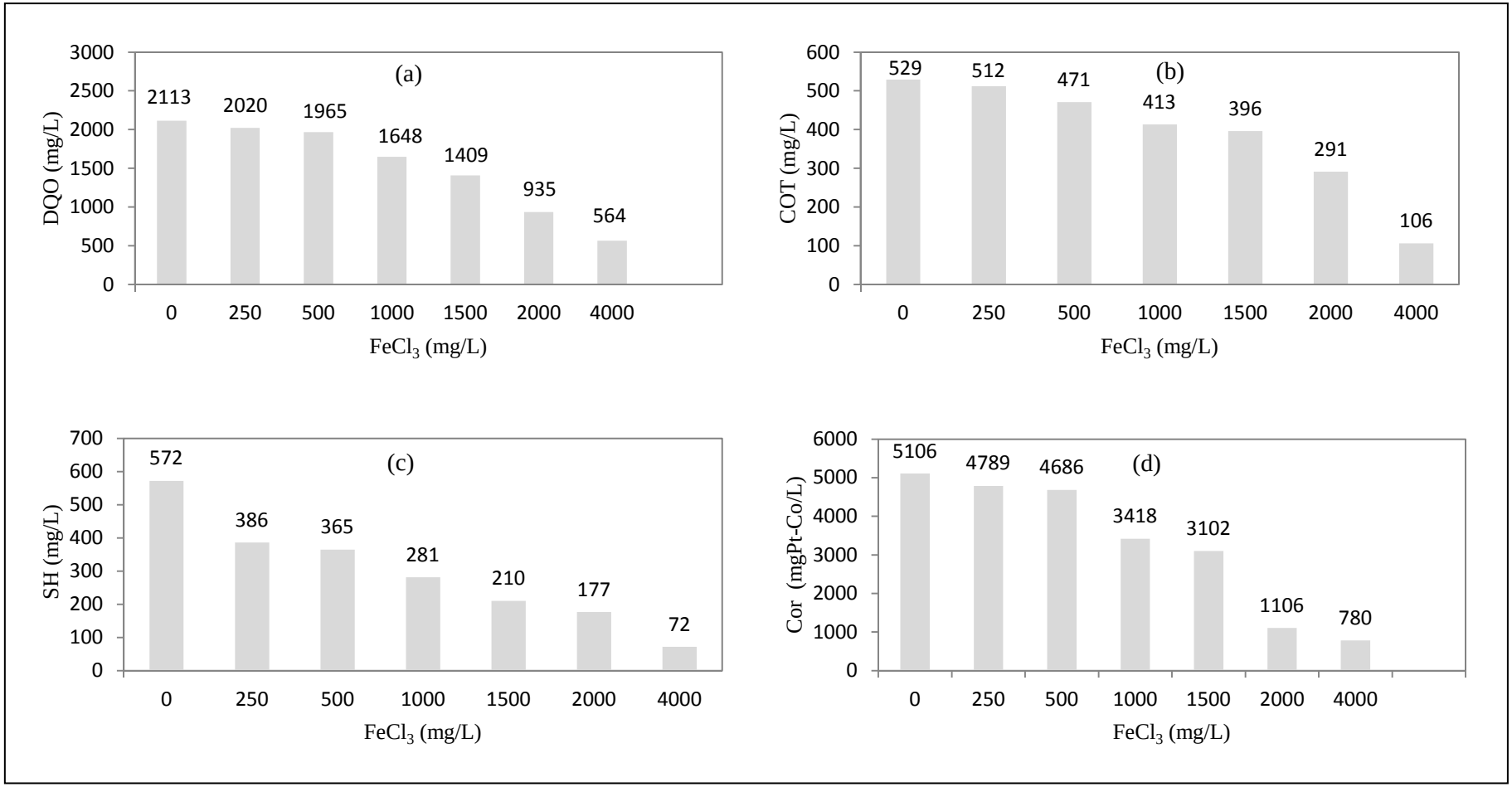


Figura 22: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com $FeCl_3$, em pH 6 - 1° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

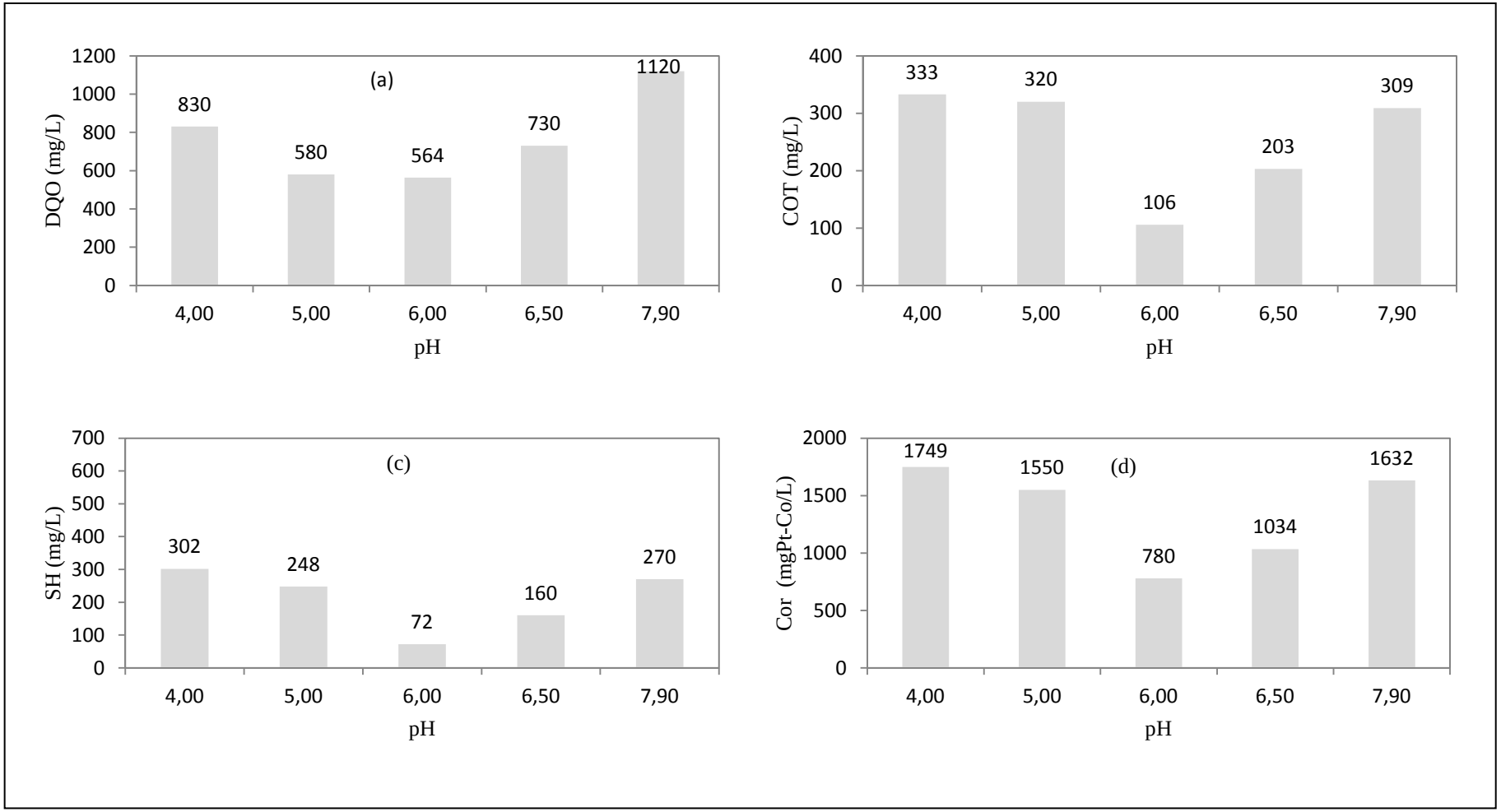


Figura 23: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com dosagem fixa de 4.000mg/L de $FeCl_3$ - 2° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

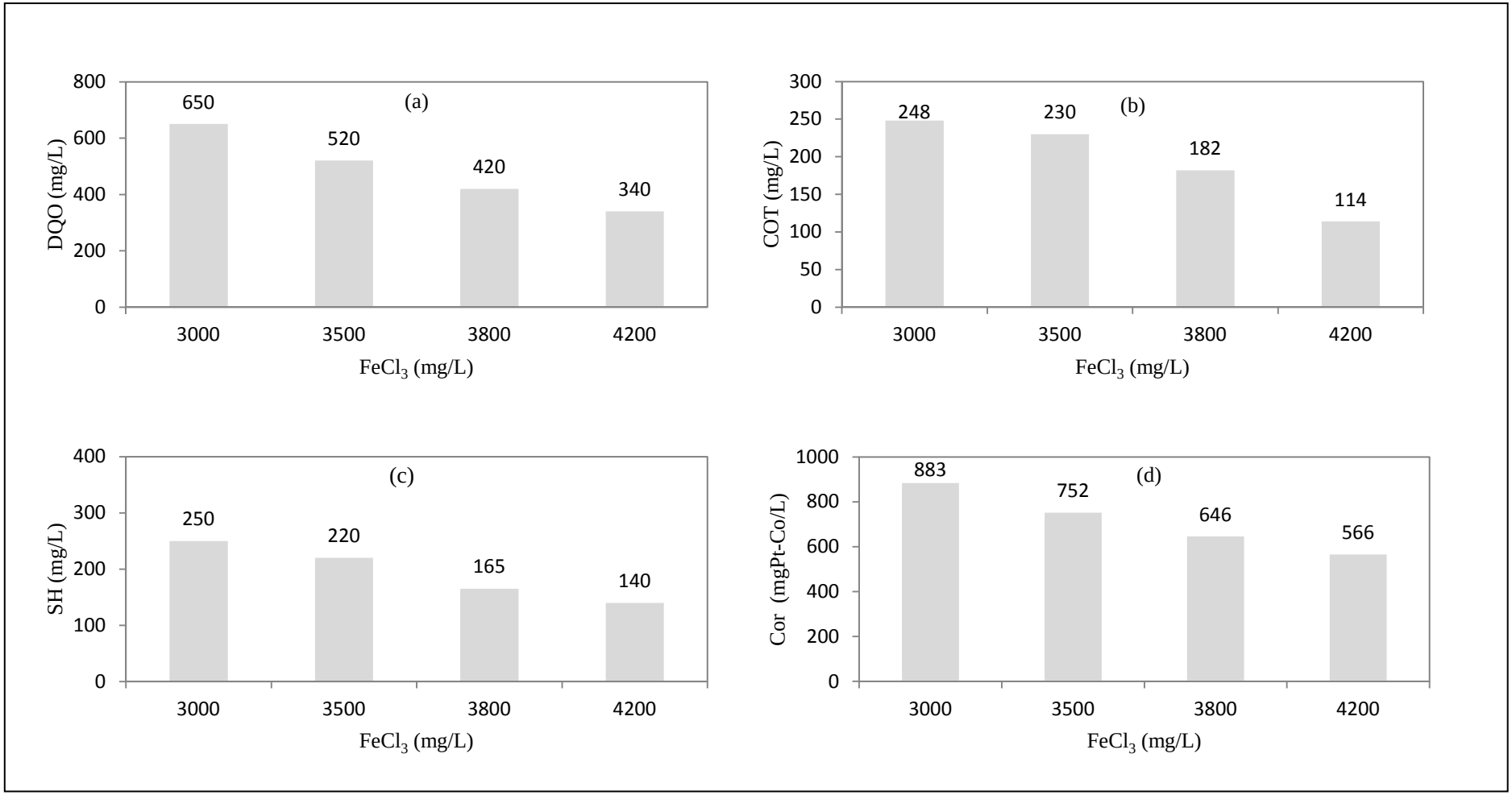


Figura 24: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com $FeCl_3$, em pH 6 - 3° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

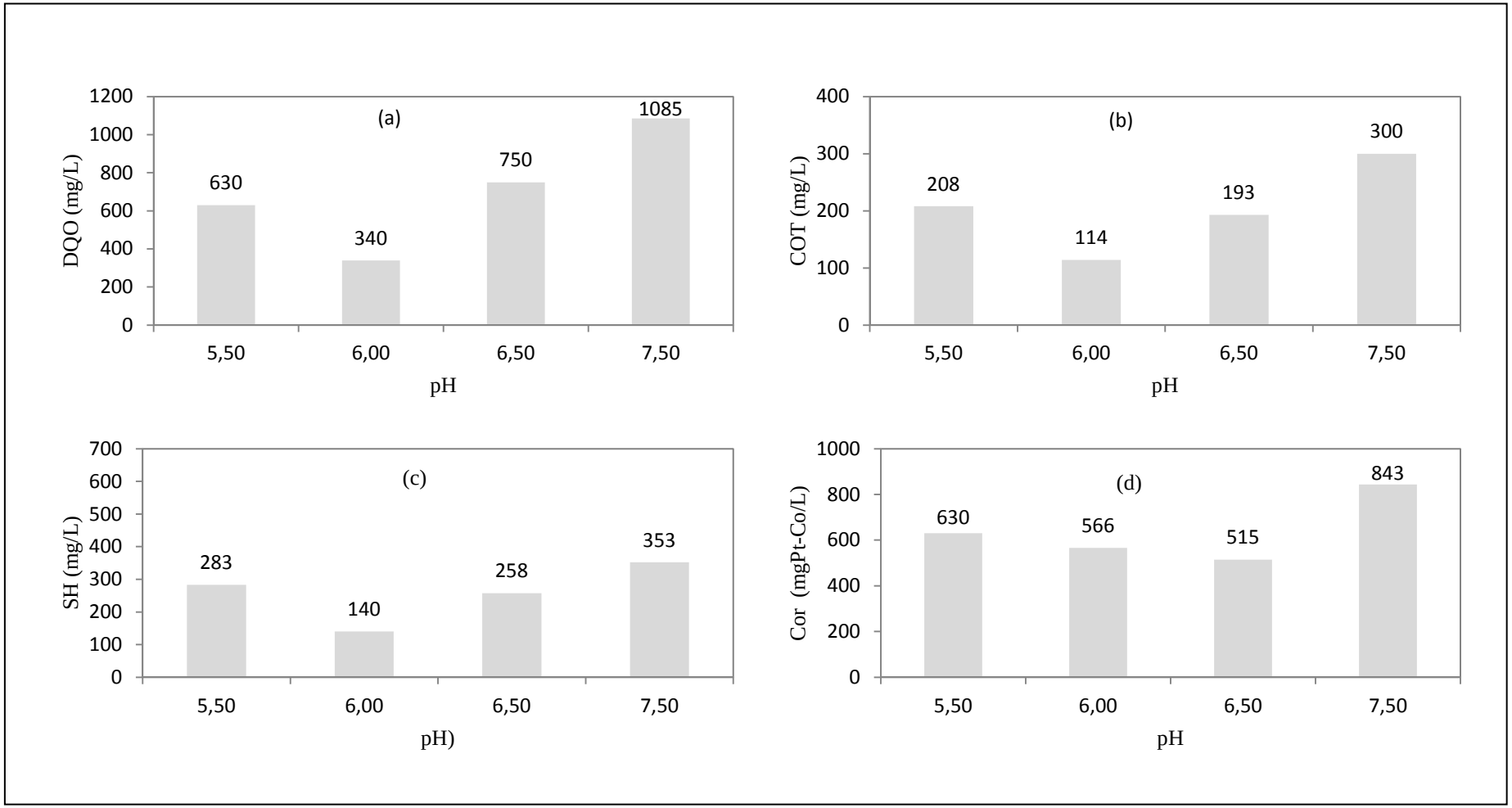


Figura 25: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 4.200mg/L de $FeCl_3$ - 4° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

Com base nos parâmetros mensuradas dos efluentes gerados nos quatro ensaios, as melhores dosagens foram 3.000 à 4.200 mg/L e pH 6. Esse valor de pH também foi encontrado como ótimo por SHU et al. (2016) para pré-tratar lixiviado, entretanto a dosagem de $FeCl_3$ considerada ótima foi menor, 1.200 mg/L, para tratar lixiviado com DQO de cerca de 2.780 mg/L. Já BAKRAOUY et al. (2017) e TATSI et al. (2003) encontraram como dosagem ótima de $FeCl_3$ aproximadamente 4.500 mg/L, valor próximo a faixa ótima desse trabalho, porem com valores de pH em torno de 8, para tratar lixiviados com 11.280 e 5.350 mg/L de DQO, respectivamente.

Os resultados indicam que a remoção da matéria orgânica foi eficaz em pH 6, isto ocorre porque os íons férricos podem hidrolisar e formar cátions polinucleares e outras espécies com cargas positivas, especialmente quando se utiliza $FeCl_3$ como coagulante (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Como a eficiência de remoção foi maior para o lixiviado pré-tratado com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e pH 6, essa foi considerada como condição "Ótima" para C/F com esse agente. Nestas condições, a amostra I do lixiviado de Gericinó pré-tratada reduziu os valores da DQO de 2.113 para 340 mg/L (83,9%), do COT de 413 para 114 mg/L (72,4%), de substâncias húmicas de 572 para 140 mg/L (75,5%) e cor de 5.106 para 566 mgPt-Co/L (88,9%).

O mecanismo predominante de atuação desse agente coagulante é a varredura, em que dependendo da concentração de sal metálico, do valor de pH da mistura, da velocidade de mistura rápida e da natureza e distribuição dos tamanhos de partículas, poderá ocorrer a formação de precipitados ($Fe(OH)_3$) (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Em pH 6 e com a dosagem de 4.200 mg/L de $FeCl_3$ (0,02584 mol/L de Fe^{3+}), o pré-tratamento encontra-se próximo a região de varredura do diagrama de solubilidade do ferro em sistemas aquosos (Figura 4).

A Figura 26 apresenta os resultados dos parâmetros DQO, COT, SH e cor dos efluentes obtidos após o processo de coagulação/floculação com pH 6 e variando a concentração do coagulante sulfato de alumínio.

A partir dos resultados dos efluentes tratados do 1° ensaio de pré-tratamento, determinou-se que a concentração de $Al_2(SO_4)_3$ a ser fixada no 2° ensaio de coagulação/floculação seria 4.365 mg/L, uma vez que foi o experimento que apresentou melhor remoção de matéria orgânica no 1° ensaio.

A Figura 27 mostra a caracterização dos efluentes resultantes do 2° ensaio de coagulação/floculação com o $Al_2(SO_4)_3$. Ainda seguindo o critério de maior eficiência em termos de remoção de material orgânico, o pH 6 e a dosagem de 4.365 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ apresentaram os melhores resultados. Portanto, para o 3° ensaio o pH foi fixado nesse valor e as variações de concentração do agente coagulante foram em intervalos próximos a 4.365 mg/L.

A Figura 28 apresenta os valores dos parâmetros DQO, COT, SH e cor para o efluente após o 3° ensaio de pré-tratamento com o $Al_2(SO_4)_3$. Como a remoção de matéria orgânica foi maior no experimento com dosagem de 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$, essa foi a quantidade adotada como fixa para o 4° ensaio. Os resultados podem ser observados na Figura 29.

Com base nas propriedades mensuradas dos efluentes gerados nos quatro ensaios, as melhores dosagens foram de 4.000 a 5.000 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e pH 6. Esses valores estão compatíveis com os resultados de QUEIROZ et al (2011), que ao avaliar o lixiviado do aterro de São João (SP) concluiu que as melhores eficiências de remoção da matéria orgânica recalcitrante (medidas através do parâmetro cor) foram obtidas para dosagens superiores a 400 mgAl^{3+}/L (2.533 mg$Al_2(SO_4)_3$/L) e para valores de pH compreendidos entre 5,0 e 6,0.

Estudos sobre a aplicação desse coagulante no lixiviado de um aterro localizado em Portugal indicaram como condições ótimas pH 6 (a faixa de pH estudada foi de 6 a 9), porém com valor de dosagem de agente mais baixa, 1.027 mg$Al_2(SO_4)_3$/L para tratar um lixiviado com maior DQO (5.700 mg/L), removendo 39% de DQO (AMOR et al., 2015).

AZIZ et al. (2007) estudaram a influência de diferentes dosagens do $Al_2(SO_4)_3$ na remoção de cor do lixiviado de aterro sanitário nos valores de pH 6,0. Assim como ocorreu nesse trabalho, os resultados mostraram que a remoção de matéria orgânica aumentou com o aumento da dosagem de coagulante até estabilizar. Após atingir um ponto “ótimo”, mesmo com o aumento da dosagem $Al_2(SO_4)_3$, ocorreu redução da remoção de poluentes, tal fenômeno foi atribuído à reestabilização das partículas coloidais (AZIZ et al., 2007).

Considerando a eficiência de remoção, optou-se por adotar como condições de pré-tratamento do lixiviado a concentração 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e pH 6. Nestas condições, a amostra II do lixiviado de Gericinó pré-tratada reduziu os valores da DQO de 1.657 para 650 mg/L (60,8%), do COT de 505 para 338 mg/L (33,1%), de SH de 544 para 140 mg/L (74,3%) e cor de 3.320 para 377 mgPt-Co/L (88,6%).

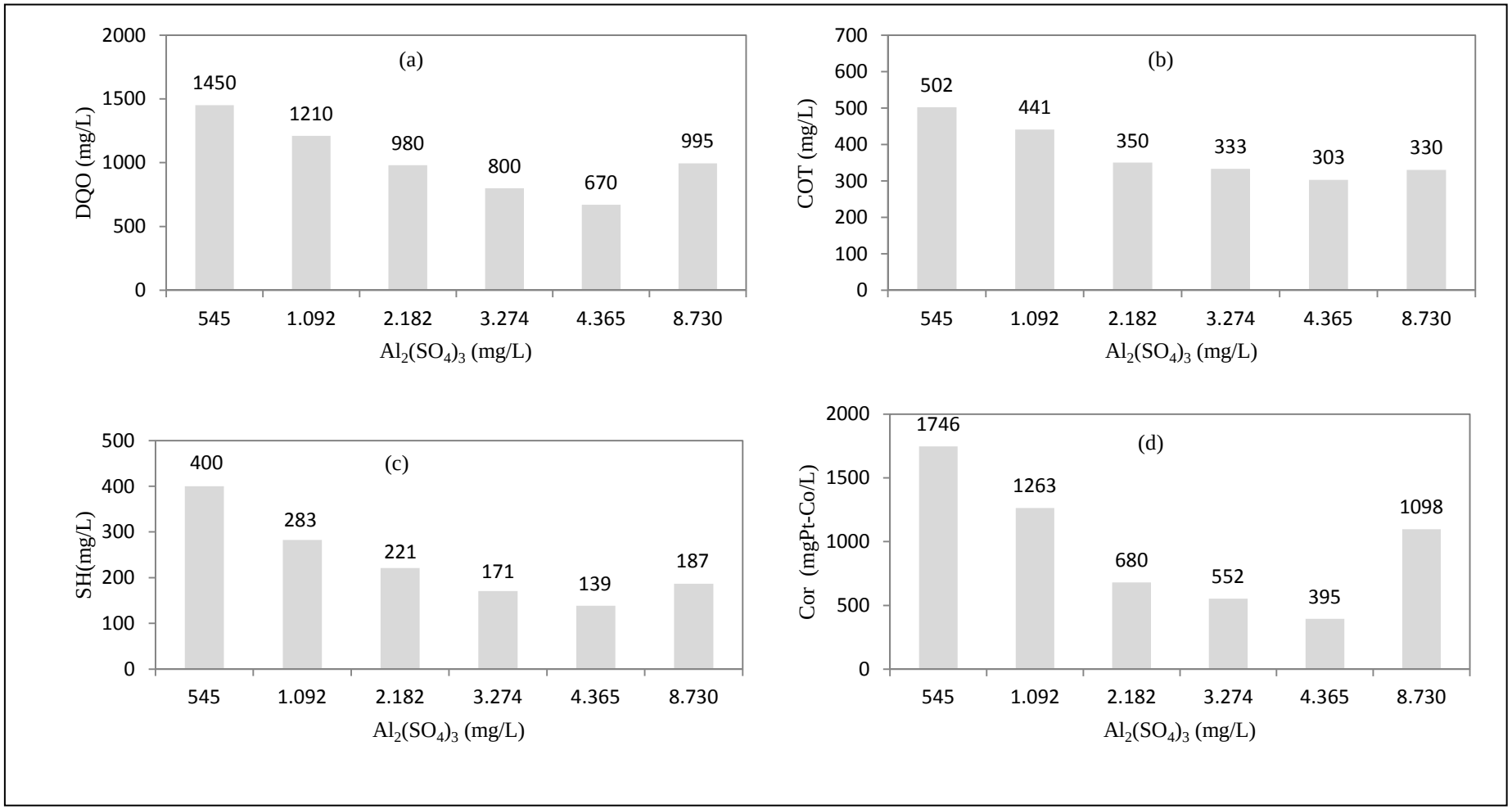


Figura 26: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com $Al_2(SO_4)_3$, em pH 6 - 1° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

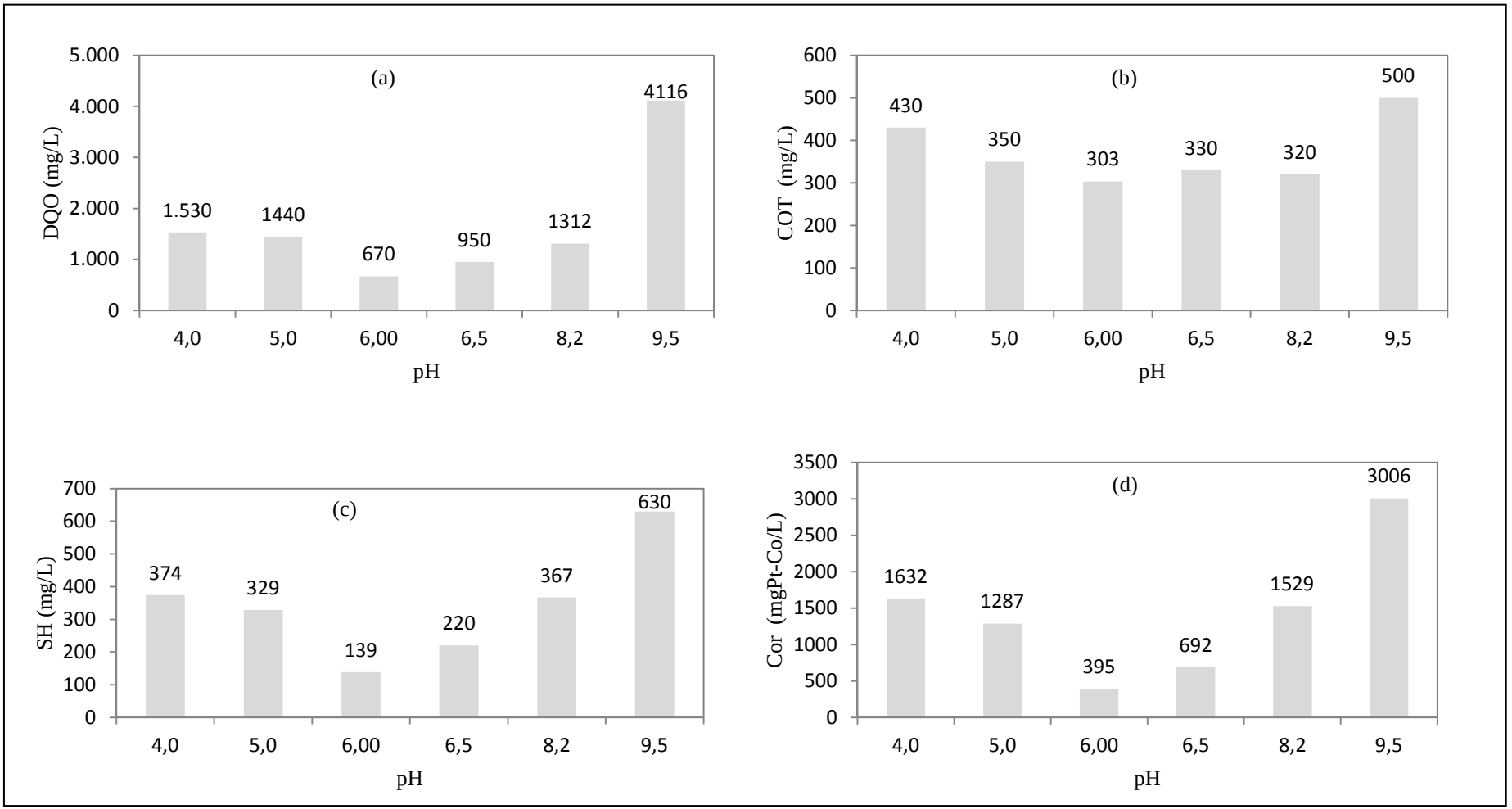


Figura 27: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 4.365mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ - 2° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

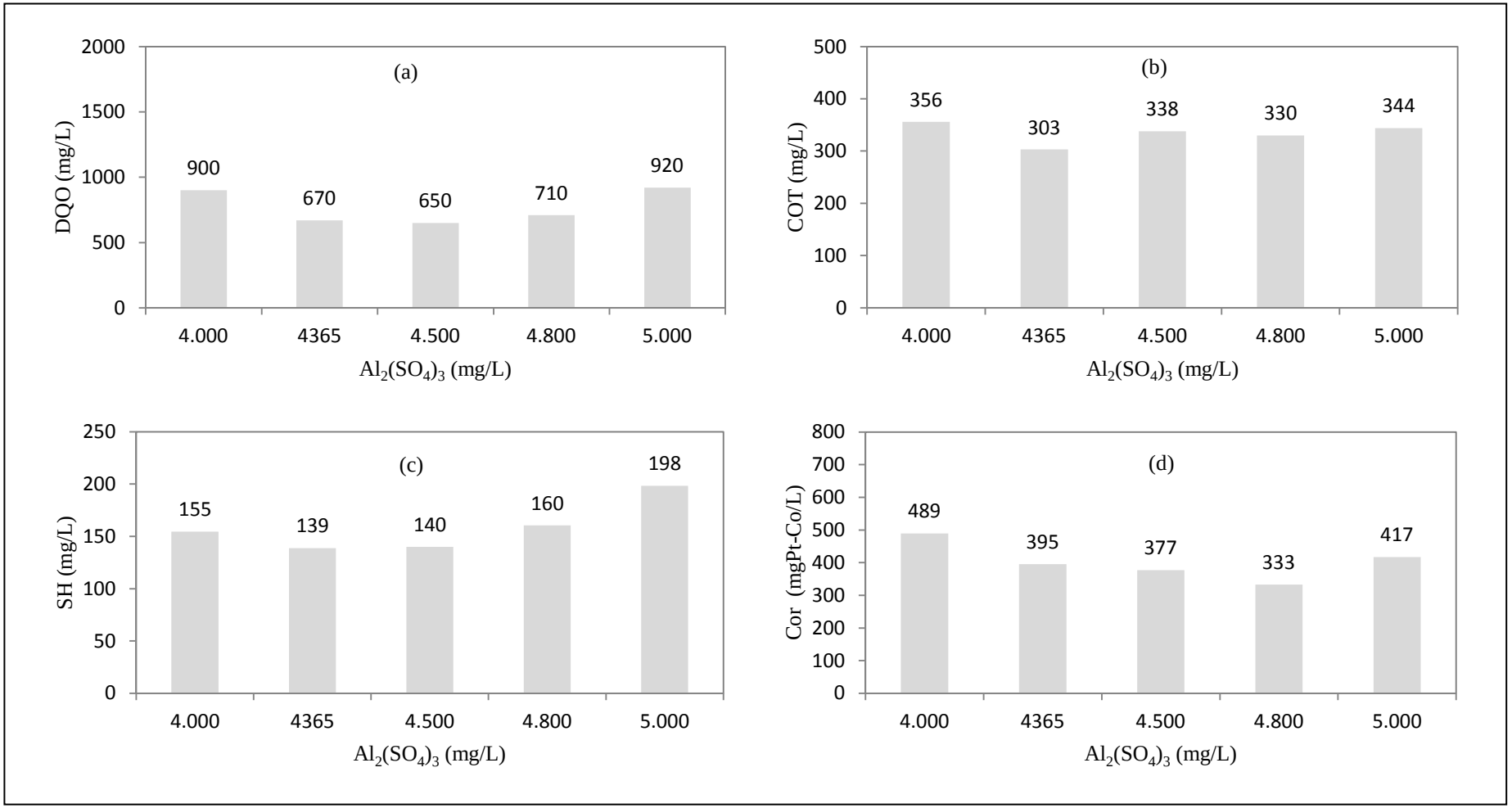


Figura 28: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação $Al_2(SO_4)_3$, em pH 6 - 3° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

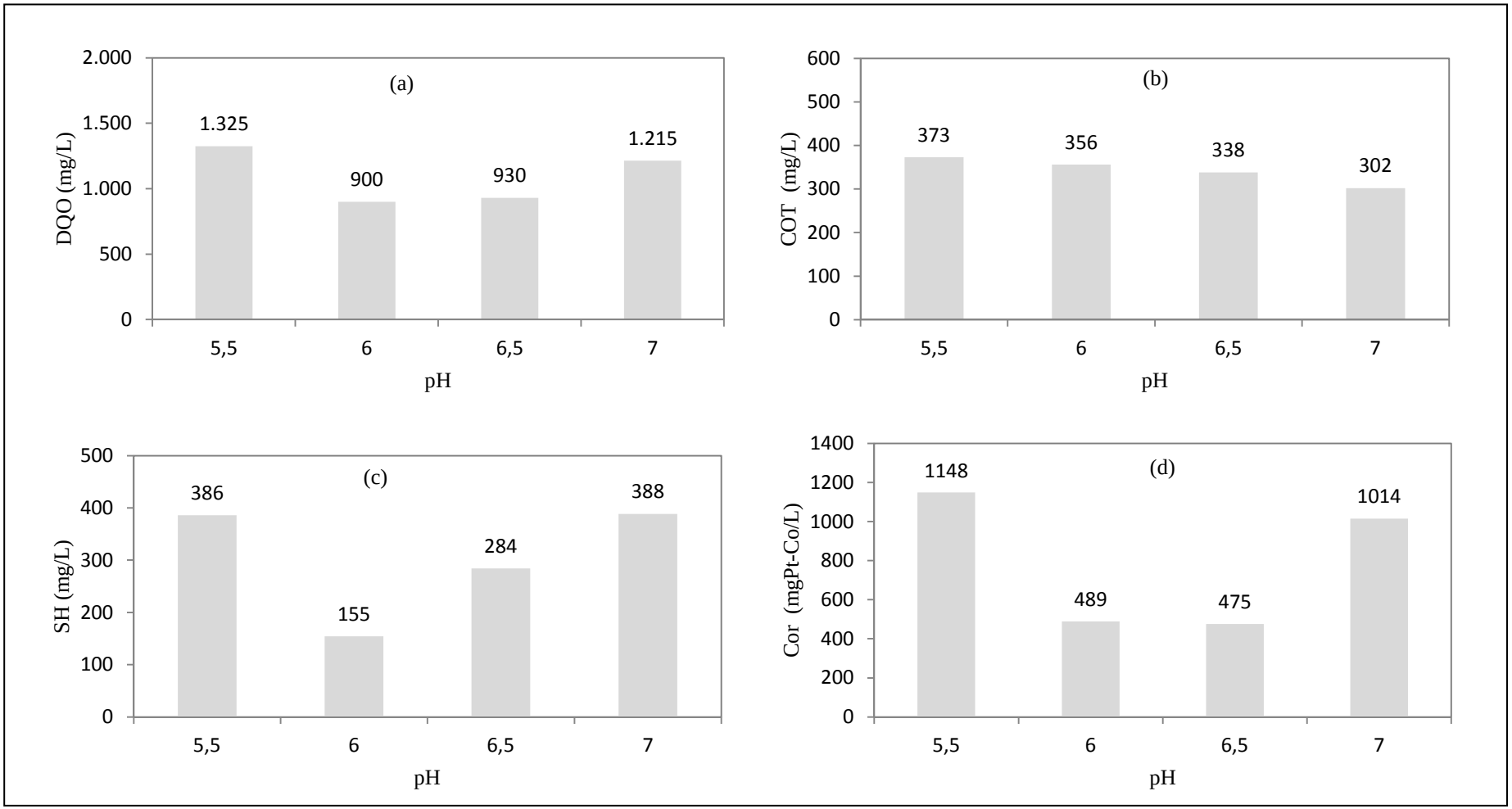


Figura 29: Monitoramento dos nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 4.000mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ - 4° ensaio.

(a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

A Figura 30 apresenta os resultados dos parâmetros DQO, absorbância em 254 nm, SH e cor dos efluentes obtidos após o processo de coagulação/floculação com pH 6 e variando a concentração do agente Acquapol®, referente ao 1° ensaio do procedimento.

A partir dos resultados dos efluentes tratados do 1° ensaio de pré-tratamento, determinou-se que a concentração de Acquapol® a ser fixada no 2° ensaio de coagulação/floculação seria 1.500 mg/L, uma vez que foi o experimento que apresentou melhor remoção de matéria orgânica no 1° ensaio. Os polímeros catiônicos à base de taninos, como o Acquapol®, não alteram o pH do efluente tratado por não consumirem a alcalinidade do meio ao mesmo tempo que são efetivos numa ampla faixa de pH (4,5 - 8,0). Ainda sim, o 2° ensaio foi feito variando o pH, para avaliar a separação dos diferentes componentes presentes no lixiviado.

A Figura 31 mostra a caracterização dos efluentes resultantes do 2° ensaio de coagulação/floculação com o Acquapol®. Ainda seguindo o critério de maior eficiência em termos de remoção de matéria orgânica, os melhores resultados foram com o pH 5 e 1.500 mg/L de Acquapol®. Portanto, para o 3° ensaio o pH foi fixado nesse valor e as variações de concentração do agente coagulante foram em intervalos próximos a 1.500 mg/L.

A Figura 32 apresenta os valores dos parâmetros DQO, COT, absorbância em 254 nm e cor para o efluente após o 3° ensaio de pré-tratamento com Acquapol®. Como a remoção de matéria orgânica foi maior no experimento com dosagem de 1.500 mg/L de Acquapol®, essa foi a quantidade adotada como fixa para o 4° ensaio. Os resultados podem ser observados na Figura 33.

O valor de pH 5 foi obtido como ótimo. Cabe informar que embora uma das vantagens oferecidas pelo fabricante desse agente coagulante natural seja a não alteração do pH do meio, os ensaios de C/F demonstraram que a busca de um pH ótimo de operação se faz necessária no caso do lixiviado devido a sua complexidade, pois a mudança de pH leva a precipitação de parte dos poluentes.

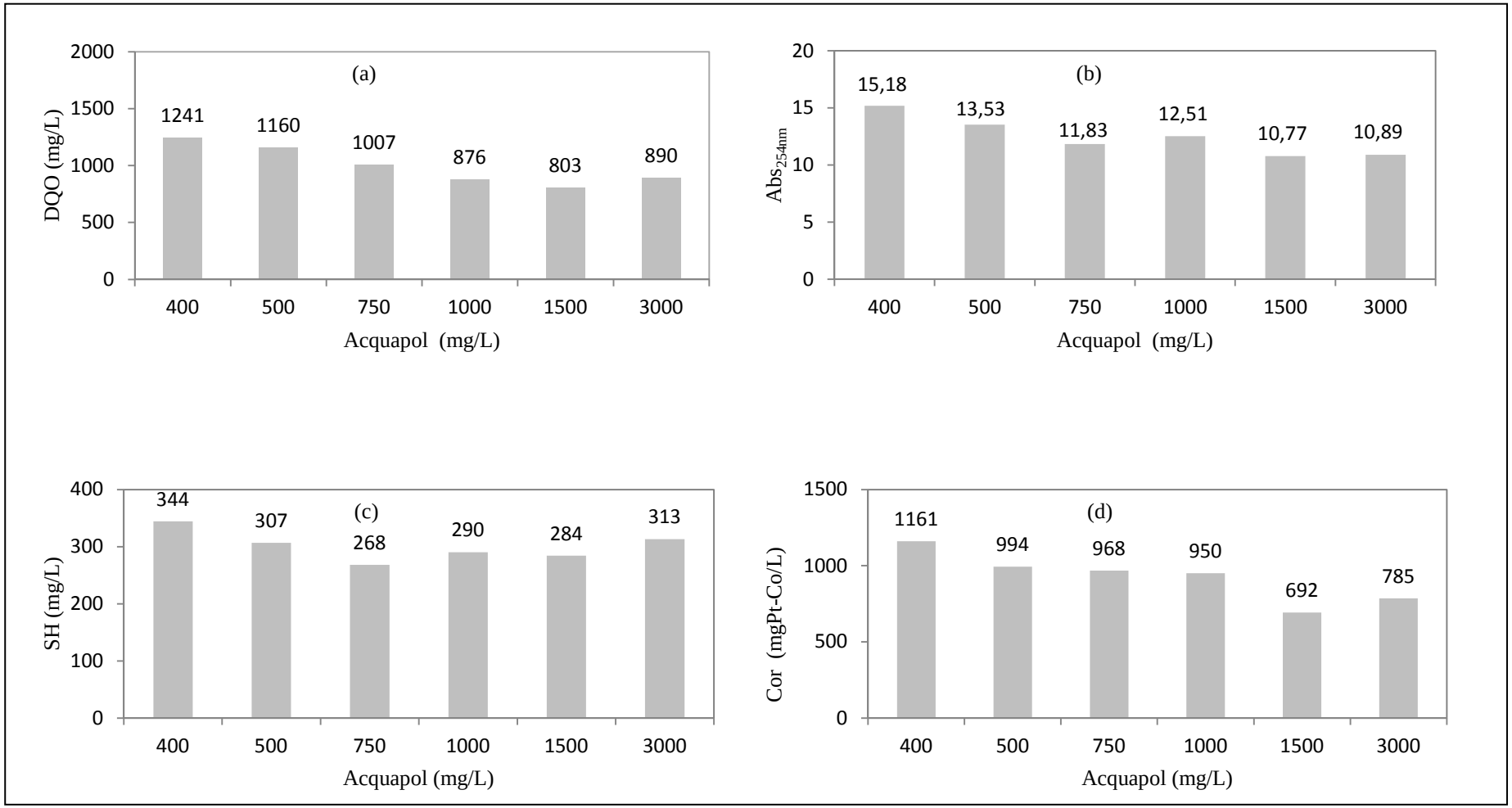


Figura 30: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação com Acquapol®, em pH 6 - 1° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

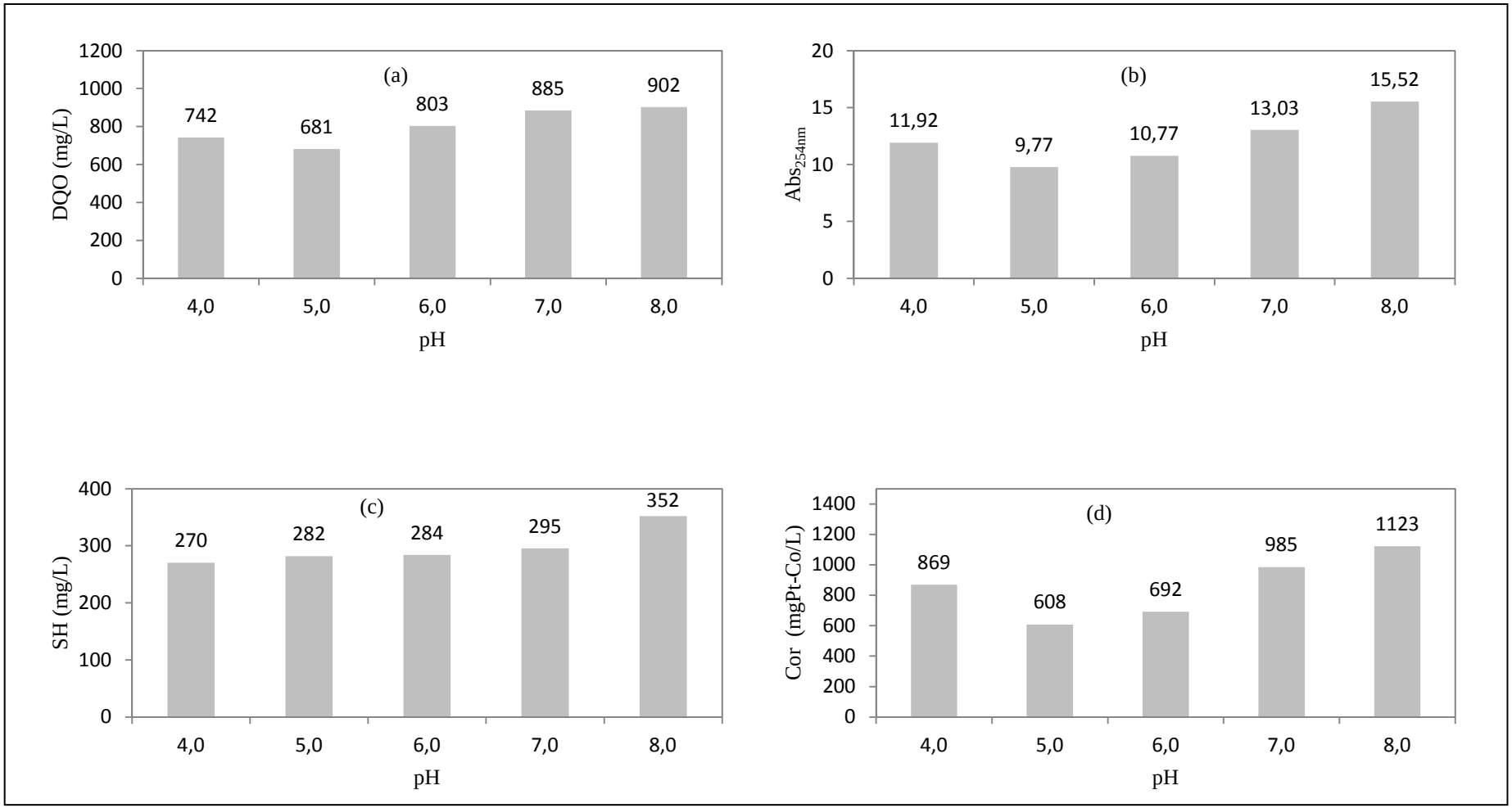


Figura 31: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 1.500mg/L de Acquapol® - 2° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

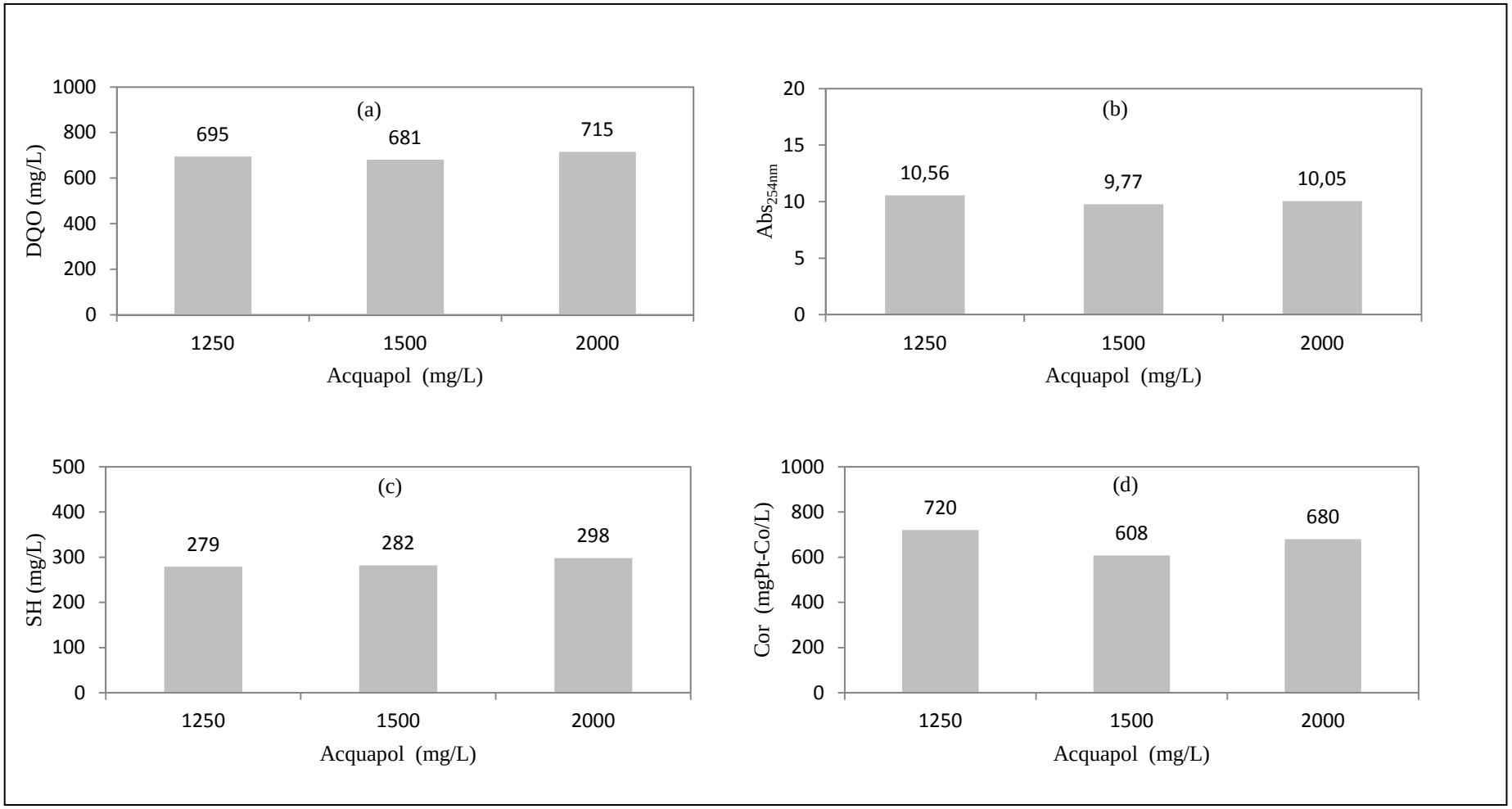


Figura 32: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação Acquapol®, em pH 5 - 3° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

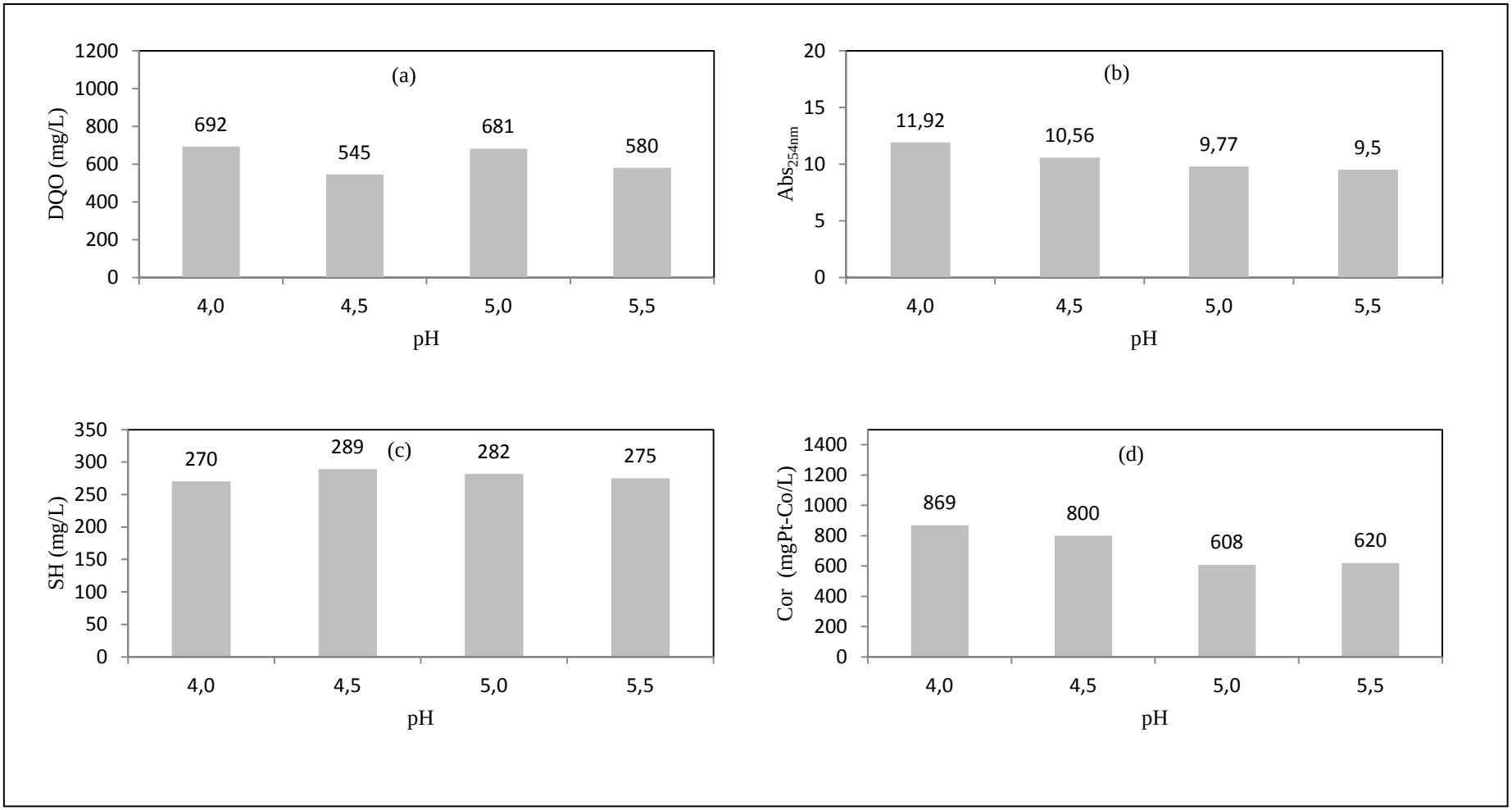


Figura 33: Monitoramento dos parâmetros nos efluentes gerados após o processo de coagulação/floculação, com dosagem fixa de 1.500mg/L de Acquapol®- 4° ensaio. (a) Demanda química de oxigênio - DQO, (b) Carbono orgânico total - COT, (c) substâncias húmicas e (d) Cor.

Com base nos parâmetros mensuradas dos efluentes gerados nos quatro ensaios, as melhores dosagens foram de 1.000 a 2.000 mg/L de Acquapol®. Considerando a maior remoção dos poluentes, optou-se por adotar como condições de pré-tratamento do lixiviado a concentração 1.500 mg/L de Acquapol® e pH 5. Nestas condições, a amostra III do lixiviado de Gericinó pré-tratada teve redução da DQO de 1.460 para 681 mg/L (53,4%), da $Abs_{254\ nm}$ de 24,7 para 9,77 (60,4%), de substâncias húmicas de 560 para 282 mg/L (49,6%) e da cor de 3.295 para 608 mgPt-Co/L (81,5%).

SILVA (2017) obteve resultados semelhantes ao avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica do lixiviado de aterro sanitário através da coagulação/floculação com o coagulante Acquapol®: DQO 51,5% e cor 68%. Para tanto a melhor condição estudada foi a dosagem de 1.500 mg/L e pH 5, assim como nesse trabalho.

Embora, os resultados indiquem que a remoção da matéria orgânica foi razoável com o agente Acquapol®, a coagulação/floculação com os sais inorgânicos, principalmente com o $FeCl_3$, apresentou um desempenho mais promissor no pré-tratamento do lixiviado.

O volume de lodo sedimentado foi medido em cada um dos experimentos realizados com os agentes coagulantes estudados e é apresentado na Tabela 17.

Verifica-se que os volumes de lodo gerados nos experimentos de coagulação/floculação tanto com o $FeCl_3$ como com o $Al_2(SO_4)_3$ pouco variaram, ainda menos nos 2°, 3° e 4° ensaios. O mesmo ocorreu com os efluentes pós C/F com Acquapol®. As velocidades e tempos de mistura lenta e rápida, assim como o tempo de sedimentação foram os mesmos para os diferentes experimentos de coagulação/floculação empregando todos os agentes químicos. Logo, não era esperado haver influência dos gradientes de velocidade, de tempo de mistura e de sedimentação no volume de lodo formado.

Tabela 17: Volume do lodo gerado nos ensaios de processo de coagulação/floculação.

Condições iniciais	Volume de lodo (mL)	Condições iniciais	Volume de lodo (mL/L)	Condições iniciais	Volume de lodo (mL/L)
$FeCl_3$		**$Al_2(SO_4)_3$**		**Acquapol®**	
		1° Ensaio			
pH fixo=6,0		**pH fixo=6,0**		**pH fixo=6,0**	
250 mg/L	29	545 mg/L	51	400 mg/L	144
500 mg/L	42	1.092mg/L	102	500 mg/L	202
1.000 mg/L	70	2.182 mg/L	192	750 mg/L	259
1.500 mg/L	111	3.274 mg/L	244	1.000 mg/L	317
2.000 mg/L	192	4.365 mg/L	256	1.500 mg/L	360
4.000 mg/L	203	8.730 mg/L	213	3.000 mg/L	252
		2° Ensaio			
Dosagem fixa=4000mg/L		**Dosagem fixa=4365mg/L**		**Dosagem fixa=1500mg/L**	
pH 4,0	148	pH 4,0	100	pH 4,0	389
pH 5,0	200	pH 5,0	132	pH 5,0	374
pH 6,0	203	pH 6,5	329	pH 6,0	360
pH 6,5	210	pH 8,2	243	pH 7,0	389
pH 7,9	197	pH 9,5	333	pH 8,0	360
		3° Ensaio			
pH fixo=6,0		**pH fixo=6,0**		**pH fixo=5,0**	
3.000 mg/L	214	4.000 mg/L	286	1.250mg/L	230
3.500 mg/L	162	4.500 mg/L	243	1.500mg/L	320
3.800 mg/L	101	4.800 mg/L	278	2.000mg/L	310
4.200 mg/L	159	5.000 mg/L	268		
		4° Ensaio			
Dosagem fixa=4200mg/L		**Dosagem fixa=4500mg/L**		**Dosagem fixa=1500mg/L**	
pH 5,5	150	pH 5,5	114	pH 4,0	389
pH 6,0	159	pH 6,5	250	pH 4,5	300
pH 6,5	175	pH 7,0	209	pH 5,0	320
pH 7,5	180			pH 5,5	340

Visando avaliar a influência do tempo de sedimentação na remoção de matéria orgânica do lixiviado, a qualidade do sobrenadante obtido em diferentes tempos de sedimentação foi analisada através da medição da turbidez, assim como o volume do lodo

gerado foi monitorado em testes em provetas de 1 L. Os resultados estão indicados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ e Acquapol® no pré-tratamento do lixiviado.

		Tempo de sedimentação*							
		30min		60min		90min		120min	
(mg/L)		Vol. do lodo	Turbidez (NTU)	Vol. do lodo (mL)	Turbidez (NTU)	Vol. do lodo (mL)	Turbidez (NTU)	Vol. do lodo (mL)	Turbidez (NTU)
$FeCl_3$	**500**	96	19,6	85	18,6	75	18,4	70	18,1
	3.000	430	37,8	362	32	340	33,7	310	31
	4.200	360	66,5	290	57,1	258	56,3	240	55,7
$Al_2(SO_4)_3$	**545**	80	14	69	12,1	64	11,0	58	10,8
	2.182	325	60,1	260	53	249	47,5	230	43,9
	4.500	269	15,8	215	15,4	198	18,1	188	13,9
1.500 Acquapol®		374	60,4	350	58,3	345	55,5	342	51,2

*Todos os testes foram feitos em pH 6,0, com exceção do realizado com Acquapol® que foi e pH 5,0.

O tempo de sedimentação exerceu pouca influência na qualidade do sobrenadante. GEWEHR (2012) também chegou a mesma conclusão ao estudar o processo de coagulação/floculação com o agente $FeCl_3$ para tratar o lixiviado da central de resíduos do município de Minas Leão, Rio Grande do Sul.

Em todos os casos avaliados, observou-se uma queda mais acentuada do início da sedimentação até o final da primeira hora do teste. Esta etapa inicial é chamada de sedimentação livre (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Após os 60 minutos iniciais a sedimentação do lodo passa a ser mais lenta finalizando completamente no tempo aproximado de 160 minutos, quando a altura do lodo estabiliza. Esta e a fase final, é a que ocorre o adensamento do lodo no fundo da proveta (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Apresenta-se na Tabela 19 a caracterização dos efluentes obtidos pós coagulação/floculação nas condições consideradas "ótimas" nesse trabalho. A saber: após o pré-tratamento da amostra I do lixiviado de Gericinó com 4.200 mg/L de $FeCl_3$e pH 6; após o

pré-tratamento da amostra II do lixiviado com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e pH 6; e após o pré-tratamento da amostra III do lixiviado de Gericinó com 1.500 mg/L de Acquapol® e pH 5.

Tabela 19: Resultados da caracterização dos efluentes obtidos após o pré-tratamento do lixiviado com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ ou 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ ou 1.500 mg/L de Acquapol®.

Efluente após o pré-tratamento com:	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	Abs $_{254\ nm}$	Cor (mgPt-Co/L)	Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	N_{NH3} (mg/L)	Cloreto (mg/L)	pH final	SH (mg/L)
4.200 mg/L de $FeCl_3$[1]	340	114	4,15	566	126	461	3.295	5,5	140
Remoção	83,9%	72,4%	78,4%	88,9%	96,8%	26,0%	Aumentou[4]	-	75,5%
4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$[2]	650	338	5,3	377	282	560	1.657	5,2	140
Remoção	60,8%	33,1%	71,5%	88,6%	91,6%	31,4%	1,0%	-	74,3%
1.500 mg/L de Acquapol®[3]	681	307	9,77	608	530	1.062	2.698	5,0	282
Remoção	53,4%	33,3%	60,4%	81,5%	90,9%	36,9%	0,18%	5,0	49,6%

[1] Efluente obtido a partir da amostra de lixiviado I e pH 6; [2] Efluente obtido a partir da amostra de lixiviado II e pH 6; [3] Efluente obtido a partir da amostra de lixiviado III e pH 5; [4]A concentração de cloreto aumentou 72%.

Comparando a caracterização da amostra I do lixiviado bruto com a do efluente após o pré-tratamento com $FeCl_3$, observa-se a eficiência do processo de coagulação/floculação em remover material particulado (a cor diminuiu cerca de 88,9%), matéria orgânica recalcitrante (a diminuição de substâncias húmicas e de $Abs_{254\ nm}$ foi aproximadamente 75,5% e 78,4%, respectivamente) e de matéria orgânica em geral (redução da DQO em cerca de 83,9% e de COT em 72,4%). A elevada queda da alcalinidade está compatível com o valor de pH final.

Observa-se a capacidade do processo de C/F com $Al_2(SO_4)_3$ em remover material particulado e substâncias húmicas (a cor diminuiu 88,6%) e matéria orgânica em geral (redução da DQO de 60,8% e de COT 33,1%). Além disso, houve remoção de substâncias aromáticas, pois a absorbância em 254 nm reduziu 71,5%, ao comparar a caracterização da amostra II do lixiviado bruto com a do efluente após o pré-tratamento.

O Acquapol® apresentou desempenho aquém dos sais inorgânicos quanto a remoção de matéria orgânica, provavelmente, o residual do agente natural conferiu matéria orgânica, por isso a remoção de DQO não foi elevada. Entetanto, esse coagulante se destacou na remoção de N_{NH3}, removeu quase 37%. Vale lembrar que a maior concentração de N_{NH3} no efluente pré-tratado com 1.500 mg/L de Acquapol® é devido ao fato desse ser oriundo da

amostra III de lixiviado, cuja concentração de N_{NH3} é a mais elevada dentre as amostras de lixiviado, 1.683 mg/L.

Os três agentes coagulantes apresentaram eficiência de remoção moderada de nitrogênio amoniacal (26,0, 31,4 e 36,9%, respectivamente para o $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ e Acquapol®), o que está de acordo com o tipo de pré-tratamento adotado. ALMEIDA et al (2019) removeram do lixiviado do Aterro de Gericinó cerca de 23% do nitrogênio amoniacal após o pré-tratamento com C/F.

Uma alternativa para aumentar a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal seria acrescentar uma etapa de *stripping* de amônia (ALMEIDA et al., 2019; CAMPOS et al., 2013). Contudo, não há informações na literatura de que o nitrogênio amoniacal influencie no *fouling* e a expectativa é que a remoção desse poluente será feita através do processo de separação com membranas posteriormente.

A elevada remoção da alcalinidade, promovida com o pré-tratamento utilizando os três agentes coagulantes, remoção acima de 91%, ocorreu devido ao ajuste de pH para 6,0 e 5,0.

Conforme previsto, ocorreu elevação da concentração de cloreto no lixiviado pré-tratado com o agente $FeCl_3$, a concentração de cloreto foi de 1.917 para 3.295 mg/L . Como o lixiviado ainda passará pela etapa de filtração com membranas, esse aumento da concentração do cloreto não prejudicará a qualidade do efluente final, pois essa adição de cloreto será removida. A remoção do cloreto pelo demais agentes coagulantes estudados, não foi significativa, valor igual ou abaixo de 1%.

Por fim, acrescenta-se que a concentração de SH permanece elevada nos efluentes obtidos após o pré-tratamento com todos agentes coagulantes, principalmente no caso do Acquapol® (ŠÍR et al., 2012). Para o tratamento com membranas, poderá contribuir para a formação de incrustações nas superfícies das membranas.

IV.3 DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES SDI E MFI

Os testes de MFI (*Modified Fouling Index*) e SDI (*Silt Density Index*) são um guia geral para indicar o potencial de obstrução que um efluente pode ocasionar na membrana de NF e OI. Embora nesses testes não sejam aplicadas membranas com o mesmo material ou

tamanho de poros das barreiras seletivas que serão utilizadas no sistema de tratamento com NF ou OI, é possível ter um indicativo da resistência a filtração.

Para os coagulantes inorgânicos, foram escolhidos três amostras de efluentes tratados com pH 6 e diferentes dosagens para realização dos testes de determinação do SDI e do MFI, com a finalidade de verificar se o Fe^{3+} ou Al^{3+} adicionado no pré-tratamento do lixiviado influenciaria na formação do *fouling*. No caso do $FeCl_3$ foram as concentrações de 500, 3.000 e 4.200 mg/L, já para o $Al_2(SO_4)_3$ foram as dosagens de 545, 2.182 e 4.500 mg/L. O critério para a escolha das amostras foi analisar efluentes pré-tratados com concentração baixa, intermediária e a "ótima" dos agentes coagulantes estudados. A concentração “ótima” foi considerada como a melhor remoção de matéria orgânica. Já para o coagulante orgânico, foi adotado apenas uma condição de pré-tratamento: 1.500 mg/L de Acquapol® e pH 5, uma vez que esse agente coagulante natural não acrescenta ao meio sais inorgânicos que podem precipitar dependendo das condições.

Os resultados das análises dos parâmetros SDI e MFI para o lixiviado bruto e para os sobrenadantes dos efluentes gerados após o pré-tratamento via coagulação/floculação especificados acima, são apresentados na Tabela 20. As curvas de decaimento do MFI estão nos Apêndices D1 e D2.

Considerando que o parâmetro SDI não apresentou diferença significativa em comparação entre os lixiviados pré-tratados e o bruto, e que apenas o parâmetro MFI mostrou sensibilidade, o efluente pré-tratado que apresentou menor propensão a formar incrustações/depósitos durante o PSM foi o efluente pré-tratado nas condições 3.000 mg/L de $FeCl_3$ e pH inicial 6, além de apresentar o menor valor de MFI (0,0006 s/mL²). Essa diminuição no MFI pode estar relacionada com o pH mais baixo da amostra (pH 4), isto é, o valor do pH após a coagulação/floculação, que altera o pH inicial (pH 6) do efluente porque consome alcalinidade. Para este valor de pH, o ferro encontra-se predominantemente na forma ionizada, ou seja, gera menos precipitado.

Sabendo-se que o SDI mede os sólidos suspensos, principalmente material coloidal, derivado de silicatos de alumínio ou ferro e material orgânico (KUCERA, 2010), é provável que uma parcela do material poluente tenha permanecido em solução, de modo que o valor de SDI não sofreu redução considerável apesar da comprovada remoção de material em

suspensão pelo pré-tratamento. A estagnação do SDI não pode ser atribuída à adição de sais de alumínio ou ferro, pois o mesmo ocorreu com o efluente pré-tratado com Acquapol®.

Tabela 20: Resultado dos ensaios de SDI e MFI para o lixiviado bruto e para os efluentes gerados com o pré-tratamento via coagulação/floculação.

		Condições de pré-tratamento - $FeCl_3$		
	Lixiviado Bruto	**$pH_{inicial}$ = 6 e 500 mg/L**	**$pH_{inicial}$ = 6 e 3.000 mg/L**	**$pH_{inicial}$ = 6 e 4.200 mg/L**
pH_{final}	8,00	6,48	4,00	5,50
Tempo de coleta inicial do volume (s)	10 ± 5	94 ± 2	15 ± 2	3 ± 1
Tempo de coleta final do volume (s)	480 ± 20	1.657 ± 15	85± 8	21 ± 3
SDI (min^{-1})	19,58 ± 0,20	18,87 ± 0,50	16,57 ± 0,20	17,14 ± 0,51
MFI (s/mL^2)	1,6441	0,6317	0,0006	0,0028

		Condições de pré-tratamento - $Al_2(SO_4)_3$		
	Lixiviado Bruto	**$pH_{inicial}$ = 6 e 545 mg/L**	**$pH_{inicial}$ = 6 e 2.182 mg/L**	**$pH_{inicial}$ = 6 e 4.500 mg/L**
pH_{final}	8,00	5,48	5,95	5,20
Tempo de coleta inicial do volume (s)	10 ± 5	91 ± 10	10 ± 2	17 ± 3
Tempo de coleta final do volume (s)	480 ± 20	1.115± 80	71 ± 15	120 ± 10
SDI (min^{-1})	19,58 ± 0,20	18,37± 0,80	17,18 ± 0,55	17,17± 0,65
MFI (s/mL^2)	1,6441	0,9159	0,1491	0,0358

		Condições de pré-tratamento - Acquapol®
	Lixiviado Bruto	**$pH_{inicial}$ = 5 e 1.500 mg/L**
pH_{final}	8,00	5,00
Tempo de coleta inicial do volume (s)	10 ± 5	125 ± 20
Tempo de coleta final do volume (s)	480 ± 20	1680 ± 75
SDI (min^{-1})	19,58 ± 0,20	18,51 ± 0,75
MFI (s/mL^2)	1,6441	0,5539

Os efluentes pré-tratados com as dosagens mais baixas de sal inorgânico apresentaram MFI com a mesma ordem de grandeza, o que está compatível com a baixa remoção de matéria orgânica que ambas as condições de pré-tratamento alcançaram.

O MFI do efluente pré-tratado com a concentração "ótima" de $Al_2(SO_4)_3$ é cerca de 10 vezes maior que o valor obtido com a dosagem "ótima" de $FeCl_3$, o que pode ser atribuído a influência que a matéria orgânica exerce no MFI, uma vez que o efluente pré-tratado com 4.500 mg$Al_2(SO_4)_3$/L apresentava 650 mg/L de DQO e 338 mg/L de COT, já o efluente obtido a partir do pré-tratamento com 4.200 mg$FeCl_3$/L apresentava menor concentração de matéria orgânica remanescente (340 mg/L de DQO e 114 mg/L de COT).

Um comportamento semelhante é observado em uma comparação entre os valores do MFI dos efluentes pré-tratados com as concentrações intermediárias dos agentes coagulantes inorgânicos (3.000 mg $FeCl_3$/L e 2.182 mg$Al_2(SO_4)_3$/L). O MFI do efluente tratado com $FeCl_3$ foi cerca de 1.000 vezes menor. O MFI está intrinsecamente relacionado à concentração de matéria orgânica no meio, já que a DQO e o COT do efluente obtido com o pré-tratamento com o $FeCl_3$ resultou-se menor. Além disso, cabe relembrar que o pH dessa amostra era mais ácido (pH final após a coagulação/floculação igual a 4,0), o que contribui para menor deposição do ferro.

Comparando a diferença entre os valores do MFI dos efluentes pré-tratados com as concentrações intermediárias dos coagulantes inorgânicos, nota-se que ao aumentar a quantidade dos coagulantes, a ordem de grandeza da diferença no MFI cai de 1000 para 10 vezes, o que pode ser um indicativo que o Fe^{3+} forme mais *fouling* que o Al^{3+}. Assim, quando se aumenta a concentração de $FeCl_3$, ainda que a remoção de matéria orgânica do lixiviado seja maior, a elevada concentração de Fe^{3+} leva à diminuição do MFI.

O pré-tratamento utilizado não foi eficiente para atingir os valores de SDI e MFI indicados para tratar efluente em processos de NF e OI, de acordo com o recomendado por METCALF & EDDY (2016). Esses parâmetros são tipicamente aplicados em tratamento de água com baixo potencial de incrustações (SDI <5) (ALHADIDI et al., 2012), uma realidade bem distante do lixiviado.

Outros trabalhos também obtiveram valores de SDI e MFI acima do recomendado na literatura científica, para lixiviados pré-tratado com outra técnica sem ser a coagulação/floculação. TORRES (2015) concluiu que o lixiviado de Gericinó após o pré-tratamento Fenton apresentou tanto SDI quanto MFI com valores elevados para serem tratados diretamente com NF ou OI, respectivamente $16min^{-1}$ e 0,056 s/mL².

ALHADIDI et al (2012) obtiveram valores de SDI significativamente diferentes

quando avaliaram a filtração da água do mar em diferentes membranas de MF; concluíram que o SDI, mesmo sendo um teste prático e simples, não é um índice de avaliação de incrustação ideal. Uma vez que membranas de MF de 0,45μm podem ser obtidas de diversos fabricantes, todos com diferentes propriedades e inclusive serem confeccionadas com outros materiais. Assim, as membranas diferem em propriedades como distribuição do tamanho dos poros, porosidade, carga superficial, rugosidade e hidrofilicidade. Por isso, nesse trabalho, foi calculado o parâmetro SDI normalizado através da Equação 24 (ALHADIDI et al., 2012). Os resultados são apresentando na Tabela 21.

Tabela 21: Resultado do parâmetro $SDI_{normalizado}$ para o lixiviado bruto e para os efluentes gerados com o pré-tratamento via coagulação/floculação.

		Condições de pré-tratamento - $FeCl_3$		
	Lixiviado Bruto	**pH = 6 e 500 mg/L**	**pH = 6 e 3.000 mg/L**	**pH = 6 e 4.200 mg/L**
μ (Pa.s)	0,0008543	0,0008540	0,0008530	0,0008528
MFI (s/mL^2)	1,6441	0,6317	0,0006	0,0028
I (m^{-2})	$2,427x10^9$	$9,22x10^9$	$8,77x10^9$	$4,21x10^9$
SDI (min^{-1})	19,58 ± 0,20	18,87 ± 0,50	16,57 ± 0,20	17,14 ± 0,51
$SDI_{normalizado}$ (min^{-1})	20	20	20	20

		Condições de pré-tratamento - $Al_2(SO_4)_3$		
	Lixiviado Bruto	**pH = 6 e 545 mg/L**	**pH = 6 e 2.182 mg/L**	**pH = 6 e 4.500 mg/L**
μ (Pa.s)	0,0008543	0,0008520	0,0008500	0,0008440
MFI (s/mL^2)	1,6441	0,9159	0,1491	0,0358
I (m^{-2})	$2,427x10^9$	$1,34x10^9$	$2,19x10^9$	$5,29x10^9$
SDI (min^{-1})	19,58 ± 0,20	18,37± 0,80	17,18 ± 0,55	17,17± 0,65
$SDI_{normalizado}$ (min^{-1})	20	20	20	20

		Condições de pré-tratamento - Acquapol®
	Lixiviado Bruto	**pH = 5 e 1.500 mg/L**
μ (Pa.s)	0,0008543	0,0008480
MFI (s/mL^2)	1,6441	0,5539
I (m^{-2})	$2,427x10^9$	$8,30x10^9$
SDI (min^{-1})	19,58 ± 0,20	18,51 ± 0,45
$SDI_{normalizado}$ (min^{-1})	20	20

O SDI normalizado tende ao mesmo valor (20), apresentando diferença apenas na décima casa decimal. Isso indica que o SDI não se trata da representação mais adequada para o índice de incrustações no tratamento de efluentes com alto teor de poluente, como o lixiviado.

As substâncias húmicas contêm grupos fenólicos e carboxílicos, que são protonados com a diminuição do pH, resultando na redução na carga dessas substâncias (TREBOUET et al., 2001). Além disso, a carga superficial da membrana torna-se menos negativa com a diminuição do pH, dessa forma, em valores baixo de pH, a adsorção da matéria orgânica na membrana é mais favorável, uma vez que a carga superficial da membrana é levemente negativa e as macromoléculas húmicas são mais hidrofóbicas (TREBOUET et al., 2001). Essa compactação em camadas das SH pode contribuir para a incrustação de membranas, e consequentemente o aumento do MFI (PARK et al., 2007).

Por isso, os testes de MFI foram novamente realizados após a correção do pH das amostras para 8. Para tanto foi utilizado uma solução de 10% (massa/Volume) de NaOH. Os resultados podem ser observados na Tabela 22. As curvas de decaimento do MFI após a correção do pH estão nos Apêndices E1 e E2.

Tabela 22: Resultado dos ensaios de MFI após a correção do pH para 8 dos efluentes gerados com o pré-tratamento via coagulação/floculação.

	Condições de pré-tratamento - $FeCl_3$		
	$pH_{inicial}$ = 6 e 500 mg/L	**$pH_{inicial}$ = 6 e 3.000 mg/L**	**$pH_{inicial}$ = 6 e 4.200 mg/L**
pH_{final}	8,00	8,00	8,00
MFI (s/mL^2)	0,8897	0,2630	0,3329

	Condições de pré-tratamento - $Al_2(SO_4)_3$		
	$pH_{inicial}$ = 6 e 545 mg/L	**$pH_{inicial}$ = 6 e 2.182 mg/L**	**$pH_{inicial}$ = 6 e 4.500 mg/L**
pH_{final}	8,00	8,00	8,00
MFI (s/mL^2)	1,2618	1,6206	0,9879

	Condições de pré-tratamento - Acquapol®
	$pH_{inicial}$ = 5 e 1.500 mg/L
pH_{final}	8,00
MFI (s/mL^2)	0,3996

Uma comparação entre as Tabela 20 e Tabela 22 mostra que a alteração do pH das amostras aumentou os valores de MFI, no caso dos efluentes gerados após o pré-tratamento via coagulação/floculação com coagulantes inorgânicos. Isso ocorre porque há dois efeitos em oposição. Embora o pH básico diminua a precipitação das SH (TREBOUET et al., 2001), para valor de pH igual a 8, tanto o ferro quanto alumínio encontram-se predominantemente na forma de hidróxido (precipitável). Vale lembrar que os efluentes pós coagulação/floculação com os agentes inorgânicos possuem elevada concentração de ferro ou de alumínio, sendo a especiação química do elemento inorgânico presente dependente do pH do meio (MORAVIA, 2010).

Nos testes realizados de MFI sem a correção do pH (Tabela 20), as amostras pré-tratadas com $FeCl_3$ ou com $Al_2(SO_4)_3$ apresentavam pH ácido, ou seja, o ferro e o alumínio apresentavam-se predominantemente na forma ionizada.

Já o efluente gerado pós coagulação/floculação com Acquapol® apresentou ligeira diminuição no valor do parâmetro MFI, de 0,5539 para 0,3996 s/mL^2, provavelmente porque em pH 8, o depósito de substâncias húmicas diminuiu.

Segundo a literatura científica, em todas as condições estudadas, tanto o parâmetro SDI quanto o MFI apresentaram valores elevados para serem tratados com NF ou OI mesmo após o pré-tratamento proposto nesse trabalho. Como a permeabilidade da membrana é fortemente influenciada pelas características reológicas do efluente submetido ao PSM, esses resultados indicam que a operação no sistema de membranas poderá ter problemas de queda de fluxo de permeado e necessitar de algumas paradas para limpeza.

A representabilidade dos parâmetros SDI e MFI na formação do *fouling* em membranas de nanofiltração ou osmose inversa será avaliada na etapa de determinação das resistências reversíveis e irreversíveis formadas no tratamento do lixiviado, resultados mostrados a seguir.

IV.4 TRATAMENTO COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Para continuar o tratamento do lixiviado de Gericinó através dos processos de separação com membranas de nanofiltração e osmose inversa, foram escolhidas as seguintes amostras:

1. Lixiviado bruto.
2. Efluente gerado pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$ e pH6.
3. Efluente gerado pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$ e pH6.
4. Efluente gerado pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e pH6.
5. Efluente gerado pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e pH6.
6. Efluente gerado pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e pH6
7. Efluente gerado pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e pH6.
8. Efluente gerado pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol® e pH5.

Cabe lembrar que essas foram as amostras utilizadas para a determinação do SDI e do MFI, na qual se escolheu um valor de dosagem baixa, intermediária e "ótima" dos agentes coagulantes inorgânicos e uma "ótima" do agente orgânico. Para avaliar como a concentração de cátion influencia no *fouling*, optou-se por tratar com PSM as amostras de efluente pré-tratado com três diferentes dosagens de sais metálicos. A concentração “ótima” foi escolhida considerando a melhor remoção de matéria orgânica para cada agente coagulante estudado na etapa de pré-tratamento do lixiviado.

IV.4.1 NANOFILTRAÇÃO

O desempenho do lixiviado bruto e das amostras de efluentes pré-tratados foi avaliado em três diferentes membranas de nanofiltração, uma com poros maiores, raio de poro 1,29 nm, a NP010 (NICOLINI, 2017); outra com poros intermediários, raio de poro 0,93 nm, a NP030 (NICOLINI, 2017); e por fim, uma com menor tamanho de poros, *cut off* entre 300 - 500 Da, a XN45.

A) A membrana de nanofiltração NP010

A permeabilidade hidráulica e a permeabilidade das oito amostras de efluentes listadas no item IV.4 foram avaliadas na membrana NP010. Os valores de fluxo de permeado em relação ao diferencial de pressão aplicado no sistema de membranas bem como os valores de permeabilidade de cada amostra são apresentados na Figura 34.

A permeabilidade hidráulica na membrana NP010 obtida experimentalmente foi 5,4919 $L/m^2.h.bar$ e está condizente com a faixa de valor fornecida pelo fabricante ($L_P > 5$ $L/m^2.h.bar$). O valor da resistência intrínseca da membrana, obtido através da Equação 4, foi $7{,}2944.10^{13}$ m^{-1}.

NICOLINI (2017) determinou experimentalmente a permeabilidade hidráulica na membrana NP010 como 5,48 $L/m^2.h.bar$, valor semelhante ao observado nesse trabalho.

A permeabilidade do lixiviado bruto na membrana NP010 representa cerca de 31% da permeabilidade hidráulica.

Observou-se que à medida que a dosagem de agente coagulante aplicada para pré tratar o lixiviado aumentou, maior foi a permeabilidade na membrana NP010. A maior permeabilidade alcançada foi a da amostra pré-tratada com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$, o que corresponde a 68% da permeabilidade hidráulica aproximadamente. Isto, porque quanto mais agente coagulante no pré-tratamento, menos macromoléculas na amostra de lixiviado, dessa forma ocorre menos entupimento dos poros na membrana NP010. As moléculas de poluentes menores atravessam a membranas pelos poros (*cut-off* > 1000Da).

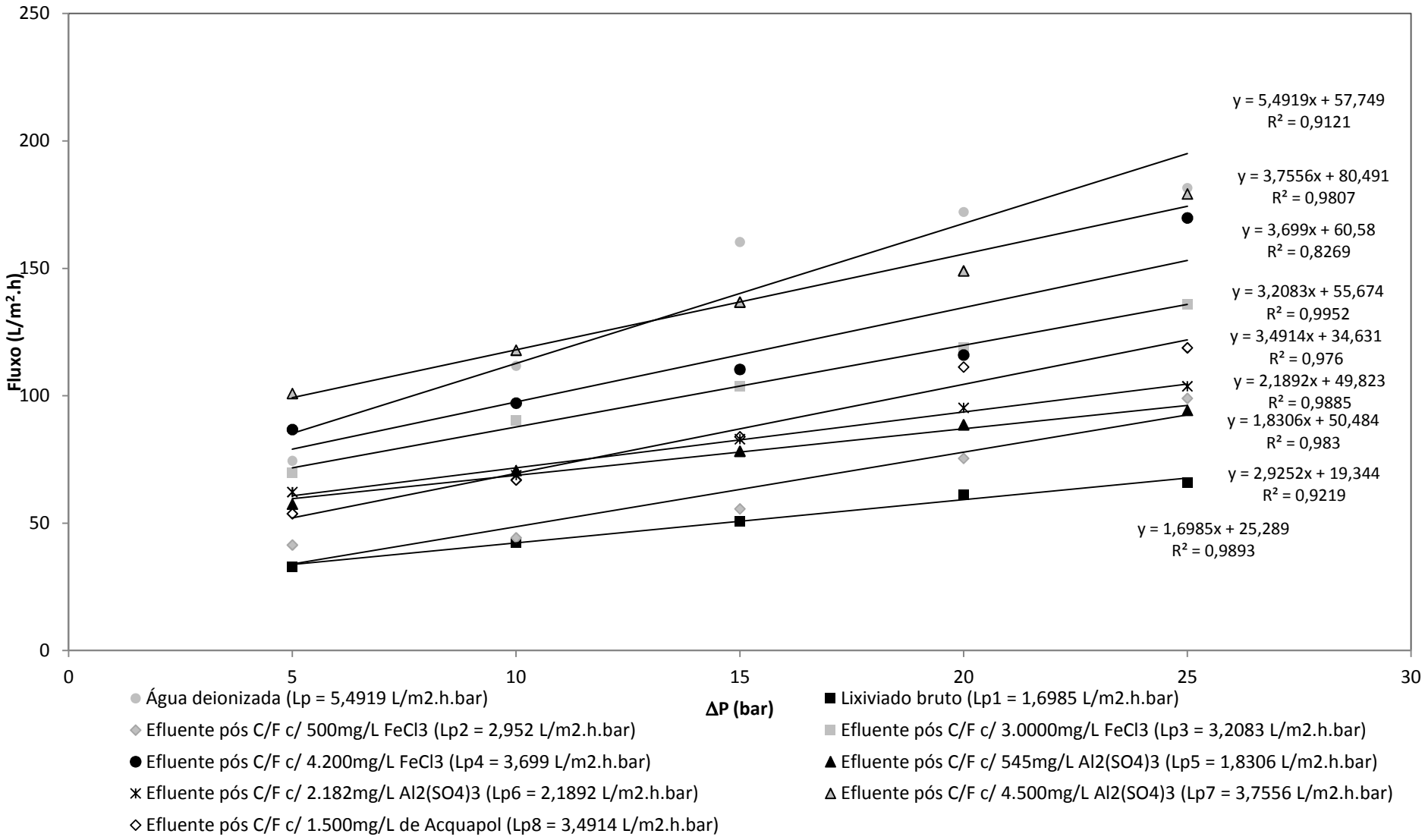


Figura 34: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de nanofiltração NP010.

Os valores do fluxo de permeado (J) serão expressos de forma normalizada para facilitar a visualização do desempenho de cada efluente em comparação com fluxo de permeado da água deionizada (J_0). Assim, na Figura 35 estão ilustrados os fluxos do permeado normalizados (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na NP010 com ΔP= 25 bar.

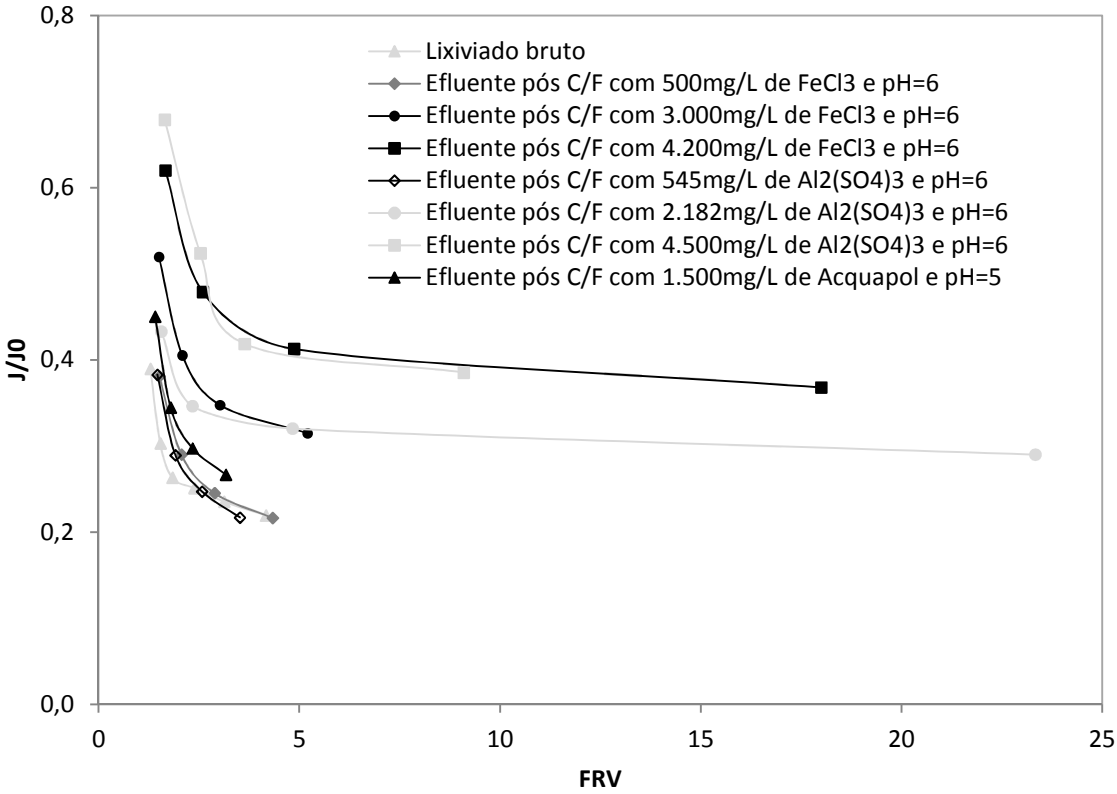


Figura 35: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na NP010 com ΔP= 25 bar.

À medida que a filtração ocorre, o FRV aumenta de forma considerável, uma vez que o sistema de permeação utilizado é em batelada. Entretanto, o desempenho da NF parece não sofrer influência. No caso da amostra de lixiviado pré-tratada com 4.200 mg/L de $FeCl_3$, por exemplo, o FRV elevou-se de 4,88 para 18 e o parâmetro J/J0 diminuiu apenas de 0,41 para 0,37.

Comparando a NF na membrana NP010 do lixiviado bruto com as amostras pré-tratadas com $FeCl_3$, o fluxo de permeado das amostras pré-tratada, com maiores concentrações desse agente coagulante, é maior. Nos primeiros 30 minutos de nanofiltração o lixiviado bruto

corresponde a 39% do fluxo hidráulico, ao passo que os efluentes pré-tratados com 3.000 e 4.200 mg/L de $FeCl_3$ apresentaram a relação J/J0 igual a 52 e 62%, respectivamente.

O fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na NP010 com ΔP= 25 bar está registrado na Figura 36.

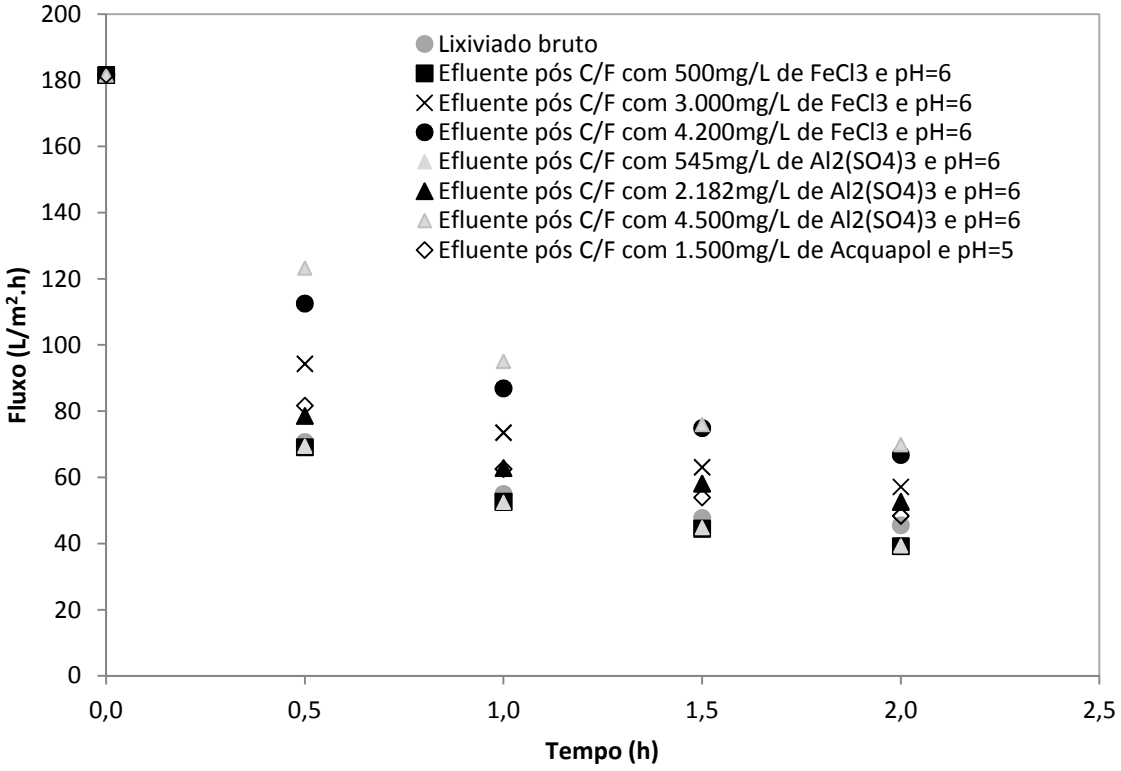


Figura 36: Fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na NP010 com a 25 bar.

A NF utilizando a membrana NP010 dos efluentes pré-tratados com $Al_2(SO_4)_3$ apresentou comportamento semelhante às amostras pré-tratadas com $FeCl_3$, em termos de fluxo de permeado, isto é, quanto menor a concentração das substâncias poluente na amostra alimentada no sistema de membranas, maior foi o fluxo.

Os maiores valores de fluxo foram os das amostras pré-tratadas com as dosagens ótimas dos agentes coagulantes avaliados, isto é: 4.200 mg/L de $FeCl_3$, 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e 1.500 mg/L de Acquapol®, nesta ordem.

O aspecto visual do lixiviado bruto e das amostras pré-tratadas com C/F, bem como os permeados da NF com a membrana NP010 é apresentado na Figura 37.

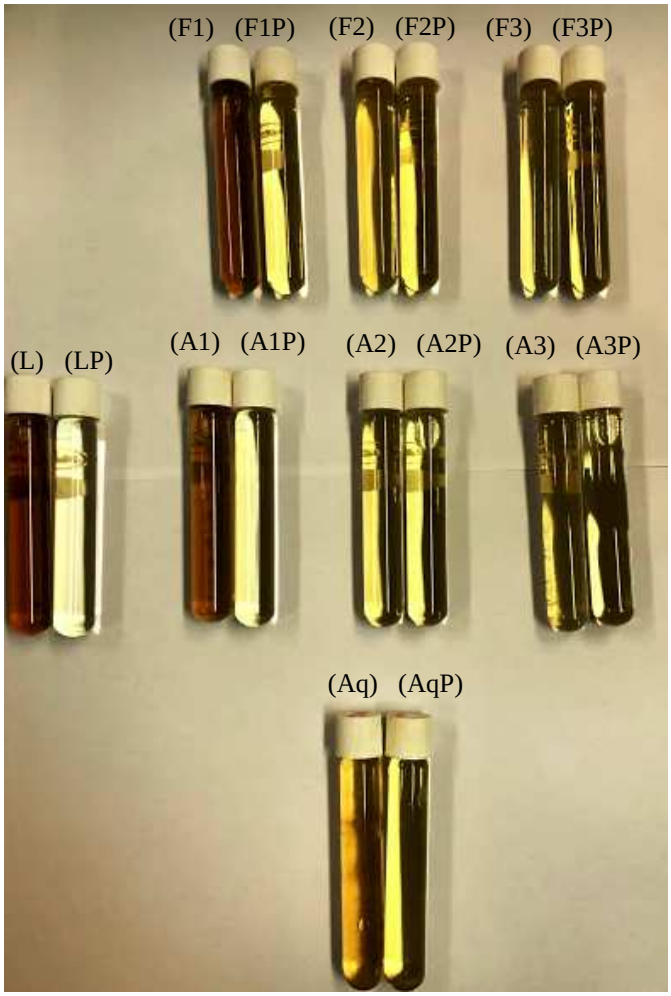


Figura 37: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de NF NP010 a 25 bar.
(L) lixiviado bruto e (LP) Permeado do lixiviado bruto; (F1) efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$ e (F1P) Permeado do efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$; (F2) efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$ e (F2P) Permeado do efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$; ; (F3) efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e (F3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$; (A1) efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A1P) Permeado do efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A2) efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A2P) Permeado do efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A3) efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (Aq) efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol e (AqP) Permeado do efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol.

Com exceção do permeado obtido a partir da nanofiltração direta do lixiviado bruto, que está bem próximo de ser incolor, os demais permeados apresentam cor mais amarelada, o que pode ser indicativo de maior quantidade de SH remanescente.

As eficiências de remoção de poluentes após a nanofiltração das amostras de lixiviado com a membrana NP010 estão listadas na Tabela 23.

Tabela 23: Eficiência de Remoção dos parâmetros principais analisados para comparação nas amostras de efluentes tratados por NF à 25bar na membrana NP010.

Amostra de efluente	Dosagem do coagulante (mg/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)		Eficiência de remoção de Cor (%)		Eficiência de remoção de SH (%)		Eficiência de redução de Abs_{254nm}	
		NF	Total*	NF	Total*	NF	Total*	NF	Total*
Lixiviado bruto Amostra IV	-	78,1	-	94,2	-	92,3	-	90,5	-
Efluente pós C/F com $FeCl_3$ e pH6	500	43,0	47,0	94,5	95,0	77,3	85,5	83,9	84,4
	3000	16,9	74,4	59,2	92,9	64,8	84,6	46,8	75,1
	4200	15,0	86,3	33,4	92,6	44,3	86,4	15,6	81,8
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ e pH6	545	39,8	47,3	88,6	94,0	83,8	88,1	73,1	80,2
	2182	22,4	54,1	59,9	91,8	69,7	87,7	34,3	73,2
	4500	17,2	67,5	37,7	92,9	61,4	90,1	18,4	76,8
Efluente pós C/F c/ Acquapol e pH 5	1500	9,7	57,9	39,8	88,9	67,4	83,6	36,2	74,8

* Eficiência de remoção do tratamento combinado (C/F + NF).

Apesar da maior ocorrência de *fouling* durante a filtração, a qualidade do permeado obtido a partir do lixiviado bruto é melhor que a dos permeados das amostras pré-tratada, ou seja, a eficiência de remoção dos quatro parâmetros analisados para comparar os permeados foi maior para o lixiviado bruto. Por exemplo, a redução da DQO no permeado do lixiviado foi 78,1%, ao passo que no permeado do efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ foi de 17,2% na etapa de NF e 67,5% no tratamento combinado.

Isto provavelmente ocorre porque o *cut-off* dessa membrana é acima de 1.000 Da, logo essa retém a maior parte das SH (moléculas de massa molecular variada, sendo grande parte de tamanho entre 500 a 10.000 Da) e do material coloidal presentes no lixiviado, consequentemente a nanofiltração do lixiviado obstrui os poros, não permitindo que parte dos poluentes suspensos e dissolvidos atravessem a membrana, como ocorre com as amostras pré-tratadas com C/F.

MAURÍCIO (2014) obteve remoção de 66% de DQO ao aplicar NF com ΔP de 8 bar (membrana NP010) o lixiviado de Gericinó pré-tratado com MF, e a remoção global foi de

73% da DQO. Valor de remoção total próximo ao obtido pela combinação de C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$ e a membrana NP010, nesse trabalho.

Com exceção da permeação do lixiviado bruto, a remoção dos poluentes na NP010 não foi satisfatória, sendo a melhor 43% de DQO, 94,5% de cor, 77,3% de SH e 83,9% de Abs_{254nm} para a amostra de efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$ (menor dosagem de agente coagulante).

A NP010 também não foi suficiente para enquadrar na legislação (BRASIl, 2011), a amostra pré-tratada com o agente natural Acquapol®, restando no permeado mais de 90% da DQO, 60% da cor e 64% absorbância em 254 nm.

Após a filtração dos efluentes, novos ensaios para determinar a permeabilidade hidráulica foram realizados sem lavar a membrana e após a lavagem da membrana com água, a fim de estimar tanto a parcela reversível quanto a irreversível da resistência adicionada ao processo. Os resultados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Resistências adicionadas durante o processo de nanofiltração na membrana NP010 à 25bar.

		R_{irrev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)	**R_{rev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)**	**R_T* (m^{-1})**
Lixiviado bruto		$1,31.10^{14}$ (55)	$0,34.10^{14}$ (14)	$2,38.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $FeCl_3$ (mg/L)	500	$0,29.10^{14}$ (14)	$1,12.10^{14}$ (52)	$2,14.10^{14}$
	3.000	$0,15.10^{14}$ (08)	$0,98.10^{14}$ (53)	$1,86.10^{14}$
	4.200	$0,05.10^{14}$ (05)	$0,29.10^{14}$ (27)	$1,07.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	545	$0,17.10^{14}$ (07)	$1,71.10^{14}$ (66)	$2,61.10^{14}$
	2.182	$0,21.10^{14}$ (11)	$0,91.10^{14}$ (50)	$1,84.10^{14}$
	4.500	$0,07.10^{14}$ (05)	$0,52.10^{14}$ (40)	$1,32.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ Acquapol (mg/L)	1.500	$0,15.10^{14}$ (09)	$0,81.10^{14}$ (48)	$1,70.10^{14}$

* O valor da resistência total (R_T) incluí o valor da resistência intrínseca da membrana obtido experimentalmente ($R_m = 7,29.10^{13}\ m^{-1}$).

A adição de resistências devido às incrustações e depósitos afeta o fluxo do permeado diretamente. Comparando as resistências geradas na nanofiltração das amostras na membrana NP010, o lixiviado bruto apresentou maior valor de resistência total, $2,38.10^{14}\ m^{-1}$, o que indica a necessidade de um processo de pré-tratamento. Entretanto, os experimentos com

amostras pré-tratadas demonstraram que embora ocorra redução dessa resistência formada na permeação, a qualidade do permeado gerado não justifica a proposta C/F seguida de NF com essa membrana. Assim, a NF com uma membrana comercial mais aberta, tal qual a NP010, deveria ser aplicada como pré-tratamento de lixiviado.

Nota-se que a R_{irrev} formada na permeação do lixiviado é bem maior que as dos efluentes pré-tratados. Inclusive, é a única permeação na NP010 em que R_{irrev} representa a maior contribuição para a R_T (55%) ao invés de R_{rev}. Esse fato pode ser atribuída à tendência das partículas presentes no lixiviado bruto de obstruir os poros, cuja natureza coloidal favorece à deposição no interior desses. À medida que a concentração de agente coagulante aumentou no pré-tratamento, diminuiu a R_{irrev}, já que a concentração de macromoléculas diminui. Por exemplo, a R_{irrev} do lixiviado bruto é cerca de 20 vezes o valor da R_{irrev} do efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$. Essa parcela de resistência enfrentada pelas amostras pode ser relacionada principalmente ao bloqueio dos poros, que são maiores no caso da NP010.

Como no lixiviado bruto há mais material suspenso e coloides que nas amostras já tratadas via coagulação/floculação, ocorre maior bloqueio dos poros da membrana. Assim, o permeado obtido através da filtração direta do lixiviado bruto está mais limpo, mas com um fluxo mais lento.

Avaliando a qualidade dos permeados, apenas o tratamento direto do lixiviado bruto com a membrana de nanofiltração NP010 seria recomendado, ou então poderia ser aplicado como etapa de pré-tratamento em substituição a coagulação/floculação.

Por fim, a formação do *fouling* não está compatível com o MFI estimado para os efluentes em questão. O que pode ser justificado pelo fato desse parâmetro ser para membranas de NF (mais fechadas) e de OI. A membrana NP010 por ser mais aberta (c*ut off* de 1000 Da), está na região de transição entre as membranas de UF e as de NF.

B) A membrana de nanofiltração NP030

A permeabilidade hidráulica e a permeabilidade das oito amostras de efluentes listadas no tópico IV.4 foram medidas na membrana NP030. Na Figura 38 constam os valores de fluxo de permeado em relação ao diferencial de pressão aplicado no sistema de membranas bem como os valores de permeabilidade de cada amostra.

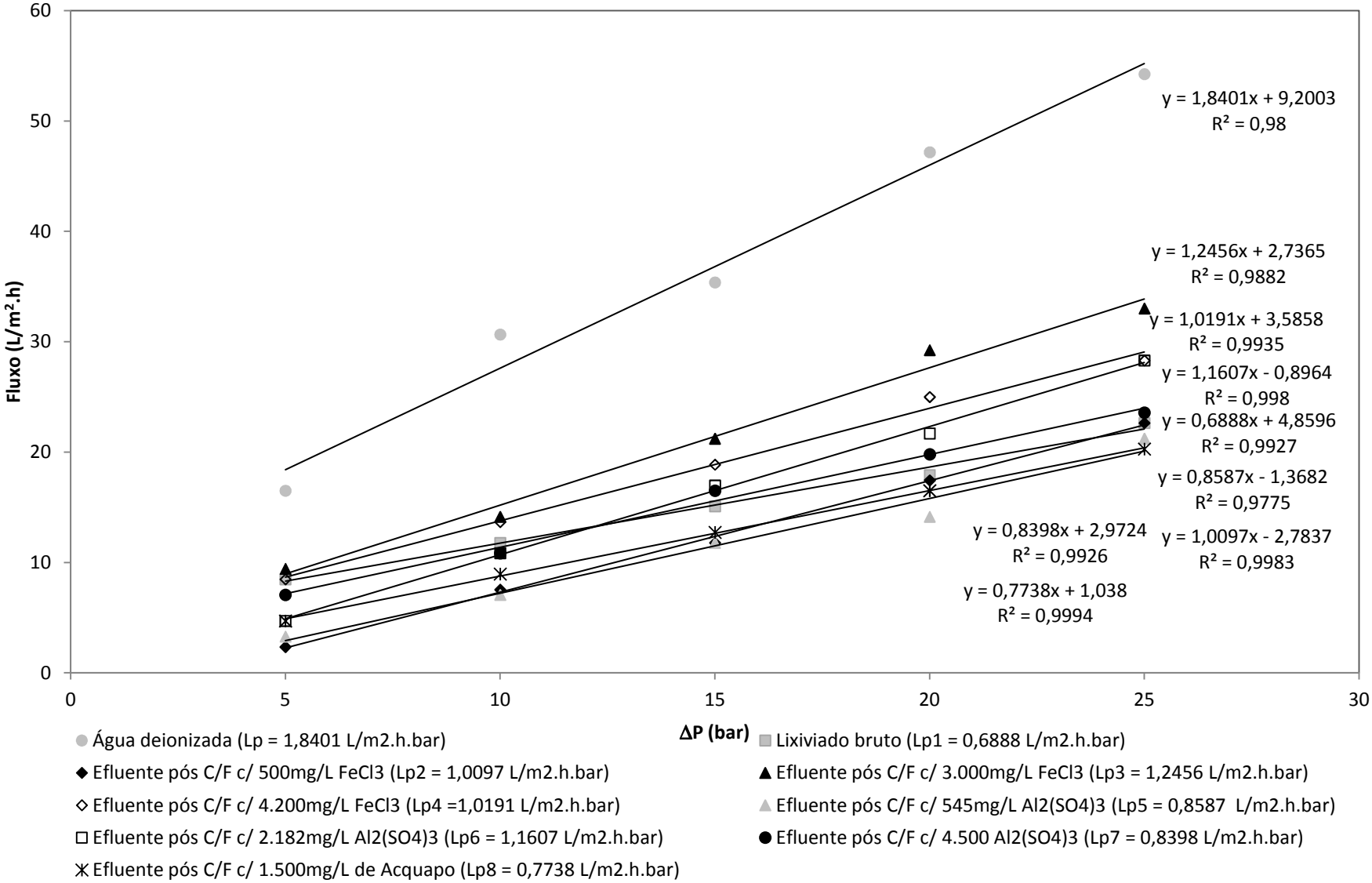


Figura 38: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de nanofiltração NP030.

O valor da permeabilidade hidráulica experimental para a membrana NP030 foi 1,8401 $L/m^2.h.bar$ e está dentro da faixa de valor fornecida pelo fabricante (L_P > 1 $L/m^2.h.bar$). NICOLINI (2017) determinou experimentalmente a permeabilidade hidráulica na membrana NP030 como 1,53 $L/m^2.h.bar$, valor semelhante ao observado nesse trabalho. A resistência intrínseca da membrana calculada através da Equação 4 foi $2,19575.10^{14}\ m^{-1}$.

A permeabilidade do lixiviado bruto na membrana NP030 representa cerca de 37% da permeabilidade hidráulica. O maior valor de permeabilidade observado na membrana NP030 foi a da amostra pré-tratada com 3.000 mg/L de $FeCl_3$, o que corresponde a 68% da permeabilidade hidráulica aproximadamente. Ao aumentar a dosagem desse agente coagulante, a permeabilidade na membrana NP030 diminuiu. A quantidade maior de $FeCl_3$ parece interagir com a matriz polimérica da membrana e dificultar o fluxo do permeado. Segundo TALALAJ & BIEDKA (2015), os sais de ferro podem resultar em problemas operacionais no tratamento de lixiviado por PSM, pois o Fe^{3+} forma partículas insolúveis que aumentam as incrustações e depósitos.

Os valores do fluxo de permeado (J) serão expressos de forma normalizada para facilitar a visualização do desempenho de cada efluente em comparação com fluxo de permeado da água deionizada (J_0). Assim, na Figura 39 estão ilustrados os fluxos do permeado normalizados (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na NP030 com ΔP= 25 bar.

Assim como ocorreu com a NF na membrana NP010, embora o FRV tenha aumentado durante a operação, exerceu pouca influência no fluxo do permeado. No caso do efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$, nos primeiros 30 minutos de NF, o fluxo de permeado representa 58% do fluxo hidráulico com FRV 1,25; após 210 minutos de nanofiltração, o fluxo passa a ser 30% do fluxo hidráulico mesmo com o FRV aumentado para 3,5.

Em termos de fluxo do permeado, a NF com a membrana NP030 foi mais eficiente para tratar a amostra gerada após a C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$. A permeabilidade do lixiviado bruto aumentou de 0,6888 para 1,2456 $L/m^2.h.bar$, assim como o fluxo do permeado nos primeiros 20 min foi de 22,65 para 33,03 $L/m^2.h$. A coagulação/floculação facilitou a permeação até uma certa dosagem de agente inorgânico, a partir de então a elevada concentração dos sais levou a reestabilização das partículas coloidais e provável entupimento dos poros e maior formação de depósitos.

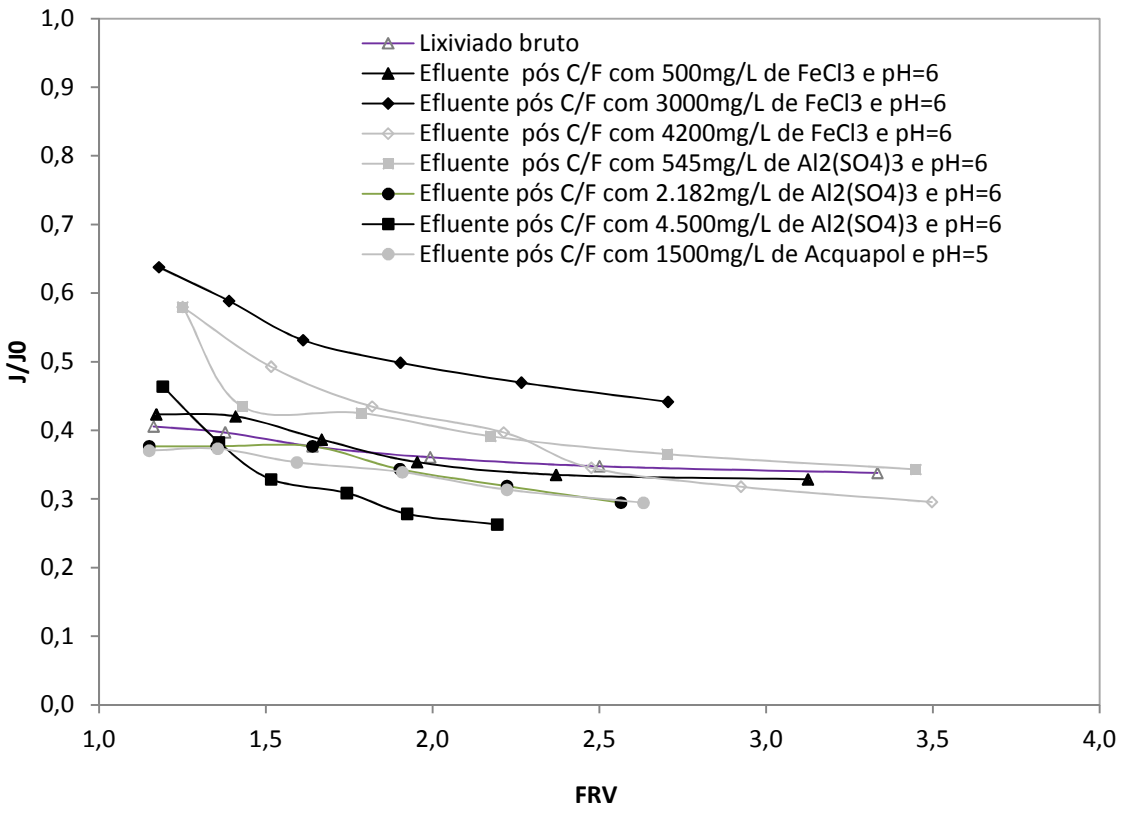


Figura 39: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na NP030 com ΔP= 25 bar.

DOLAR & KOŠUTIĆ & STRMECKY (2016) avaliaram o fluxo de amostras de lixiviado pré-tratado com coagulação/floculação (1.000 mg/L de $FeCl_3$) + UF, em uma membrana de NF com matriz polimérica diferente (poliamida), mas com raio de poro de 0,84nm, parecido com a estrutura porosa da NP030 (raio de poro = 0,93 nm); e obtiveram fluxo inicial para esse efluente de 135 $L/m^2.h$, o que corresponde a cerca de 53% do fluxo hidráulico (253 $L/m^2.h$). O maior valor de fluxo, apesar da semelhança em raio de poro, pode estar relacionado com a matriz polimérica mais hidrofílica (FREGER, 2004).

O fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na NP030 com ΔP = 25 bar está registrado na Figura 40.

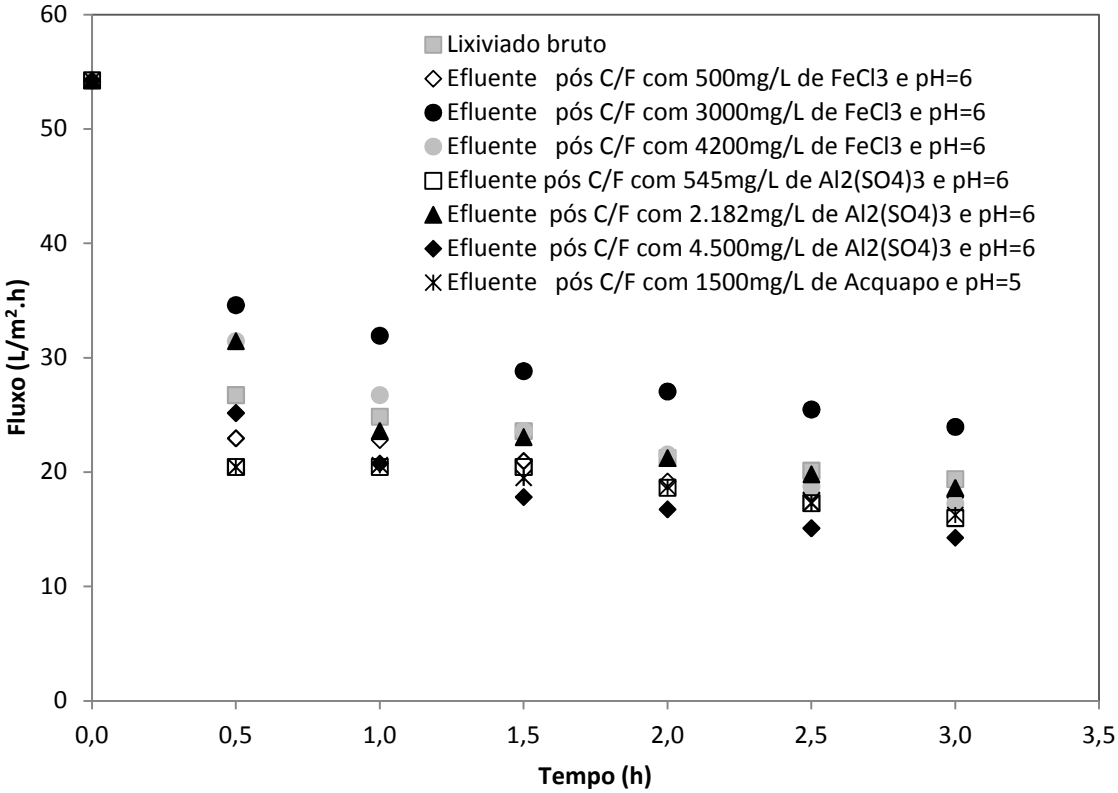


Figura 40: Fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na NP030 a 25 bar.

Comparando o fluxo do permeado do lixiviado bruto com a amostra pré-tratada com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ (dosagem intermediária de agente coagulante), nota-se que o pré-tratamento aumentou o fluxo do permeado nos primeiros 30 min de 22 para 31,5 L/m^2.h, mas ao aumentar a concentração do sal de alumínio, o fluxo não aumentou na nanofiltração, na verdade diminui para 25 L/m^2.h. Esse mesmo comportamento ocorreu com as amostras pré tradas com $FeCl_3$.

O aspecto visual do lixiviado bruto e das amostras pré-tratadas com C/F, que foram alimentadas no sistema de permeação, bem como os permeados da NF com a membrana NP030 é apresentado na Figura 41.

Todos os permeados obtidos com a NF na membrana NP030 estão bem próximos do incolor, o que indica maior remoção de SH.

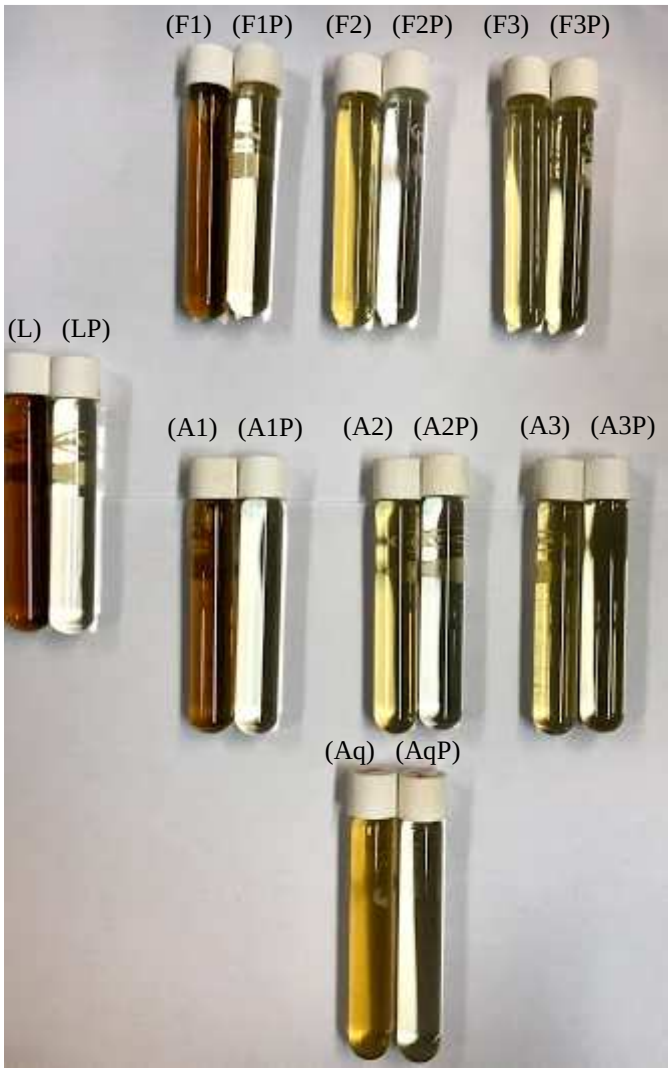


Figura 41: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de NF NP030 a 25 bar.
(L) lixiviado bruto e (LP) Permeado do lixiviado bruto; (F1) efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$ e (F1P) Permeado do efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$; (F2) efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$ e (F2P) Permeado do efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$; ; (F3) efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e (F3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$; (A1) efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A1P) Permeado do efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A2) efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A2P) Permeado do efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A3) efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (Aq) efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol e (AqP) Permeado do efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol.

A seletividade da membrana NP030 foi avaliada em função da remoção de DQO, cor, Abs_{254nm} e SH. Além, do fluxo de permeado. A Tabela 25 lista a eficiência de remoção dos poluentes nos efluentes de interesse no processo de NF, bem como a eficiência de remoção considerando o processo de tratamento completo, isto é C/F + NF.

Tabela 25: Eficiência de Remoção dos parâmetros principais analisados nas amostras de efluentes tratados por NF à 25 bar na membrana NP030.

Amostra de efluente	Dosagem do coagulante (mg/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)		Eficiência de remoção de Cor (%)		Eficiência de remoção de SH (%)		Eficiência de redução de Abs_{254nm}	
		NF	Total*	NF	Total*	NF	Total*	NF	Total*
Lixiviado bruto amostra IV	-	79,6	-	98,1	-	90,6	-	91,1	-
Efluente pós C/F com $FeCl_3$ e pH 6	500	83,7	84,9	98,5	98,6	95,1	96,9	91,4	91,7
	3000	56,9	86,7	97,1	99,5	90,8	96,0	89,0	94,8
	4200	11,8	85,8	74,6	97,2	69,3	92,5	22,1	83,2
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ e pH6	545	56,4	61,9	95,4	97,6	94,0	95,6	86,3	89,9
	2182	46,1	68,1	93,2	98,6	86,9	94,7	82,6	92,9
	4500	22,8	69,7	62,9	95,8	72,1	92,8	38,1	82,4
Efluente pós C/F c/ Acquapol e pH 5	1500	49,6	76,5	85,0	97,2	79,1	89,5	70,5	88,3

* Eficiência de remoção do tratamento combinado (C/F + NF).

De forma geral, a remoção dos poluentes na etapa de nanofiltração com a NP030 foi maior para o lixiviado bruto em comparação com as demais amostras pré-tratadas com coagulação/floculação. Provavelmente, porque no lixiviado bruto há mais material suspenso e coloides, ocorrendo maior bloqueio dos poros da membrana. Assim, o permeado obtido através do lixiviado bruto é obtido com melhor qualidade, mas com um fluxo bem mais lento.

Já ao analisar a remoção de eficiência total, ou seja, remoção do pré-tratamento somada ao tratamento, nota-se que houve maior eficiência de remoção dos parâmetros avaliados no caso das amostras de lixiviado pré-tratadas, salvo algumas exceções como a DQO das amostras pós C/F com o agente $Al_2(SO4)_3$.

A amostra que apresentou maior remoção de poluentes foi a pré-tratada com 3.000 mg/L de $FeCl_3$, em que houve remoção total de DQO 86,7%, da cor 99,5%, da concentração de SH 96,0% e da absorbância em 254 nm 94,8%. Ainda assim, a remoção de amônia ficou bem abaixo do desejado (43,2 % e 54,3 % , respectivamente remoção apenas na NF e remoção total), restando 285 mg/L de amônia no efluente.

Quanto a remoção de cloreto foi em torno de 44% para essa amostra com melhor desempenho na etapa de tratamento com a membrana NP030, restando 1.449 $mgCl^-/L$ no permeado (24,4% de remoção total). De acordo com YE et al. (2019), a membrana NP030

tem estrutura superficial estreita, resultando em rejeições moderadas de sais monovalentes (isto é, NaCl) e rejeições quase completas de sais divalentes (isto é, Na_2SO_4 e $MgSO_4$).

Analisando o desempenho das amostras pré-tratadas tanto com o $FeCl_3$ como com o $Al_2(SO_4)_3$, conclui-se que maiores concentrações desses sais no efluente acabou interferindo tanto na qualidade do permeado gerado quanto nos parâmetros da nanofiltração. A amostra pré-tratada com a dosagem intermediária de $FeCl_3$ apresentou fluxo e qualidade de permeado melhor na membrana NP030.

Após a filtração dos efluentes, novos ensaios para determinar a permeabilidade hidráulica foram realizados sem lavar a membrana e após a lavagem da membrana com água, a fim de estimar tanto a parcela reversível quanto a irreversível das resistências adicionadas. Os resultados são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Resistências adicionadas durante o processo de NF na membrana NP030 à 25 bar.

		R_{irrev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)	**R_{rev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)**	**R_T*(m^{-1})**
Lixiviado bruto		$1,92.10^{14}$ (28)	$2,79.10^{14}$ (40)	$6,91.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $FeCl_3$ (mg/L)	500	$3,36.10^{14}$ (61)	0	$5,56.10^{14}$
	3.000	$0,70.10^{14}$ (24)	0	$2,90.10^{14}$
	4.200	$1,10.10^{14}$ (33)	0	$3,29.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	545	$2,41.10^{14}$ (41)	$1,23.10^{14}$ (21)	$5,84.10^{14}$
	2.182	$1,53.10^{14}$ (35)	$0,65.10^{14}$ (15)	$4,37.10^{14}$
	4.500	$1,31.10^{14}$ (33)	$0,82.10^{14}$	$4,32.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ Acquapol (mg/L)	1.500	$1,02.10^{14}$ (26)	$1,88.10^{14}$ (37)	$5,10.10^{14}$

* O valor da resistência total (R_T) incluí o valor da resistência intrínseca da membrana obtido experimentalmente ($R_m = 2,19575.10^{14} m^{-1}$).

Comparando as resistências geradas na NF das amostras na membrana NP030, o lixiviado bruto apresentou maior valor de resistência total, $6,90667.10^{14}$ m^{-1}, o que confirma a necessidade de um processo de pré-tratamento. Embora, a qualidade do permeado gerado pela NF direta do lixiviado seja alta, em termos de fluxo de permeado e avaliando a remoção de poluentes total, justifica-se a coagulação/floculação como etapa de pré-tratamento.

A maior contribuição para a formação de resistências pode ser atribuída ao bloqueio dos poros da membrana devido à tendência das partículas presentes na alimentação de obstruí-

los, cuja natureza coloidal favorece a deposição destas nos poros da membrana. A expressividade da resistência devido à formação da torta pode ser associada ao acúmulo de partículas na superfície da membrana e também pela ocorrência de precipitação química.

A NF direta do lixiviado bruto, das amostras pré-tratadas com $Al_2(SO_4)_3$ e com Acquapol® na NP030, apresentaram resistência reversível. Já as amostras pré-tratadas com o agente coagulante $FeCl_3$ não apresentaram resistência do tipo reversível, o que indica que o pré-tratamento foi eficaz na remoção dos sólidos suspensos presente no lixiviado que seria causador da formação depósitos nessa membrana.

A tendência dos resultados de MFI obtidos foram reproduzidos nos resultados da filtração com a membrana NP030. A ordem decrescente de valor de R_T na membrana NP030 é lixiviado bruto > Efluente pós C/F c/ 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 500 mg/L de $FeCl_3$ > Efluente pós C/F c/ 1.500 mg/L de Acquapol® > Efluente pós C/F c/ 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 4.200 mg/L de $FeCl_3$ > Efluente pós C/F c/ 3.000 mg/L de $FeCl_3$.

C) A membrana de nanofiltração XN45

A Figura 42 apresenta os valores de fluxo de permeado em relação ao diferencial de pressão aplicado no sistema de membranas bem como os valores de permeabilidade hidráulica e de cada amostra de efluente para a membrana de nanofiltração XN45.

A permeabilidade hidráulica experimental na membrana XN45 foi 10,04 $L/m^2.h.bar$, valor um pouco acima do valor prometido pelo fabricante (L_P = 7,98 $L/m^2.h.bar$). A resistência intrínseca da membrana foi calculada a partir da permeabilidade hidráulica obtida e através da Equação 4, sendo o seu valor: $4{,}02431.10^{13}\ m^{-1}$.

Apesar de ser a mais fechada dentre as membranas de NF estudadas (c*ut off* 300 - 500 Da), essa apresenta resistência intrínseca ($R_m = 4{,}02431.10^{13}\ m^{-1}$) com ordem de grandeza semelhante à membrana de NF mais aberta, a NP010 ($R_m = 7{,}29446.10^{13}\ m^{-1}$).

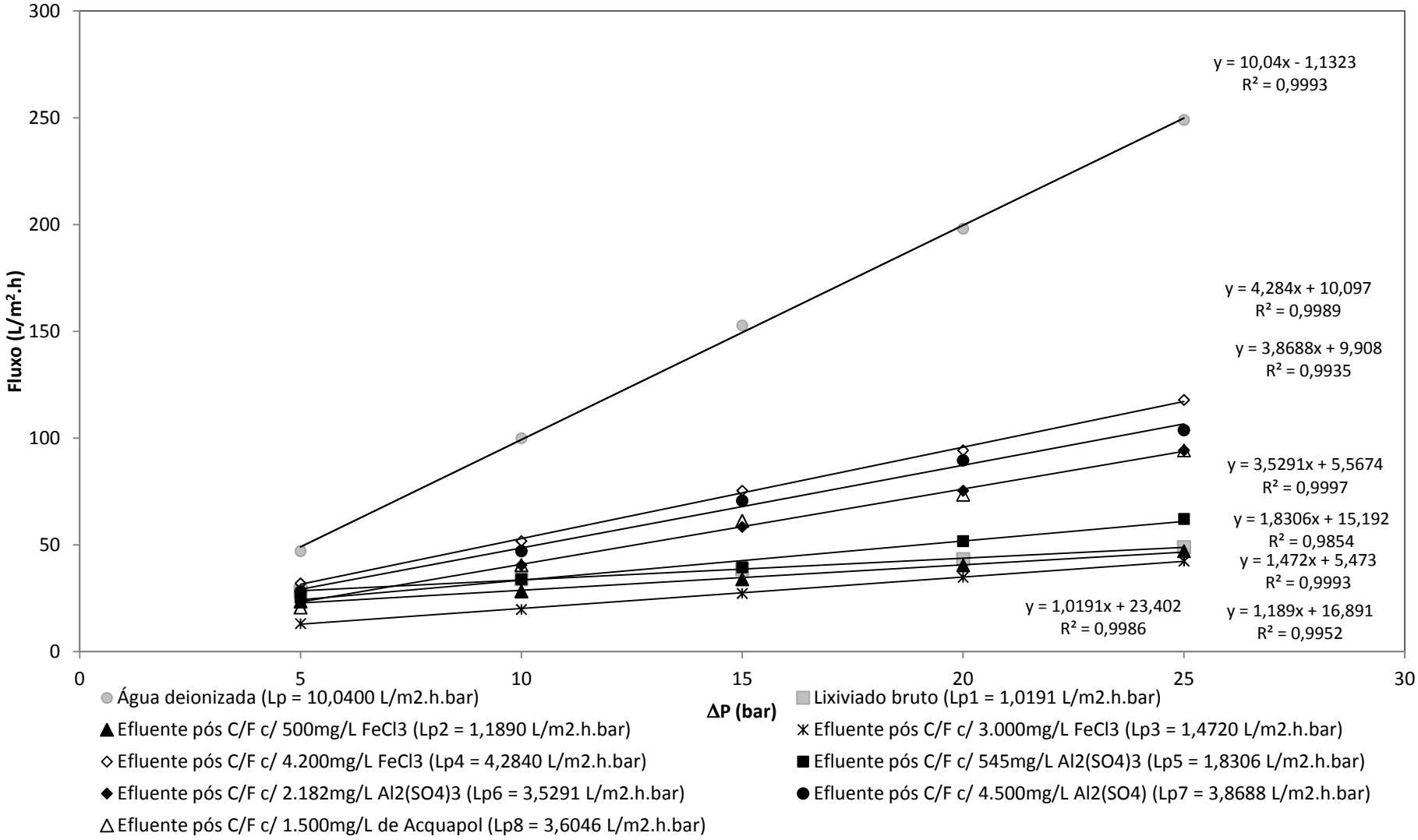


Figura 42: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de nanofiltração XN45.

Além disso, a permeabilidade hidráulica é mais elevada que todas as membranas de NF desse trabalho, mesmo a XN45 apresentando menor tamanho de poros. Isto pode ser explicado pelo material da camada seletiva da membrana (piperazina), que tem grande influência no fluxo de água. Membranas de piperazina, assim como membranas de poliamida, apresentam grupos amina, ou seja, maior hidrofilicidade que as membranas de poliéter sulfona (PES), isto é, a NP030 e a NP010, pois interagem com a água mais fortemente por meio de ligações de hidrogênio, uma vez que a solvatação dos íons desempenha um papel relativamente menor devido o menor conteúdo de cargas fixas (FREGE, 2004). A membrana NP010, apesar de também ser de PES, possui tamanho efetivo de poros maior, o que explica sua permeabilidade mais próxima da membrana de piperazina (XN45).

A permeabilidade do lixiviado bruto na membrana XN45 é apenas 10% da permeabilidade hidráulica. Já a amostra de lixiviado pré-tratada com melhor desempenho em termos de permeabilidade (pré-tratada com 4.200 mg/L de $FeCl_3$), chega a alcançar 43% da permeabilidade hidráulica, aproximadamente.

Ao passo que a dosagem de agente coagulante aplicada no pré-tratamento foi elevada, a permeabilidade na membrana XN45 acompanhou esse aumento. Quanto mais agente coagulante no pré-tratamento, melhor é a qualidade da amostra de efluente obtida, por isso ocorre menos entupimento dos poros na membrana e maior se torna a permeabilidade.

A Figura 43 apresenta os fluxos do permeado normalizados (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na XN45 com ΔP= 25 bar. Assim como ocorreu com as outras membranas de NF avaliadas, o FRV aumenta de forma considerável, mas não interfere significativamente no desempenho da NF.

Para esta membrana, o pré-tratamento foi bastante eficaz em aumentar o fluxo do lixiviado, principalmente no caso das amostras pós C/F com o $Al_2(SO_4)_3$, no qual até mesmo com a dosagem baixa desse agente, a relação J/J_0 aumentou para 23% nos primeiros 30 minutos de permeação. O melhor desempenho em termos de fluxo nessa membrana foi para a amostra pré-tratada com a maior dosagem de $FeCl_3$, no qual J/J_0 foi 40% na primeira meia hora de operação.

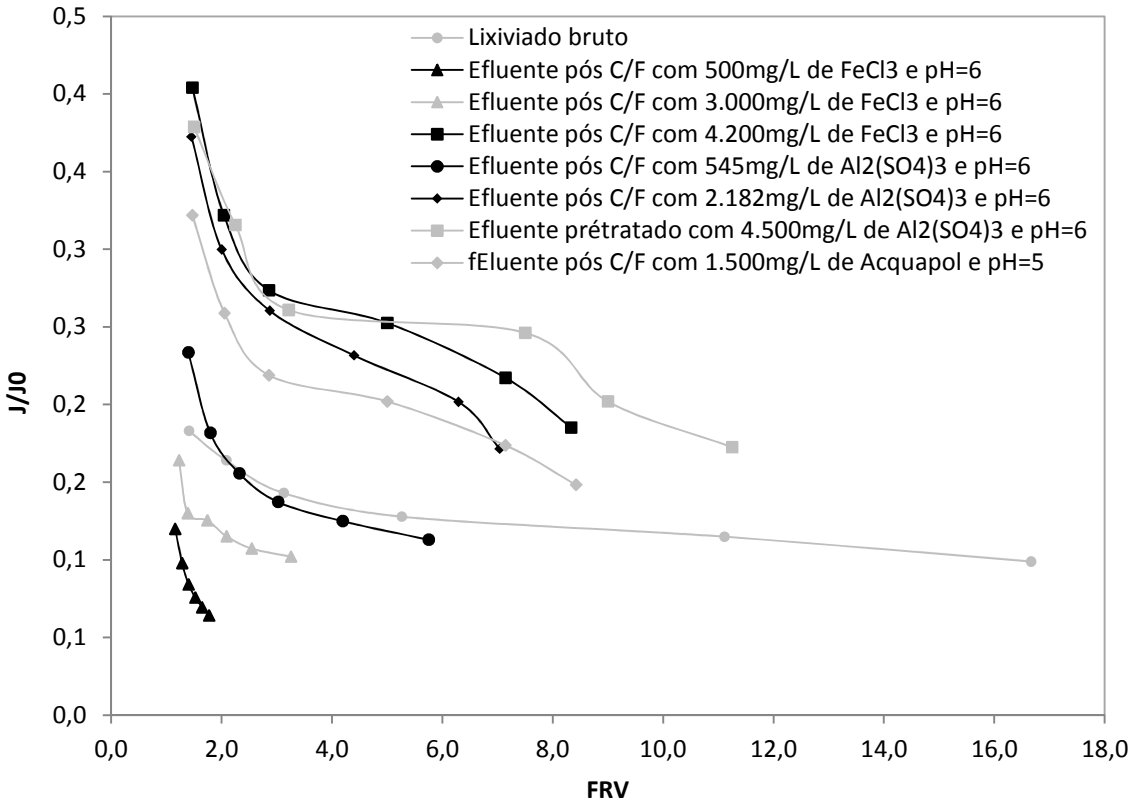


Figura 43: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a NF na XN45 com ΔP= 25 bar.

SINGH; MOODY; TOOWNSEND (2014) avaliaram a permeação do lixiviado em membranas de NF. Em uma membrana de poliamida com *cut off* de 200-300 Da, valor próximo ao da XN45, o fluxo inicial obtido foi cerca de 27 $L/m^2.h$ (operando em escoamento *cross-flow*). Os pesquisadores observaram declínio do fluxo em torno de 18 a 19% após 24 horas de permeação devido ao *fouling.* Nesse trabalho, com escoamento tipo *dead end*, a NF direta do lixiviado bruto com a XN45 apresentou fluxo de 45,6 $L/m^2.h$ nos primeiros 30 minutos e queda de 54% após 3 horas de NF, mostrando que a forma de escoamento da alimentação pela membrana pode ser um fator importante para minimização do *fouling.*

DOLAR & KOŠUTIĆ & STRMECKY (2016) avaliaram o fluxo de amostras de lixiviado pré-tratado (C/F com 1.000 mg/L de $FeCl_3$ + UF) em uma membrana de NF com matriz polimérica diferente da XN45 (poliamida), mas com *cut off* similar a 200-300 Da; e obtiveram fluxo inicial para esse efluente de 45 $L/m^2.h$, o que corresponde a cerca de 42% do fluxo hidráulico (108 $L/m^2.h$).

O fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na XN45 a 25 bar está registrado na Figura 44.

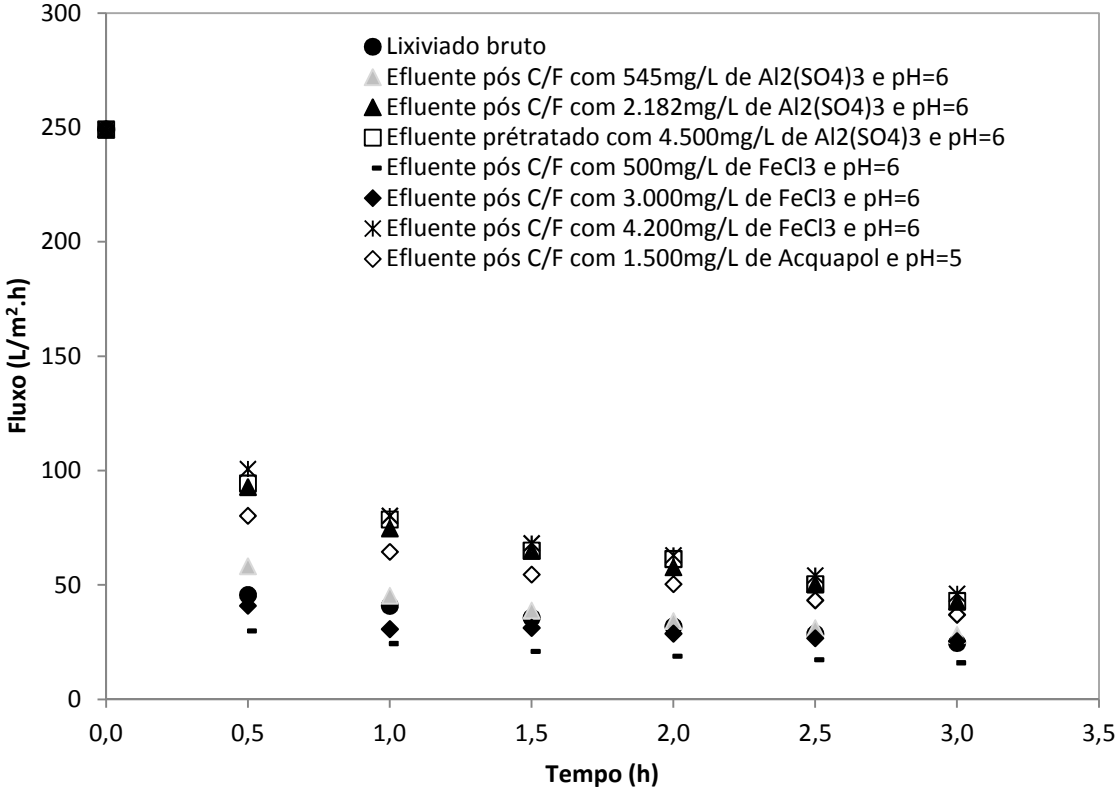


Figura 44: Fluxo de permeado em função do tempo durante a NF na XN45 a 25 bar.

A NF na XN45 dos efluentes pré-tratados com $Al_2(SO_4)_3$ apresentou comportamento semelhante as amostras pré-tratadas com $FeCl_3$, em termos de fluxo de permeado, isto é, quanto mais limpa era a amostra alimentada no sistema de membranas, maior o fluxo.

As amostras pré-ratadas com as dosagens ótimas dos agentes coagulantes, isto é, 4.200 mg/L de $FeCl_3$, 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e 1.500 mg/L de Acquapol® alcançaram os maiores fluxos. Embora o *cut off* dessa membrana seja menor, 300 - 500 Da, o que se aproximaria mais de uma membrana de OI, a XN45 apresentou fluxo de permeado mais semelhante ao de membranas com tamanho de poros maiores. A maior permeabilidade pode estar relacionada com a matriz polimérica com grupos amina, ou seja, maior hidrofilicidade

A Figura 45 contém o aspecto visual do lixiviado bruto e das amostras pré-tratadas com C/F, que foram alimentadas no sistema de permeação, bem como os permeados da NF com a membrana XN45.

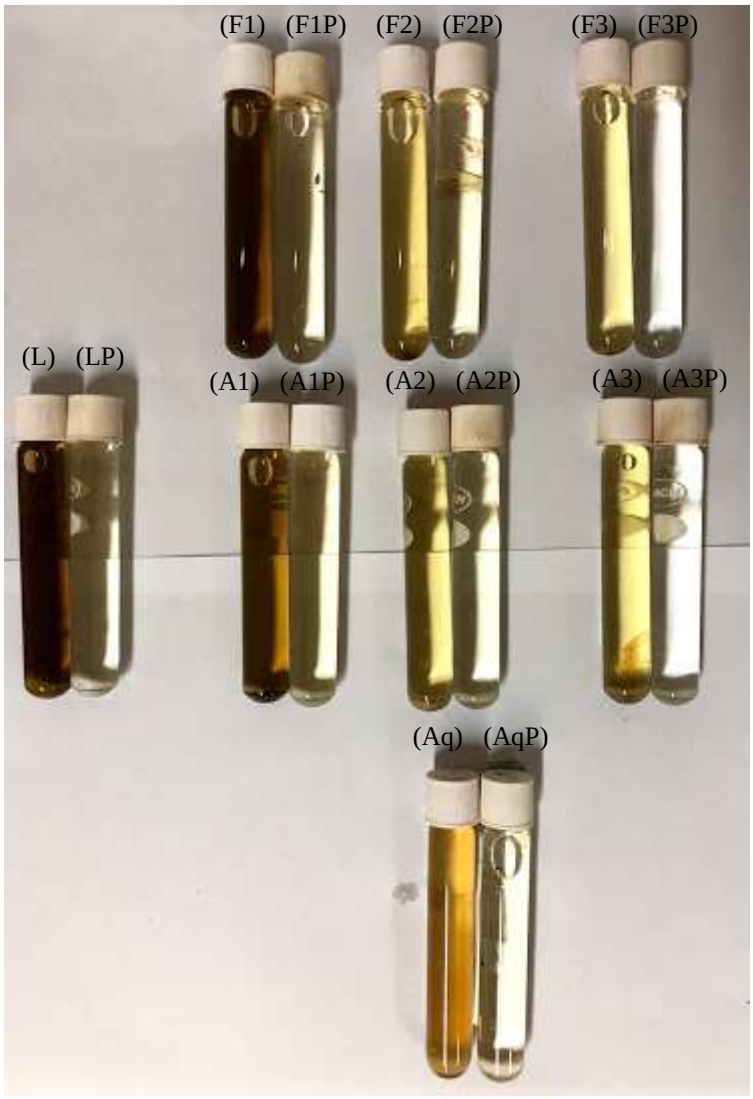


Figura 45: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de NF XN45 a 25 bar.
(L) lixiviado bruto e (LP) Permeado do lixiviado bruto; (F1) efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$ e (F1P) Permeado do efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$; (F2) efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$ e (F2P) Permeado do efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$; ; (F3) efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e (F3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$; (A1) efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A1P) Permeado do efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A2) efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A2P) Permeado do efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A3) efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (Aq) efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol e (AqP) Permeado do efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol.

Todas os permeados obtidos através do tratamento com a membrana XN45 ficaram próximos do incolor, sendo o permeado da amostra de lixiviado pré-tratado com 4.200 mg/L de $FeCl_3$, o de melhor aspecto.

Para avaliar a qualidade do permeado, a Tabela 27 apresenta a remoção dos poluentes nas amostras de lixiviado pré-tratadas ou não após o tratamento com a membrana XN45.

Tabela 27: Eficiência de remoção dos parâmetros principais analisados nas amostras de efluentes tratados por NF à 25 bar na membrana XN45.

Amostra de efluente	Dosagem do coagulante (mg/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)		Eficiência de remoção de Cor (%)		Eficiência de remoção de SH (%)		Eficiência de redução de Abs_{254nm}	
		NF	Total*	NF	Total*	NF	Total*	NF	Total*
Lixiviado bruto Amostra IV	-	79,9	-	97,0	-	92,6	-	90,2	-
Efluente pós C/F com $FeCl_3$ e pH 6	500	61,5	64,2	98,4	98,5	84,3	90,0	80,0	80,6
	3000	32,5	79,2	92,0	98,6	80,7	91,6	59,7	81,1
	4200	13,2	86,0	95,2	99,5	74,6	93,8	61,0	91,6
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ e pH6	545	41,1	48,5	93,2	96,4	85,5	89,3	78,9	84,4
	2182	42,9	66,2	90,9	98,1	79,5	91,7	73,0	89,0
	4500	34,0	74,1	84,9	98,3	78,2	94,4	58,7	88,2
Efluente pós C/F c/ Acquapol e pH 5	1500	24,8	64,9	86,0	97,4	85,1	92,5	60,9	84,5

* Eficiência de remoção do tratamento combinado (C/F + NF).

A membrana XN45 foi bastante eficiente para remover a cor tanto do lixiviado quanto de todas as amostras pré-tratadas. Inclusive, essa foi a melhor membrana de NF em termos de remoção de cor, acima de 84% para todas as amostras.

Considerando apenas a remoção na etapa de NF, a qualidade do permeado obtido a partir do lixiviado bruto é melhor que a dos permeados das amostras pré-tratada. Isto é, considerando que a eficiência de remoção dos quatro parâmetros analisados para comparar os permeados foi maior para o lixiviado bruto. Salvo uma exceção, a cor da amostra pré-tratada com 500 mg/L de $FeCl_3$, que apresentou 98,4% de remoção, valor acima dos 97% obtidos na NF do lixiviado bruto.

Entretanto, ao analisar a remoção de poluentes total, o melhor desempenho ocorreu com a amostra pré-tratada com 4.200 mg/L de $FeCl_3$. Mesmo para essa amostra, a remoção de amônia ficou bem abaixo do desejado (18,3% de remoção na etapa de NF e 34,2 % de remoção total), restando 410 mg/L de amônia no efluente.

Apesar do *cut off* de 300 - 500 Da, a qualidade dos permeados obtidos, mesmo considerando a remoção total (pré-tratamento + tratamento) não foi suficiente para atender às legislações brasileiras.

A fim de estimar tanto a parcela reversível quanto a irreversível da resistência adicionada a membrana XN45, novos ensaios para determinar a permeabilidade hidráulica

foram realizados sem lavar a membrana e após a lavagem da membrana. Os resultados são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Resistências adicionadas durante o processo de nanofiltração na membrana XN45 à 25 bar.

		R_{irrev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)	R_{rev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)	R_T* (m^{-1})
Lixiviado bruto		$0,04.10^{14}$ (01)	$4,11.10^{14}$ (90)	$4,56.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $FeCl_3$ (mg/L)	500	$0,05.10^{14}$ (02)	$2,80.10^{14}$ (86)	$3,25.10^{14}$
	3.000	$0,04.10^{14}$ (04)	$0,68.10^{14}$ (61)	$1,12.10^{14}$
	4.200	$0,06.10^{14}$ (04)	$0,90.10^{14}$ (66)	$1,36.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	545	$0,07.10^{14}$ (02)	$2,93.10^{14}$ (86)	$3,40.10^{14}$
	2.182	$0,07.10^{14}$ (03)	$2,14.10^{14}$ (82)	$2,61.10^{14}$
	4.500	$0,08.10^{14}$ (04)	$1,68.10^{14}$ (78)	$2,16.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ Acquapol (mg/L)	1.500	$0,04.10^{14}$ (02)	$2,57.10^{14}$ (85)	$3,02.10^{14}$

* O valor da resistência total (R_T) incluí o valor da resistência intrínseca da membrana obtido experimentalmente ($R_m = 0,402431.10^{14}$ m^{-1}).

Comparando as resistências geradas na nanofiltração das amostras na membrana XN45, o lixiviado bruto apresentou maior valor de resistência total, $4,55513.10^{14}$ m^{-1}, o que indica a necessidade de um processo de pré-tratamento.

Os valores das R_{irrev} são os menores observados dentre as membranas de NF avaliadas, o que pode ser atribuído ao menor tamanho de poros da XN45. Trata-se de uma vantagem, pois quanto menor a adsorção no interior dos poros, mais fácil a remoção das incrustações apenas com a limpeza hidráulica.

A ordem decrescente de valor de R_T na membrana XN45 é lixiviado bruto > Efluente pós C/F c/ 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 500 mg/L de $FeCl_3$ >Efluente pós C/F c/ 1.500 mg/L de Acquapol® > Efluente pós C/F c/ 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 4.200 mg/L de $FeCl_3$ > Efluente pós C/F c/ 3.000 mg/L de $FeCl_3$. O mesmo comportamento foi observado na determinação do parâmetro MFI.

IV.4.2 OSMOSE INVERSA

O tratamento através de osmose inversa das amostras de efluentes pós C/F e do lixiviado bruto foi investigado com as membranas BW30 e X201. Os resultados serão apresentados em sequência.

A) A membrana de osmose inversa BW30

. A permeabilidade hidráulica e a permeabilidade das oito amostras de efluentes listadas no item IV.4 foram mensuradas na membrana BW30. A Figura 46 apresenta os valores de fluxo de permeado em relação ao diferencial de pressão aplicado no sistema de membranas bem como os valores de permeabilidade de cada amostra.

A permeabilidade hidráulica na membrana BW30 experimental foi 1,6042 $L/m^2.h.bar$, valor próximo ao fornecido pelo fabricante (L_P = 2,89 $L/m^2.h.bar$) . A resistência intrínseca da membrana foi calculada a partir da permeabilidade hidráulica e através da Equação 4, sendo o seu valor $2,51864.10^{14}$ m^{-1}.

A comparação entre o desempenho das amostras pós C/F com as maiores dosagens de $FeCl_3$ e $Al_2(SO_4)_3$ demonstra que a diminuição da permeabilidade da amostra com $FeCl_3$ foi bem maior (redução de 70,5 e 39,7%, respectivamente na membrana de OI), o que pode ser um indicativo que o Fe^{3+} forme mais *fouling* que o Al^{3+} ou que sua interação com a membrana seja maior. Assim, quando se aumentou a concentração de $FeCl_3$ no pré-tratamento, ainda que a remoção de matéria orgânica do lixiviado tenha sido maior, a elevada concentração de Fe^{3+} levou a diminuição da permeabilidade.

Os sais de ferro podem levar a problemas operacionais no tratamento de lixiviado por OI, visto que o Fe^{3+} forma partículas insolúveis que aumentam o *fouling*. A presença de Fe^{3+} também pode levar ao problema de bioincrustação e aumentar a obstrução da membrana, por se tratar de fonte de energia para as bactérias redutoras de ferro (TALALAJ; BIEDKA, 2015).

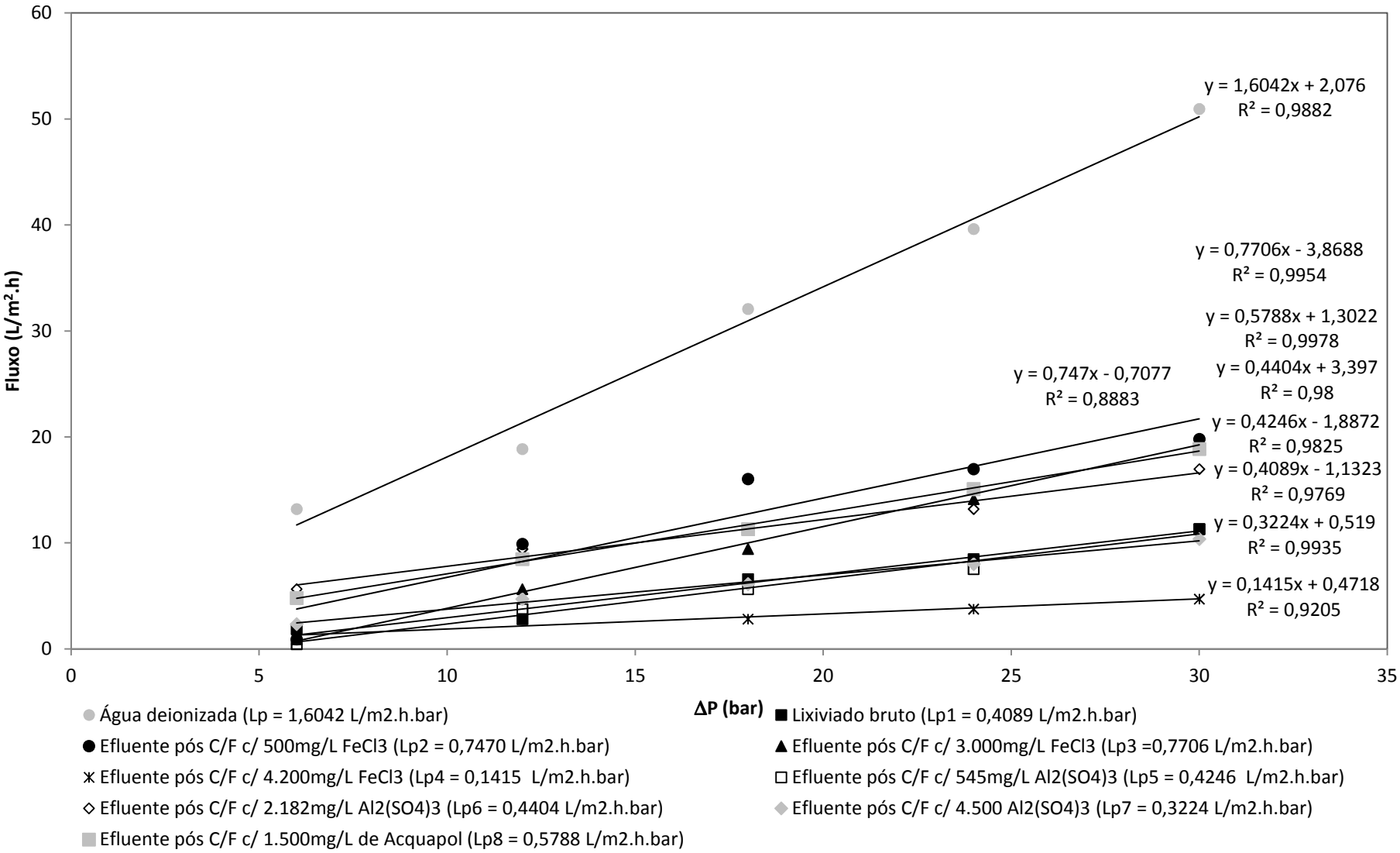


Figura 46: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de Osmose Inversa BW30.

Na Figura 47 estão ilustrados os fluxos do permeado normalizados (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) na OI com a BW30 e 30 bar.

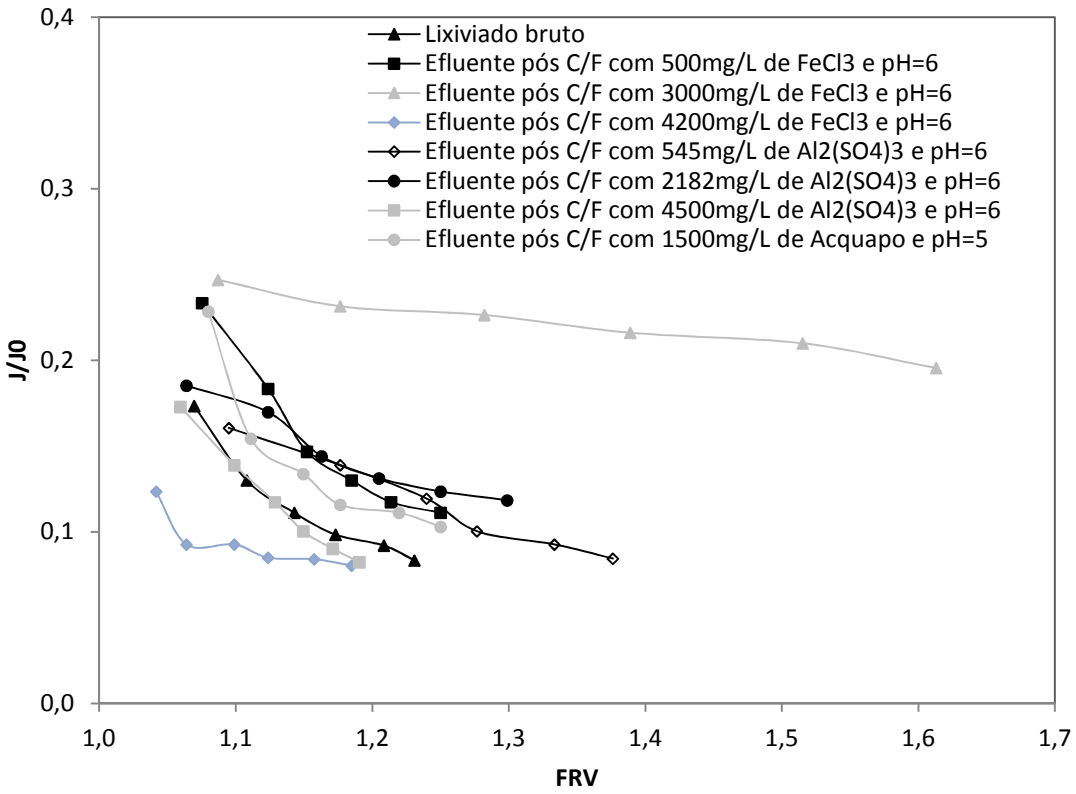


Figura 47: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a OI na BW30 com ΔP= 30 bar

O fluxo de permeado da amostra pré-tratada com a dosagem intermediária de $FeCl_3$ variou pouco. Nos primeiros 30 minutos de operação *dead end*, o fluxo correspondeu a 25% do fluxo hidráulico e após 3 horas de permeação, esse valor diminuiu para 20%. Da mesma forma, a amostra pré-tratada com a dosagem intermediária de $Al_2(SO_4)_3$ obteve queda de 5% nas 3 horas de filtração.

DOLAR & KOŠUTIĆ & STRMECKY (2016) avaliaram o fluxo de lixiviado pré-tratado, com coagulação/floculação (1.000 mg/L de $FeCl_3$) e com UF, em uma membrana de OI com matriz polimérica semelhante a BW30; e obtiveram fluxo inicial para esse efluente de 27 $L/m^2.h$, o que corresponde a cerca de 28% do fluxo hidráulico (98 $L/m^2.h$).

O fluxo de permeado em função do tempo durante a OI na BW30 a 30 bar está registrado na Figura 48.

Conforme as expectativas, em termos de fluxo de permeado, a membrana de OI, BW30, apresentou desempenho menor em comparação com as membranas de nanofiltração.

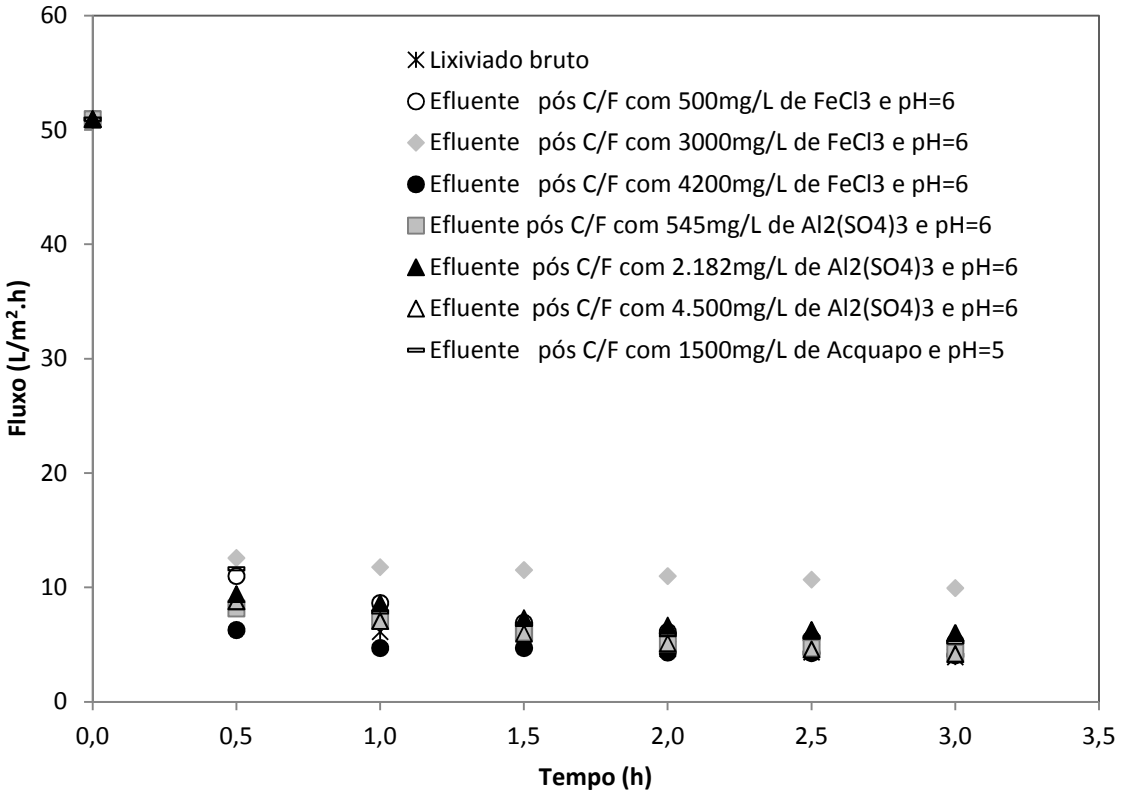


Figura 48: Fluxo de permeado em função do tempo durante a OI na BW30 a 30 bar.

OZYAKA et al (2015) avaliaram a osmose inversa de amostras de lixiviado pré-tratadas com MF + UF, na membrana BW30 com pressões variadas (20, 25, 30 e 35 bar). Houve queda no fluxo de permeado independente do ΔP aplicado. À medida que o ΔP aumentou, o fluxo obtido também, até um determinado ΔP. Os testes realizados a 35 bar não se justificaram em termos de fluxo, sendo a melhor condição a 30 bar .

O processo de C/F com o $FeCl_3$ facilitou a permeação na membrana BW30 até uma determinada concentração de sal de ferro. O fluxo de permeado do lixiviado bruto (6,13

$L/m^2.h$) aumentou para 8,65 e 11,80 $L/m^2.h$, na primeira hora de filtração, devido ao pré-tratamento com 500 e 3.000 mg/L de $FeCl_3$, respectivamente. Entretanto, o efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ diminui para 4,72 $L/m^2.h$ no mesmo intervalo de tempo analisado.

Um comportamento semelhante ocorreu com as amostras pós C/F com agente $Al_2(SO_4)_3$, o pré-tratamento aumentou a permeabilidade até uma certa dosagem de agente coagulante. O efluente pré-tratado com a dosagem intermediária desse sal de alumínio, apresentou fluxo de 8,65 $L/m^2.h$, enquanto o fluxo do efluente com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ diminuiu para 7,08 $L/m^2.h$.

A fim de verificar a influência de substâncias húmicas no *fouling* durante a OI do lixiviado, experimentos com efluentes sintéticos com diferentes concentrações de substâncias húmicas foram analisados por ŠÍR et al (2012) e levaram a conclusão de que tanto o fluxo do permeado quanto a rejeição diminuem com aumento da introdução de ácidos húmicos (oxihumolita) no efluente. O fluxo de permeado reduziu em média 18% quando apresentava 50mg/L de ácidos húmicos no lixiviado sintético (ŠÍR et al., 2012).

Em contrapartida, nesse trabalho, nem sempre a menor quantidade de SH no efluente resultou em maior fluxo de permeado e de rejeição de poluentes no tratamento por OI. No caso das amostras pré-tratadas com os agentes coagulantes inorgânicos, as dosagens ótimas que promoveram maior remoção de SH (4.200 mg/L de $FeCl_3$ e 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$), resultaram em menor permeabilidade na membrana de OI, 0,1573 e 0,3224 $L/m^2.h.bar$, respectivamente. Provavelmente, pelo efeito da interação do excesso de Fe^{3+} e de Al^{3+} com a membrana. O que não aconteceu com a amostra pré-tratada com a dosagem ótima do agente Acquapol®.

O aspecto visual do lixiviado bruto e das amostras pré-tratadas com C/F, que foram alimentadas no sistema de permeação, bem como os permeados da OI com a membrana BW30 é apresentado na Figura 49.

Após o tratamento das amostras de lixiviados com a membrana BW30, todos os permeados gerados apresentaram-se sem cor perceptível visualmente, o que é ratificado pelos baixos valores de SH, $abs_{254\ nm}$ e cor.

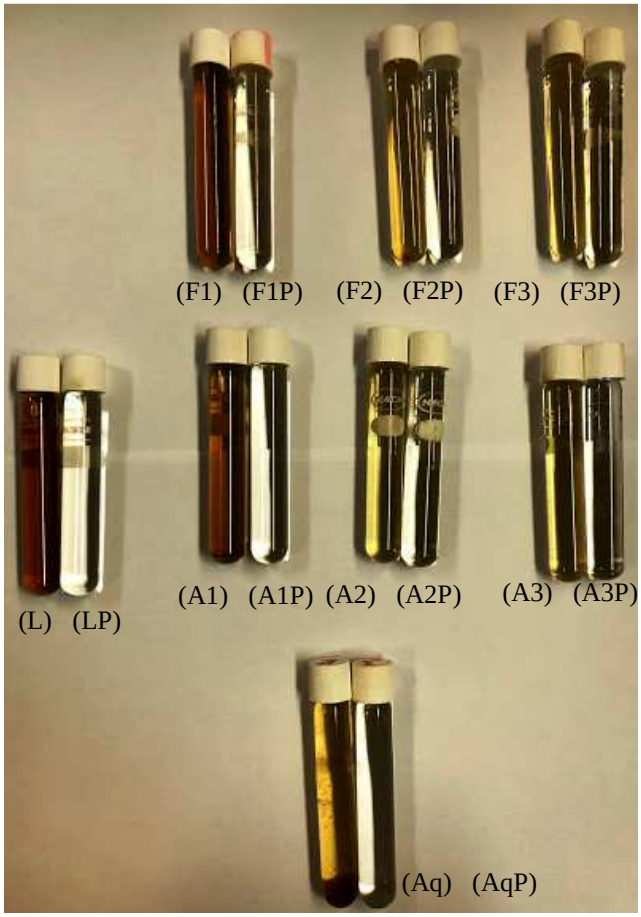


Figura 49: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de OI BW30 a 30 bar.
(L) lixiviado bruto e (LP) Permeado do lixiviado bruto; (F1) efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$ e (F1P) Permeado do efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$; (F2) efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$ e (F2P) Permeado do efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$; ; (F3) efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e (F3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$; (A1) efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A1P) Permeado do efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A2) efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A2P) Permeado do efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A3) efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (Aq) efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol e (AqP) Permeado do efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol.

Na Tabela 29 constam a eficiência de remoção dos poluentes nos efluentes tratados com membrana de OI BW30, bem como a eficiência de remoção considerando o processo de tratamento completo, isto é C/F + OI.

De uma forma geral, a membrana de osmose inversa BW30 gerou permeados com melhor qualidade que as membranas de nanofiltração. A remoção de DQO está acima de 78%, com exceção da amostra tratada com 4.200 mg/L de $FeCl_3$, ainda assim a eficiência de remoção obtida nesse parâmetro pelo tratamento combinado é em torno de 90%.

Tabela 29: Eficiência de Remoção dos parâmetros principais analisados nas amostras de efluentes tratados por OI à 30 bar na membrana BW30.

Amostra de efluente	Dosagem do coagulante (mg/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)		Eficiência de remoção de Cor (%)		Eficiência de remoção de SH (%)		Eficiência de redução de Abs_{254nm}	
		OI	Total*	OI	Total*	OI	Total*	OI	Total*
Lixiviado bruto amostra IV	-	90,8	-	99,0	-	91,7	-	98,5	-
Efluente pós C/F com $FeCl_3$ e pH 6	500	88,5	89,4	99,4	99,4	88,8	92,8	98,0	98,1
	3000	80,3	93,9	99,9	99,9	94,8	97,7	99,3	99,7
	4200	38,2	90,1	94,3	99,4	83,6	96,0	86,2	97,0
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ e pH 6	545	89,8	91,1	98,8	99,4	92,5	94,5	96,2	97,2
	2182	78,7	87,4	96,6	99,3	72,9	89,0	90,2	96,0
	4500	87,2	95,0	98,4	99,8	72,1	92,8	95,0	98,6
Efluente pós C/F c/ Acquapol e pH 5	1500	88,5	94,7	97,4	99,5	93,3	96,6	97,2	98,9

* Eficiência de remoção do tratamento combinado (C/F + OI).

A qualidade do permeado obtido com o lixiviado bruto foi bastante satisfatória, pois a remoção dos parâmetros analisados ficou acima de 90%. Contudo, em termos de fluxo de permeado, a filtração direta do lixiviado é lenta em comparação com as amostras pré-tratadas.

As amostras de lixiviado pré-tratadas apresentaram remoção dos poluentes na membrana BW30 bem maior que na NF, e em termos de remoção total, quase todas as amostras pré-tratadas atingiram valores iguais ou superiores ao permeado do lixiviado bruto. Vale lembrar que em termos de fluxo, as amostras pré-tratadas são mais vantajosas.

A melhor eficiência de remoção de matéria orgânica na membrana BW30 ocorreu com a amostra pré-tratada com a concentração intermediária de $FeCl_3$ (3.000 mg/L), além de apresentar o maior fluxo de permeado em comparação com as outras amostras de lixiviado pré-tratadas ou não. A concentração residual de cloreto dessa amostra após a passagem pela membrana BW30 foi 320 mg/L, o que corresponde a 87,7 % de remoção de cloreto nessa etapa (83,3% de remoção total). Mesmo para esse permeado com maior qualidade, embora a remoção de amônia tenha sido alta (79,7% de remoção apenas no PSM e 83,6% remoção do total), a concentração residual de amônia, 102 mg/L, ainda está acima do estabelecido no CONAMA n° 430, isto é, acima de 20 mg/L (BRASIL, 2011). Cabe informar que a remoção

de amônia através da permeação direta do lixiviado foi bem menos eficiente, restando 608 mg/L de amônia (remoção de 28,0%), muito acima do padrão da legislação.

Da mesma forma que nesse trabalho, o estudo do tratamento de lixiviado bruto de um aterro sanitário da cidade Serinagar localizada na Índia, utilizando OI indicou uma eficiência de remoção de cerca de 90% de matéria orgânica, sendo 99,7% de remoção de DQO, gerando um permeado com potencial para reúso (FATIMA; JEHANGIR; BHAT, 2017).

OZYAKA et al (2015) também avaliaram o tratamento de lixiviado na membrana BW30 e concluíram que a combinação da MF + UF como pré-tratamento e o tratamento via OI são suficientes para enquadrar o lixiviado nas legislações em termos de remoção de DQO e de cloreto (remoção total 98,45 e 95%, respectivamente), para a melhor condição avaliada (ΔP = 30 bar). Além disso, foi observado que o diferencial de pressão aplicada no intervalo de 20 até 35 bar (a cada 5 bar), tem influência bem discreta em termos de diferença de remoção de poluentes.

Após a filtração dos efluentes, novos ensaios para determinar a permeabilidade hidráulica foram realizados sem lavar a membrana e após a lavagem da membrana com água, a fim de estimar tanto a parcela reversível quanto a irreversível da resistência adicionada. Os resultados são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30: Resistências adicionadas durante o processo de osmose inversa na membrana BW30 à 30 bar.

		R_{irrev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)	**R_{rev} (m^{-1})) e Contribuição para R_T (%)**	**R_T* (m^{-1})**
Lixiviado bruto		$0,36.10^{14}$ (07)	$2,16.10^{14}$ (43)	$5,01.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $FeCl_3$ (mg/L)	500	$0,71.10^{14}$ (16)	$1,10.10^{14}$ (26)	$4,34.10^{14}$
	3.000	0	$0,21.10^{14}$ (08)	$2,73.10^{14}$
	4.200	0	$1,03.\ 10^{14}$ (29)	$3,55.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	545	$0,08.10^{14}$ (02)	$1,99.10^{14}$ (43)	$4,59.10^{14}$
	2.182	0	$1,62.10^{14}$ (39)	$4,14.10^{14}$
	4.500	0	$1,32.10^{14}$ (34)	$3,83.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ Acquapol (mg/L)	1.500	0	$1,75.10^{14}$ (41)	$4,27.10^{14}$

* O valor da resistência total (R_T) incluí o valor da resistência intrínseca da membrana obtido experimentalmente ($R_m = 2,51864.10^{14}\ m^{-1}$).

As amostras tratadas com as dosagens intermediárias e "ótimas" dos agentes coagulantes $FeCl_3$ e $Al_{2(}SO_4)_{3,}$ bem como a dosagem ótima de Acquapol® não apresentaram resistência irreversível. As moléculas de poluentes não ficam retidas no interior da matriz polimérica. Isto é, a permeabilidade hidráulica da membrana de OI nova e após a permeação com essas amostras seguida da lavagem da membrana, não mostraram diferença. Dessa forma, não justifica a proposta de limpeza química. E há a vantagem de apenas a retrolavagem do sistema já garantir a recuperação do fluxo do permeado durante a operação.

Cabe ressaltar que as amostras com menos SH presentes, isto é, as amostras pré-tratadas com as condições ótimas dos agentes $FeCl_3$ e $Al_2(SO_4)_3$, e Acquapol®, foram as que não resultaram em *fouling* irreversível significativo.

Os valores das R_{rev} das amostras de lixiviado pré-tratadas com as dosagens "ótimas" de $FeCl_3$ e de $Al_{2(}SO_4)_3$ são bem semelhantes, e ainda assim o fluxo (6,29 e 8,81 $L/m^2.h$ nos 30 minutos iniciais de operação, respectivamente) e a permeabilidade da amostra com $FeCl_3$, foi bem menor (0,1573 e 0,3224 $L/m^2.h.bar$, respectivamente). Elevadas concentrações de Fe^{3+} no efluente podem levar ao problema de bioincrustação (formação do biofilme) e aumentar a obstrução da membrana, por se tratar de fonte de energia para as bactérias redutoras de ferro (TALALAJ; BIEDKA, 2015).

Por fim, cabe enfatizar que os valores das resistências estimadas estão compatíveis com a etapa de determinação do MFI. Para as amostras de lixiviado pré-tratadas com $Al_2(SO_4)_3$, quanto maior a dosagem desse agente, menor o MFI e menor a R_T. Assim, como no caso do $FeCl_3$, a dosagem intermediária desse coagulante foi a que apresentou menos MFI e menor $R_{T.}$

B) A membrana de osmose inversa X201

Tanto a permeabilidade hidráulica quanto a permeabilidade das oito amostras de efluentes listadas no item IV.4 foram medidas na membrana de osmose inversa X201 e a Figura 50 apresenta os valores de fluxo de permeado em relação ao diferencial de pressão aplicado no sistema de membranas bem como os valores de permeabilidade de cada efluente.

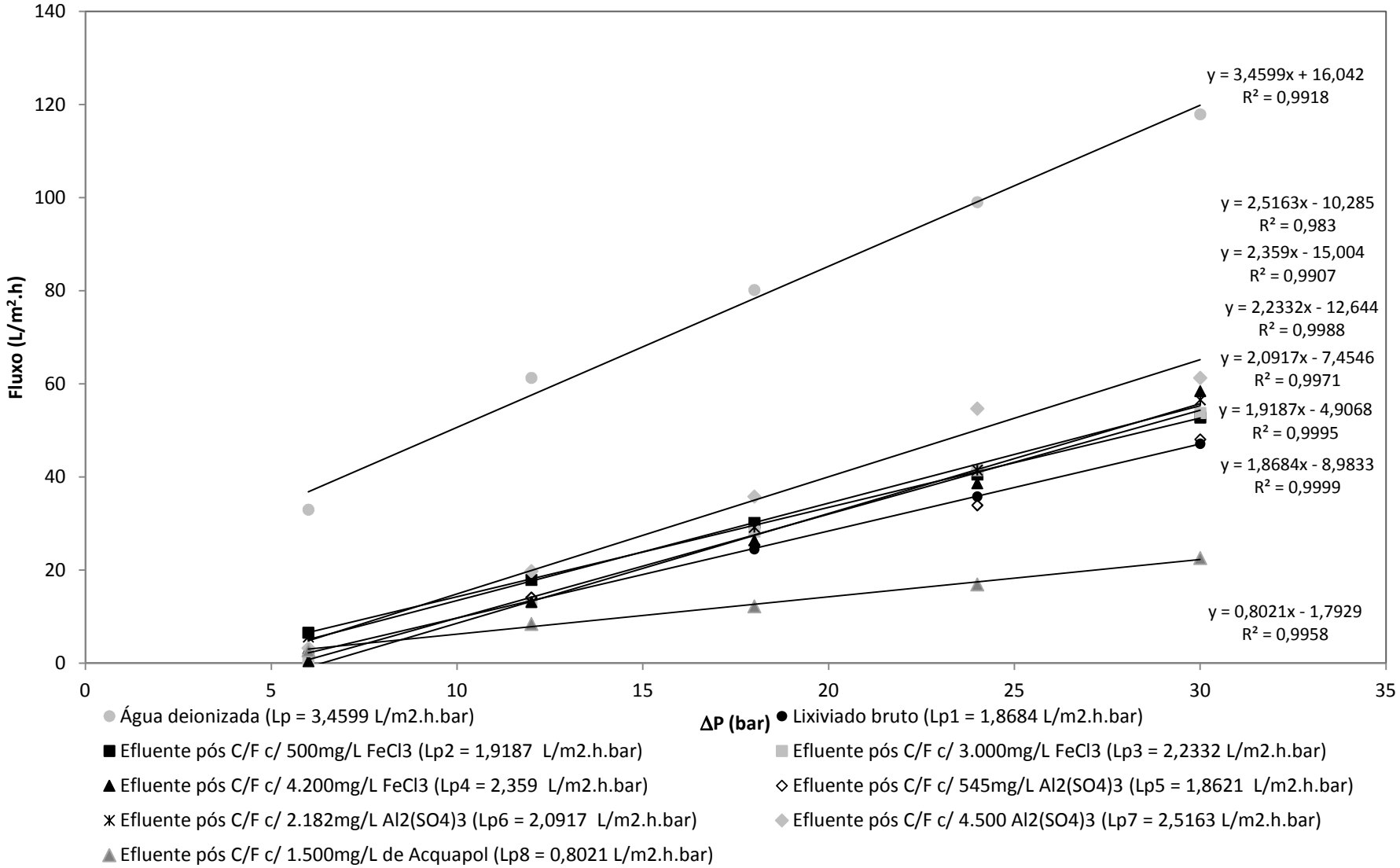


Figura 50: Permeabilidade hidráulica, do lixiviado bruto e dos efluentes pós C/F com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)$ e Acquapol® na membrana de Osmose Inversa X201.

A permeabilidade hidráulica experimental na membrana X201 foi 3,4599 L/m^2.h.bar, valor compatível com o do fabricante (L_P = 3,2838 L/m^2.h.bar). Cabe ressaltar que a membrana X201 apresenta permeabilidade elevada para uma membrana de OI, inclusive acima do valor da permeabilidade da membrana de NF NP030. A resistência intrínseca da membrana foi calculada a partir da permeabilidade hidráulica e da Equação 4, sendo o seu valor 1,16778.10^{14} m^{-1}.

As amostras de lixiviado pré-tratadas com as dosagens ótimas dos coagulantes $FeCl_3$ e $Al_2(SO_4)_3$, apresentaram os melhores valores de permeabilidade na X201. São números bem próximos, respectivamente 2,359 e 2,5163 L/m^2.h.bar, correspondendo a cerca de 70% da permeabilidade hidráulica. Já a amostra pré-tratada com a concentração ótima de Acquapol® apresentou o menor desempenho, o que indica que pode haver interações desse coagulante com o material da matriz polimérica em questão (poliamida-ureia).

Na Figura 51 estão ilustrados os fluxos do permeado normalizados (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a OI na BW30 a 30bar.

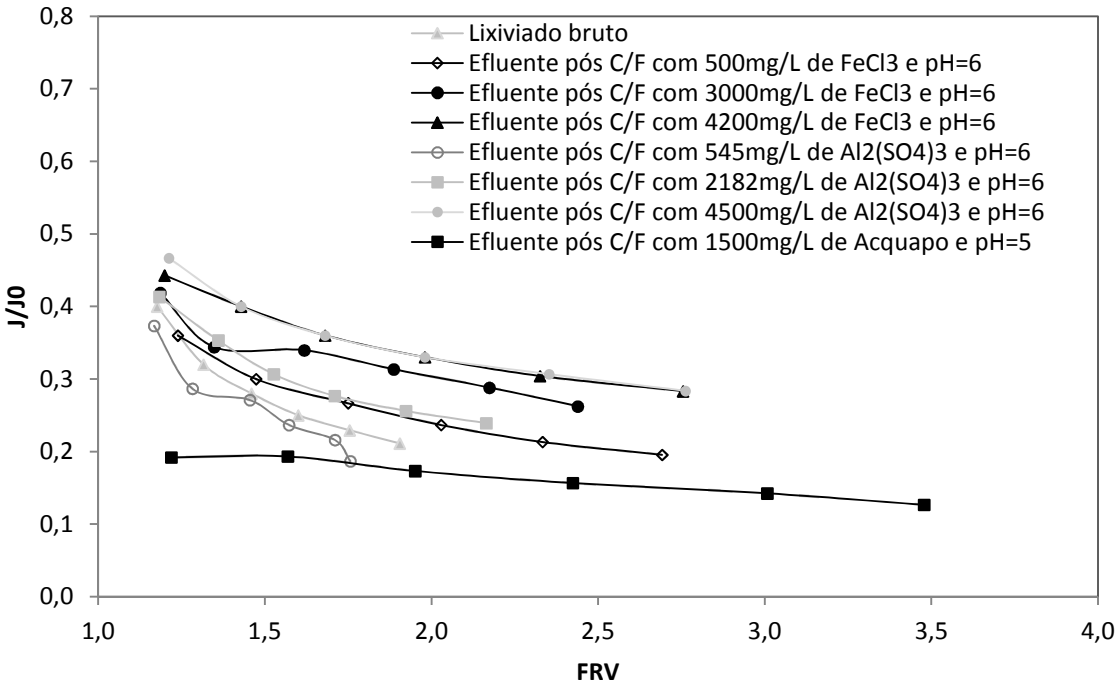


Figura 51: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) durante a OI na X201 com ΔP= 30 bar.

Com exceção da amostra pré-tratada com a concentração ótima de Acquapol®, todos os efluentes avaliados apresentam desempenho de fluxo de permeado semelhante na membrana de OI X201. As amostras pré-tratadas com as dosagens ótimas dos agentes inorgânicos foram as que apresentaram maior fluxo de permeado.

A membrana X201 apresentou fluxo normalizado na primeira hora de filtração entre 32 a 47% (exceto no caso da amostra a concentração ótima de Acquapol®), ao passo que a outra membrana de OI (BW30) apresentou valores bem mais baixos (9 a 25%). O que está compatível com o maior valor de permeabilidade da membrana X201. Percebe-se que o FRV não afeta o fluxo de permeado tanto do lixiviado bruto quanto das amostras pré-tratadas.

O fluxo de permeado em função do tempo durante a OI na X201 com ΔP = 30 bar está registrado na Figura 52.

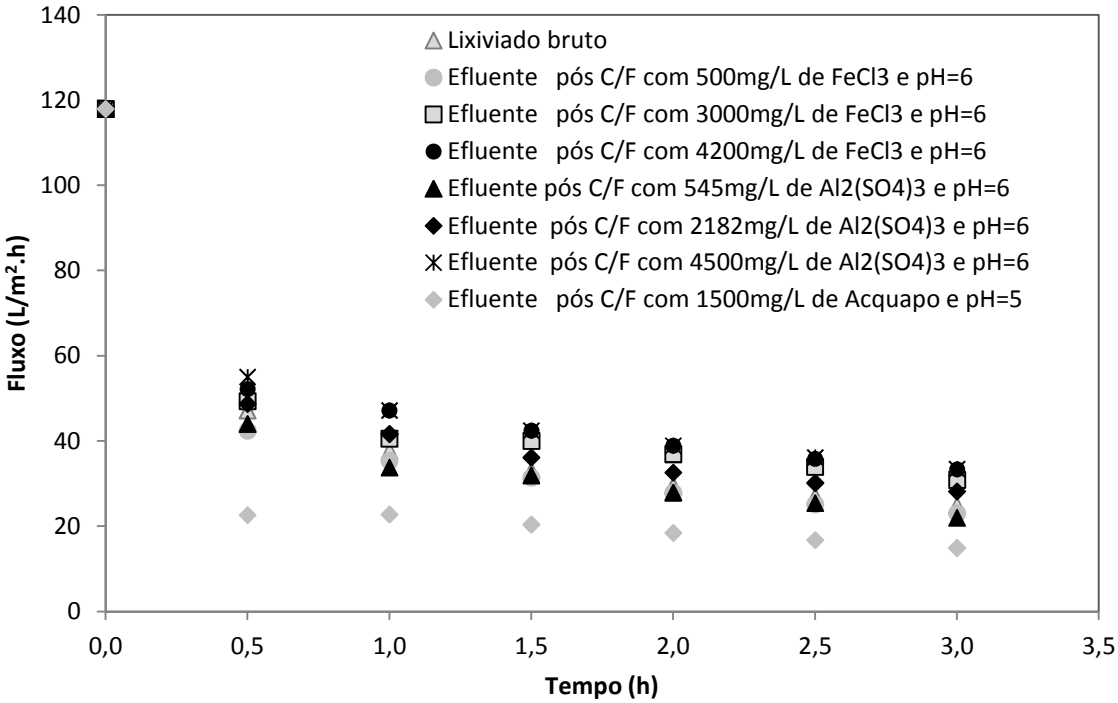


Figura 52: Fluxo de permeado em função do tempo durante a OI na X201 a 30 bar.

Conforme dito na análise do fluxo normalizado, a membrana de OI, X201, apresentou um desempenho bastante satisfatório em termos de fluxo de permeado, bem acima da outra membrana de OI estudada (BW30), cerca de 10 vezes maior, estando acima até que uma das

membranas de nanofiltração, a NP030. Provavelmente, devido à maior hidrofilicidade da matriz polimérica. Além disso, segundo o fabricante, a membrana X201 contém propriedades capazes de minimizar a formação do *fouling*.

O processo de C/F com o $FeCl_3$ e com $Al_2(SO_4)_3$ facilitou a permeação na membrana de OI, o fluxo de permeado do lixiviado bruto (37,74 $L/m^2.h$) aumentou para 47,18 $L/m^2.h$, na primeira hora de filtração, devido ao pré-tratamento com as dosagens ótimas desses agentes coagulantes, isto é, 4.200 de $FeCl_3$ e com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$.

O aspecto visual do lixiviado bruto e das amostras pré-tratadas com C/F, que foram alimentadas no sistema de permeação, bem como os permeados da OI com a membrana X201 é apresentado na Figura 53.

Todas as amostras de lixiviado tratadas na membrana X201 apresentaram-se sem cor perceptível. O que está compatível com os valores de $abs_{254\ nm}$ e da medição de cor medidos pelos espectrofotômetros, que serão apresentados em seguida. Além disso, a ausência de cor é um indicativo da baixa concentração de SH remanescente.

Na Tabela 31 constam a eficiência de remoção dos poluentes nos efluentes de interesse no processo de OI, bem como a eficiência de remoção considerando o processo de tratamento completo, isto é C/F + OI.

Da mesma forma que a BW30, a membrana de OI, X201, gerou permeados bem mais limpos que nos casos de NF. A remoção de DQO está acima de 72%, com exceção da amostra pré-tratada com 4.200 mg/L de $FeCl_3$; ainda assim, a remoção total de DQO foi maior que todos os casos, 94,9%, restando 107 mg/L.

A qualidade do permeado obtido com o lixiviado bruto foi muito satisfatória (acima de 90% de remoção para os quatro parâmetros avaliados), entretanto a filtração direta do lixiviado bruto é um pouco mais lenta em comparação com as amostras pré-tratadas, exceto a pré-tratada com o agente Acquapol® que apresentou fluxo de permeado ainda mais baixo.

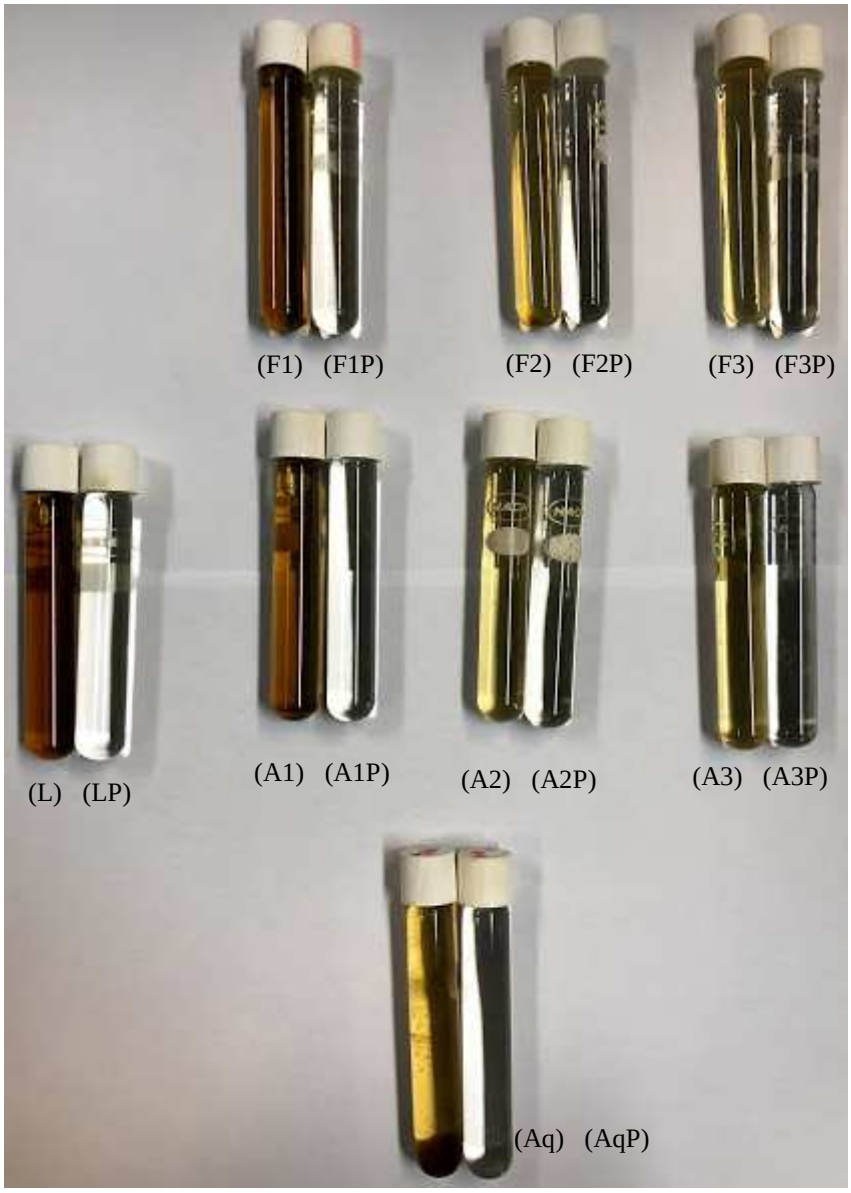


Figura 53: Aspecto visual dos afluentes e efluentes tratados na membrana de OI X201 a 30 bar.
(L) lixiviado bruto e (LP) Permeado do lixiviado bruto; (F1) efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$ e (F1P) Permeado do efluente pós C/F com 500 mg/L de $FeCl_3$; (F2) efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$ e (F2P) Permeado do efluente pós C/F com 3.000 mg/L de $FeCl_3$; ; (F3) efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e (F3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$; (A1) efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A1P) Permeado do efluente pós C/F com 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A2) efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A2P) Permeado do efluente pós C/F com 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (A3) efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e (A3P) Permeado do efluente pós C/F com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; (Aq) efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol e (AqP) Permeado do efluente pós C/F com 1.500 mg/L de Acquapol.

Todas as condições de pré-tratamento avaliadas (concentração baixa, intermediária e ótima de agente coagulante) seguida do tratamento com OI na membrana X201, enquadraram o efluente ao padrão de descarte para DQO ≤ 200 mg/L estabelecido pela DZ-

206.R-6 do Estado do Rio de Janeiro (INEA, 2007). Já o tratamento direto na membrana X201 do lixiviado bruto não foi suficiente para enquadrar o efluente, pois a DQO remanescente foi 264 mg/L.

Tabela 31: Eficiência de Remoção dos parâmetros principais analisados nas amostras de efluentes tratados por OI à 30 bar na membrana X201.

Amostra de efluente	Dosagem do coagulante (mg/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)		Eficiência de remoção de Cor (%)		Eficiência de remoção de SH (%)		Eficiência de redução de Abs_{254nm}	
		OI	Total*	OI	Total*	OI	Total*	OI	Total*
Lixiviado bruto amostra IV	-	90,0	-	99,6	-	98,5	-	99,5	-
Efluente pós C/F com $FeCl_3$ e pH 6	500	87,3	88,1	99,7	99,8	94,0	96,1	99,4	99,4
	3000	72,3	91,5	99,2	99,9	96,8	98,6	99,4	99,7
	4200	68,5	94,9	99,9	99,9	96,4	99,1	99,0	99,8
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ e pH6	545	83,2	85,3	98,6	99,3	91,5	93,8	97,0	97,8
	2182	82,8	89,8	96,8	99,3	92,3	96,9	94,5	97,8
	4500	81,8	92,9	99,3	99,9	95,7	98,9	99,1	99,7
Efluente pós C/F c/ Acquapol e pH5	1500	79,7	90,5	97,7	99,6	96,5	98,2	99,4	99,8

* Eficiência de remoção do tratamento combinado (C/F + OI).

Os permeados da X201 com maior qualidade foram: o pré-tratado com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e pH6 resultando em 107 mg/L de DQO, 13 mg/L de COT, 0,52 mgPt-Co/L de cor, 5 mg/L de SH, 0,0405 de $abs_{254\ nm}$, 300 mg/L de Cl^-, 103 mg/L de alcalinidade, e 95 mg/L de nitrogênio amoniacal; e o pré-tratado com 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ e pH6 resultando em 118 mg/L de DQO, 11 mg/L de COT, 2,50 mgPt-Co/L de cor, 6 mg/L de SH, 0,0467 de $abs_{254\ nm}$, 70 mg/L de Cl^-, 76 mg/L de alcalinidade e 60 mg/L de N_{NH3}.

É notório a alta remoção de poluentes com a combinação de tratamento, mas quanto ao parâmetro nitrogênio amoniacal, a remoção não foi suficiente para enquadrá-los ao padrão de descarte de 20 mg/L estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011.

Após a filtração dos efluentes, novos ensaios para determinar a permeabilidade hidráulica foram realizado sem lavar a membrana e após a lavagem da membrana com água, a fim de estimar tanto a parcela reversível quanto a irreversível da resistência adicionada. Os resultados são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32: Resistências adicionadas durante o processo de osmose inversa na membrana X201 à 30 bar.

		R_{irrev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)	R_{rev} (m^{-1}) e Contribuição para R_T (%)	R_T* (m^{-1})
Lixiviado bruto		$0,37.10^{14}$ (07)	$3,81.10^{14}$ (71)	$5,35.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $FeCl_3$ (mg/L)	500	$0,02.10^{14}$ (01)	$1,57.10^{14}$ (57)	$2,76.10^{14}$
	3.000	$0,45.10^{14}$ (23)	$0,33.10^{14}$ (17)	$1,95.10^{14}$
	4.200	$0,14.10^{14}$ (07)	$0,83.10^{14}$ (39)	$2,14.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ $Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	545	$0,81.10^{14}$ (30)	$0,73.10^{14}$ (27)	$2,70.10^{14}$
	2.182	$0,71.10^{14}$ (28)	$0,63.10^{14}$ (25)	$2,50.10^{14}$
	4.500	$0,13.10^{14}$ (05)	$1,14.10^{14}$ (47)	$2,44.10^{14}$
Efluente pós C/F c/ Acquapol (mg/L)	1.500	$0,69.10^{14}$ (26)	$0,77.10^{14}$ (29)	$2,62.10^{14}$

* O valor da resistência total (R_T) incluí o valor da resistência intrínseca da membrana obtido experimentalmente ($R_m = 1,16778.10^{14}\ m^{-1}$).

A ordem decrescente de valor de R_T na membrana X201 é lixiviado bruto > Efluente pós C/F c/ 545 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 500 mg/L de $FeCl_3$ > Efluente pós C/F c/ 1.500 mg/L de Acquapol® > Efluente pós C/F c/ 2.182 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 4.500 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ > Efluente pós C/F c/ 4.200 mg/L de $FeCl_3$ > Efluente pós C/F c/ 3.000 mg/L de $FeCl_3$. O mesmo foi observado na determinação do parâmetro MFI.

As resistências adicionadas a membrana X201, no tratamento do lixiviado bruto ou pré-tratado, são menores em comparação com as resistências das demais membranas avaliadas nesse trabalho. Essa constatação vai de encontro com a informação do fabricante, que informa se tratar de membrana *anti-fouling*.

IV.5 AVALIAÇÃO DAS ROTAS DE TRATAMENTO

Neste estudo, para o tratamento do lixiviado oriundo do Aterro Sanitário de Gericinó (RJ), foram avaliados quarenta rotas de tratamento, entre combinações de dosagem e tipo de agentes coagulantes distintos, e membranas de NF e de OI. Um resumo dessas rotas, inclusive contendo as informações de remoção da DQO, cor, SH e abs254 nm, está representado na Figura 54.

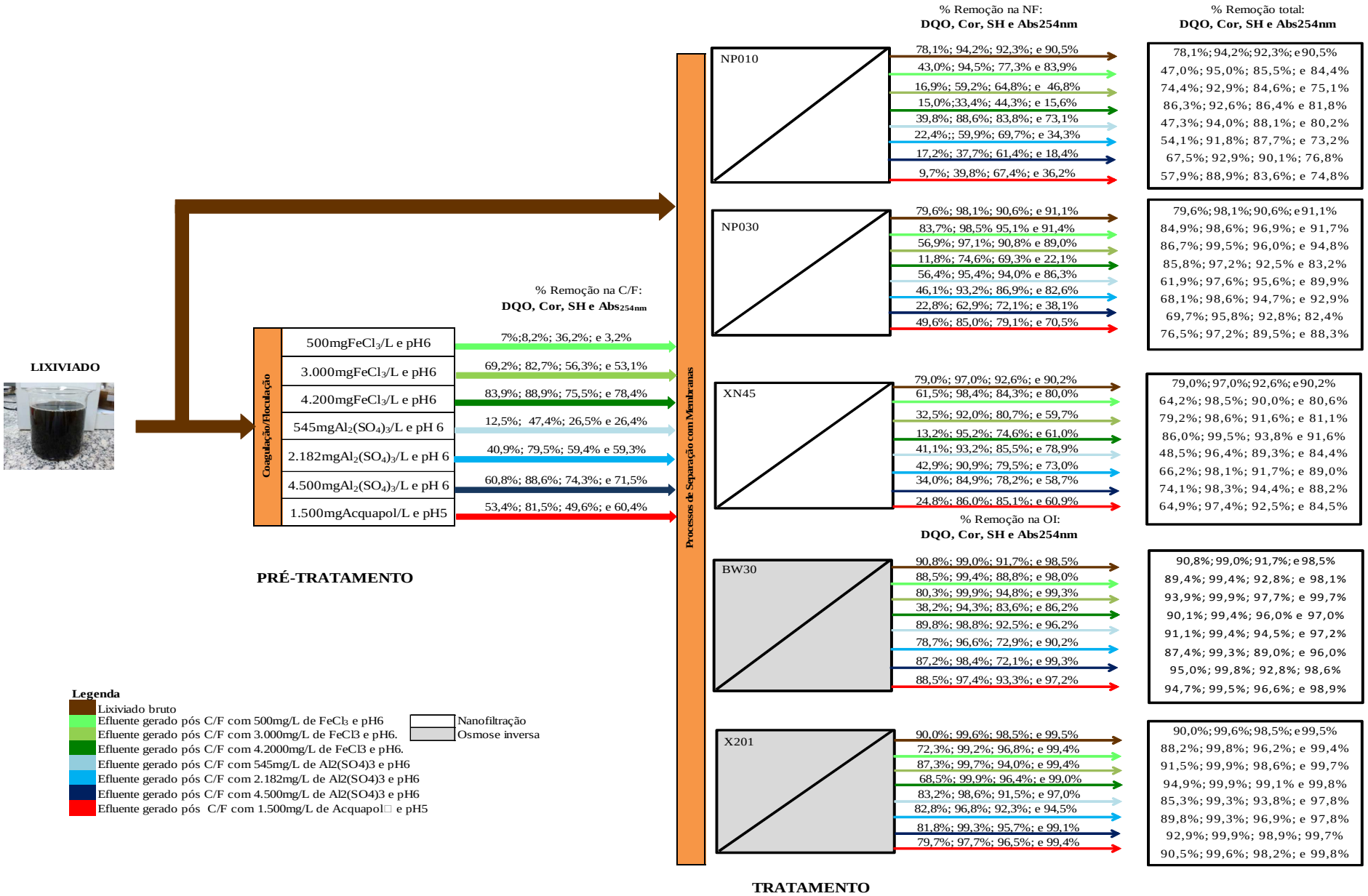


Figura 54: Esquemático das rotas de tratamento completo para o lixiviado de Gericinó avaliadas.

De modo geral, considerando a elevada concentração de matéria orgânica e compostos recalcitrantes presentes no lixiviado estabilizado de Gericinó, além da elevada concentração de nitrogênio amoniacal, todas as rotas apresentaram elevadas eficiências de remoção dos poluentes, embora a maioria não proporcione efluente final compatível com as exigências brasileiras.

Dentre as membranas de NF, a maior permeabilidade da XN45 está relacionada com a hidrofilicidade mais alta devido à presença de grupos amina inerentes de sua camada seletiva (piperazina), capazes de interagir com a água por ligação de hidrogênio (NICOLINI, 2017).

Já as membranas NP010 e NP030 (poliéster sulfona) apresentam uma hidrofilicidade menor dado a presença de grupos ácidos sulfônicos. Apesar dos grupos sulfônicos terem a capacidade de interagir com a água, tornando as membranas um pouco hidrofílicas, MANTTARI et al., (2006) sugerem que estes estão mais presentes no interior dos poros, e escassos na parte externa superior da membrana, o que dá um caráter hidrofóbico à membrana, assim como observado por NICOLINI (2017).

Ambas as membranas de OI avaliadas nesse trabalho, BW30 e X201, geraram permeados bem mais limpos que os casos de NF. Além disso, em termos de fluxo de permeado a membrana X201 apresentou desempenho bem acima do observado na membrana BW30, inclusive maior até que o da membrana de NF NP030.

A BW30 gera permeados com maior qualidade (remoção de DQO acima de 78%, com exceção da amostra pós 4.200 mg/L de $FeCl_3$), mas com baixos valores de fluxo de permeado. Nos primeiros 30 min de filtração, o fluxo do permeado da amostra pré-tratada com a menor dosagem de $FeCl_3$ é cerca de 23% do fluxo da água deionizada e na primeira hora de filtração já diminui para 18%. Ao passo que essa mesma amostra na NP030, mantém o percentual de 42% na primeira hora de filtração. Com apenas 1,5 h de filtração, essa amostra na membrana BW30 já reduz quase metade do fluxo inicial, sendo que FRV é de 1,15.

Como a membrana X201 apresentou os melhores resultados em relação a remoção de poluentes, além de apresentar valor de fluxo de permeado alto, foi a membrana escolhida como etapa de tratamento para o lixiviado. A combinação de tratamento C/F e OI (na membrana X201), tanto com a dosagem ótima do coagulante $FeCl_3$, quanto com a de $Al_2(SO_4)_3$, geraram efluentes com qualidade similar. A caracterização completa desses dois efluentes é apresentada na Tabela 33.

Tabela 33: Caracterização dos efluentes obtidos com maior eficiência de remoção de poluente após a combinação de tratamento do lixiviado (C/F e OI).

Efluente	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	Abs 254 nm	Cor (mgPt-Co/L)	Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	N_{NH3} (mg/L)	Cloreto (mg/L)	SH (mg/L)
Lixiviado bruto (amostra I)	2.113	413	19,27	5.106	3.900	623	1.917	572
C/F com 4.200 $mgFeCl_3/L$ e pH 6 + OI (X201)[1]	107	13	0,0405	0,52	103	95	300	5
Lixiviado bruto (amostra II)	1.657	505	18,62	3.320	3.377	816	1.675	544
C/F com 4.500 $mgAl_2(SO_4)_3/L$ e pH 6 + OI (X201)[2]	118	11	0,0467	2,50	76	60	70	6

[1]A combinação de tratamento foi feita na amostra I de lixiviado bruto; [2]A combinação de tratamento foi feita na amostra II de lixiviado bruto.

Apesar da elevada remoção de poluentes obtida, nenhuma dessas combinações de tratamento citadas na Tabela 33 foram suficientes para enquadrar o lixiviado ao padrão de descarte de nitrogênio amoniacal (20 mg/L), estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011. Dessa forma, escolheu-se um dentre os dois melhores efluentes gerados até então, para ser novamente filtrado na membrana de OI X201 a 30 bar (duplo passo) e assim, enquadrá-lo na legislação.

O efluente escolhido para o segundo passo na membrana X201 foi o gerado após a C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ (pH 6) e o primeiro passo de osmose inversa na mesma membrana. O critério para essa escolha foi baseado nos ensaios com MFI desse estudo, que indicaram que o agente $FeCl_3$ proporciona menor formação do *fouling*.

Para o efluente supracitado, o fluxo do permeado normalizados (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) e fluxo de permeado em função do tempo no segundo passo de osmose inversa na membrana X201 com ΔP = 30 bar estão registrados nas Figura 55 e Figura 56.

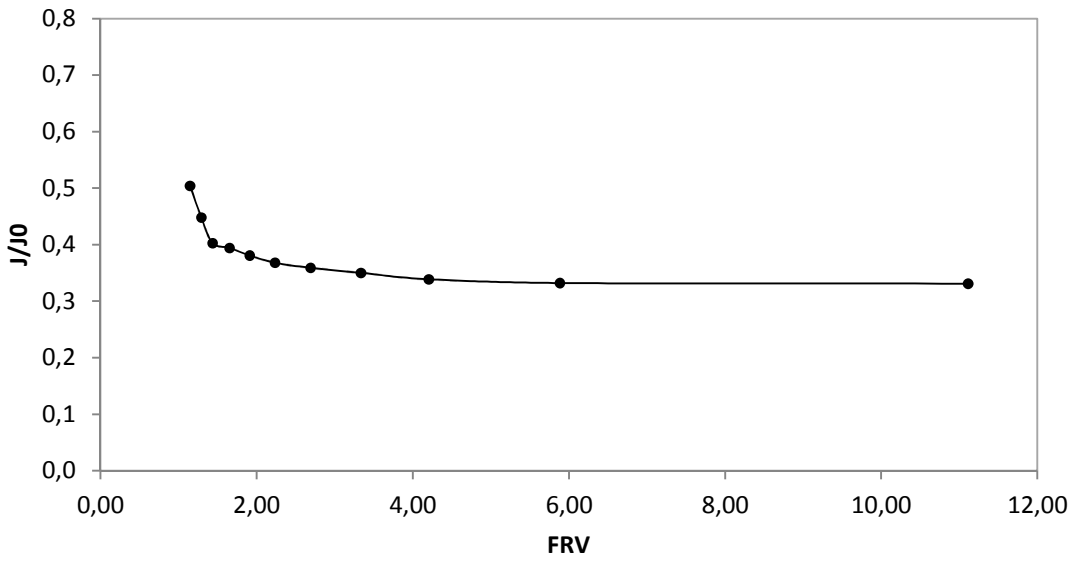


Figura 55: Fluxo do permeado normalizado (J/J_0) em função do fator de redução de volume (FRV) no segundo passo de osmose inversa na X201 a 30 bar do efluente pós combinação da C/F (4.200 mg/L de FeCl3 e pH 6) e da osmose inversa na X201.

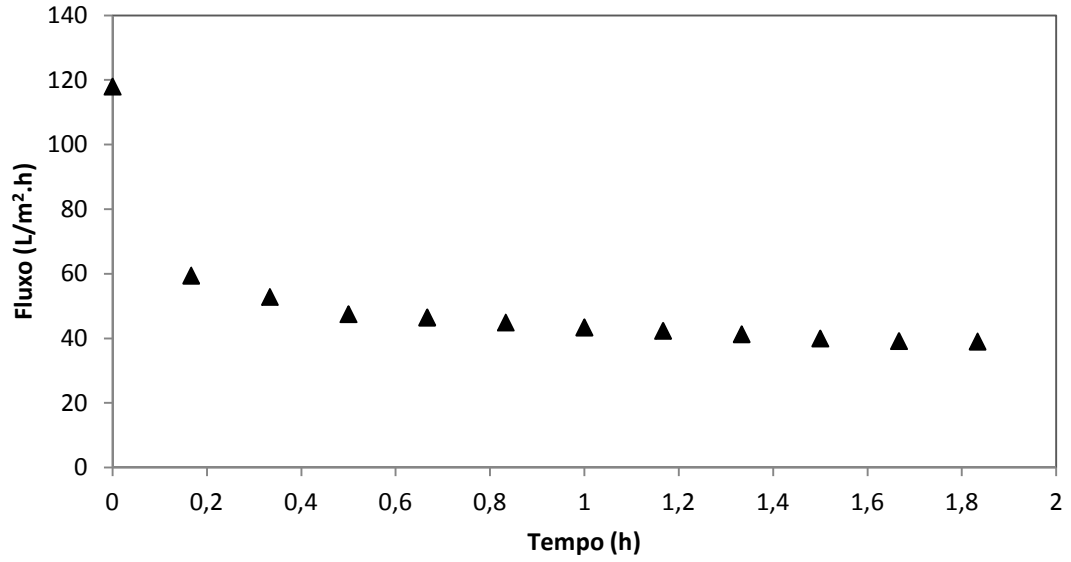


Figura 56: Fluxo de permeado em função do tempo no segundo passo de osmose inversa na X201 a 30 bar do efluente pós combinação da C/F (4.200 mg/L de FeCl3 e pH 6) e da osmose inversa na X201.

O fluxo do permeado no segundo passo de OI na membrana X201 apresentou valores e comportamento bem próximos ao fluxo no primeiro passo para o lixiviado pré-tratado com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ (pH 6) (ver Figura 52). O FRV não influenciou no fluxo.

A permeabilidade do efluente supracitado no segundo passo da membrana X201 foi 2,4734 $L/m^2.h.bar$, similar a permeabilidade obtida no primeiro passo de OI (2,3590 L/m2.h.bar). A resistência reversível estimada experimentalmente foi $0{,}08.10^{14}$ m^{-1}, isto é, cerca de 10 vezes menor que a R_{rev} do primeiro passo de membranas. Quanto a R_{irrev}, a permeação no segundo passo não apresentou valor detectável pelo método experimental desse trabalho.

A Tabela 34 apresenta a caracterização do efluente final após a rota de tratamento proposta nesse trabalho, isto é, a C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ (pH 6) e a osmose inversa na membrana X201 com duplo passo.

Tabela 34: Caracterização do efluente final da rota de tratamento proposta nesse trabalho.

Efluente	**DQO (mg/L)**	**COT (mg/L)**	**Abs $_{254nm}$**	**Cor (mgPt-Co/L)**	**Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)**	**N_{NH3} (mg/L)**	**Cloreto (mg/L)**	**SH (mg/L)**	**CE50 (%)**
Lixiviado (amostra I)	2.113	413	19,27	5.106	3.900	623	1.917	572	24,77
Permeado pós C/F* c/4.200 $mgFeCl_3/L$ e duplo passo por OI (X201)	95	8	0,0004	0,001	65	19	89	3	>100**
Eficiência de Remoção (%)	95,5%	98,1%	99,9%	99,9%	98,3%	97,0%	95,4%	99,9%	-

* O pré-tratamento via coagulação/floculação foi feito com pH 6. ** Não tóxico para a *Vibrio fischeri.*

O efluente final apresentou remoção de eficiência global de todos os parâmetros analisados ficou acima dos 95%. Quanto à ecotoxicidade do efluente final, a CE50 é maior que 100 o que equivale a UT igual a 1, isto é, o efluente tratado não apresenta toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*.

IV.6 PROPOSTA DE ROTA DE TRATAMENTO

A Figura 57 contém o esquemático da rota de tratamento considerada como a melhor para o lixiviado do aterro de Gericinó, com as respectivas eficiências de remoção dos parâmetros de poluição, além das concentrações desses parâmetros no lixiviado bruto e nos efluentes gerados.

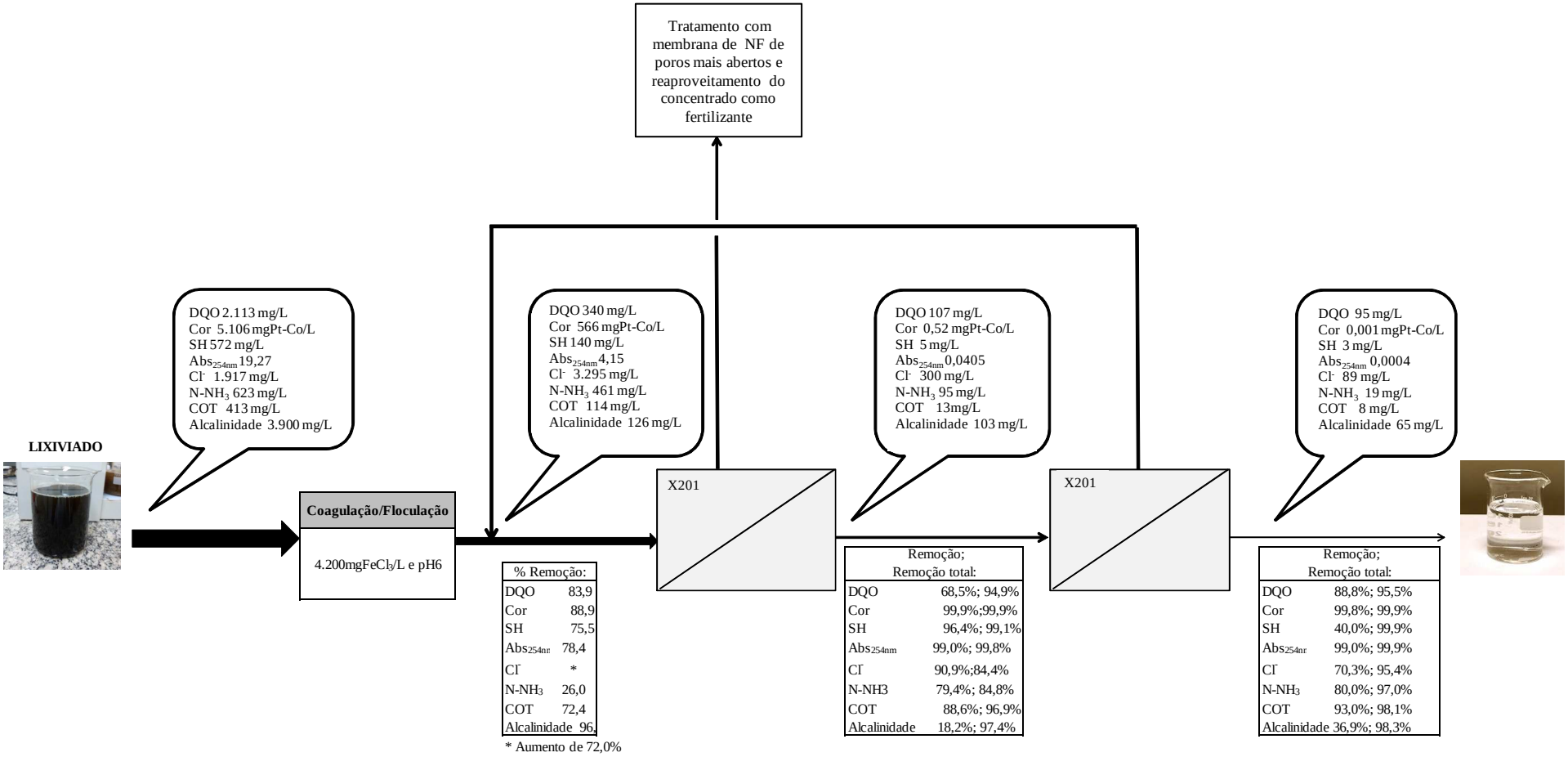


Figura 57: Esquemático da proposta de tratamento lixiviado de Gericinó

Conforme dito anteriormente, o primeiro passo do lixiviado pré-tratado na membrana X201 foi suficiente para enquadrá-lo nas legislações brasileiras, com exceção da concentração de nitrogênio amoniacal. Entretanto, o segundo passo pela membrana X201 alcançou esse objetivo, restando 19 mg/L de N_{NH3} no efluente final, 97,0% de remoção total (ver Tabela 34).

Como na aplicação de OI para tratar lixiviado de aterro ocorre geração de concentrado, é importante indicar qual seria o destino desse efluente. Nesse trabalho sugere-se o processamento do concentrado baseado no trabalho de YE et al. (2019), em que é proposto o tratamento com membrana de NF com poros mais abertos para reaproveitar o novo concentrado como fertilizante.

Dessa forma, nesse trabalho o concentrado da osmose inversa foi caracterizado com o objetivo de verificar se este apresenta as condições necessárias para seguir o processo sugerido por YE et al. (2019) e assim apresentar uma destinação sustentável. De acordo com YE et al. (2019), o concentrado deve ser rico em SH, pois trata-se de importante componente para fertilizantes orgânicos aplicado no crescimento de plantas. No entanto, o concentrado de lixiviado de membranas de OI, não pode ser utilizado diretamente como fertilizante orgânico devido à elevada salinidade.

A Tabela 35 apresenta a caracterização do concentrado gerado no primeiro passo na membrana X201 (OI), a partir do lixiviado pré-tratado via C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e pH 6.

Tabela 35: Caracterização do concentrado gerado no primeiro passo na membrana X201 (OI) a partir do lixiviado pré-tratado via C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e pH 6 .

Efluente	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	Abs 254 nm	Cor (mgPt-Co/L)	Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	N_{NH3} (mg/L)	Cloreto (mg/L)	SH (mg/L)
Lixiviado (amostra I)	2.113	413	19,27	5.106	3.900	623	1.917	572
Concentrado pós C/F[1] c/ 4.200 mg$FeCl_3$/L e OI (X201)[2]	3.245	793	20,41	5.425	2.511	919	4.992	5.148

[1] O pré-tratamento via coagulação/floculação foi feito com pH 6; [2] FRV=2,75.

Conforme previsto, todos os parâmetros do efluente concentrado aumentaram. A única exceção foi a alcalinidade, o que pode ser explicado pelo ajuste de pH feito na etapa de pré-tratamento.

No trabalho de YE et al. (2019), o concentrado de lixiviado apresentava 1.735 mg/L de substâncias húmicas e após o tratamento para gerar fertilizantes passou a ter 15.287 mg/L. O concentrado do lixiviado desse trabalho está com uma concentração bem maior de SH, 5.148 mg/L, portanto poderia ser utilizado no mesmo processo.

Utilizando a Equação 27 é possível simular a concentração de SH que ocorrerá após o tratamento do concentrado do lixiviado com membrana de NF com poros mais abertos (YE et al., 2019).

$$C_{concentrado\ (final)} = C_{concentrado\ (alimentação)} * FRV^{Ꝛ} \quad (27)$$

Em que, $C_{concentrado\ (final)}$ é a concentração de SH no efluente concentrado obtido após a nanofiltração com a membrana de poros mais abertos; $C_{concentrado\ (alimentação)}$ é a concentração de SH no concentrado obtido ao final do tratamento do lixiviado; FRV é o fator de redução do volume; e Ꝛ é o coeficiente de rejeição (ver Equação 18 e 25, respectivamente).

Considerando o FRV igual a 2,75 e Ꝛ para SH de 99,1%, ambos obtidos experimentalmente, a simulação com a Equação 27 para o concentrado de lixiviado obtido com a rota proposta nesse trabalho iria de 5.148 para cerca de 14.032 mg/L de substâncias húmicas, e portanto, poderia seguir o tratamento sustentável para servir como fertilizantes de plantas.

IV.7 LIMPEZA HIDRÁULICA E QUÍMICA DA MEMBRANA

A fim de recuperar o fluxo de permeado na membrana foram realizados procedimentos de lavagem hidráulica e limpeza química conforme descrito no tópico III.4.

Assim, após a lavagem hidráulica da membrana X201 com água por 5 minutos, o fluxo do permeado foi novamente medido a 30 bar para o lixiviado bruto e para a amostra pré-tratada via C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ e pH6, que foi considerada como melhor tratamento. Em seguida, realizou-se a etapa de limpeza química (solução ácida por 24 h e

solução alcalina por 30min), para então repetir a filtração dessas mesmas amostras na membrana X201. Os resultados da recuperação do fluxo de permeado estão na Figura 58.

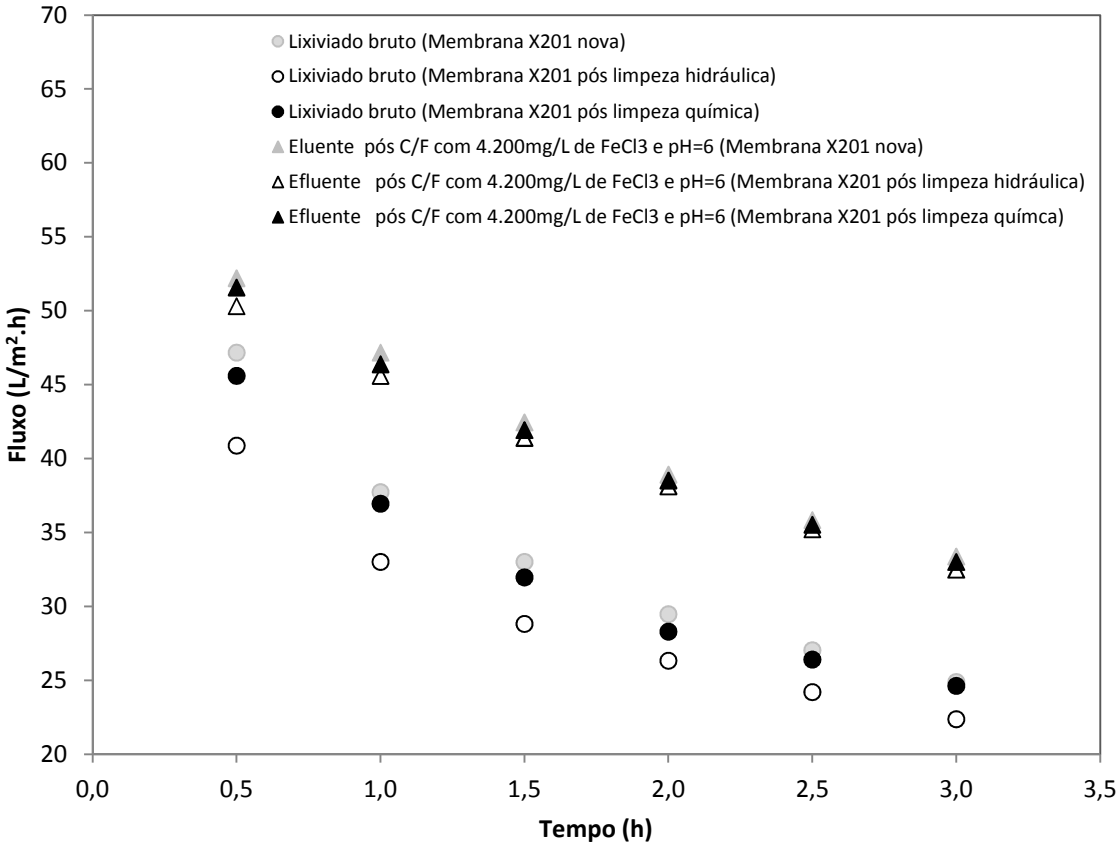


Figura 58: Recuperação do fluxo de permeado em função do tempo durante a OI na X201 a 30 bar.
Nota: Limpeza química usada - solução de ácido cítrico (1 g/L) por 24 horas seguida de solução 2% (v/v) do detergente DIVOS 119 CL por 30 minutos.

A recuperação do fluxo de permeado após a limpeza hidráulica ficou em torno de 88% para o lixiviado bruto e 96% para o efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$. Dessa forma, a limpeza hidráulica por si só, já é suficiente para remover quase todo o *fouling*, isso ocorre porque a parcela irreversível é pequena, conforme observado na etapa de determinação das resistências adicionadas durante o processo de filtração (ver Tabela 32). O que diminui a necessidade de paradas para limpeza química, que são mais demoradas, e consequentemente otimiza o tempo de operação do sistema. A limpeza química proposta removeu praticamente todo o *fouling* irreversível, conseguindo recuperação do fluxo de cerca de 97% para o lixiviado bruto e em torno de 98% para o efluente pós C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$.

V. ESTIMATIVA PRELIMINAR DE CUSTOS

Neste capítulo pretendeu-se mostrar uma estimativa preliminar dos custos de investimentos e operacionais de uma unidade de tratamento de lixiviado de aterro sanitário baseada na rota e condições operacionais proposta nesse trabalho (Figura 59). Assim, foram avaliados os custos de aquisição de equipamentos, periféricos (tubulações, válvulas, estruturas, controle e instrumentação), construção e montagem, bem como os custos operacionais tais como gastos com reagentes para ajuste de pH e para o pré-tratamento via coagulação/floculação, o consumo de energia, produtos químicos para a limpeza das membranas, a manutenção das unidades, e a troca de módulos de membrana.

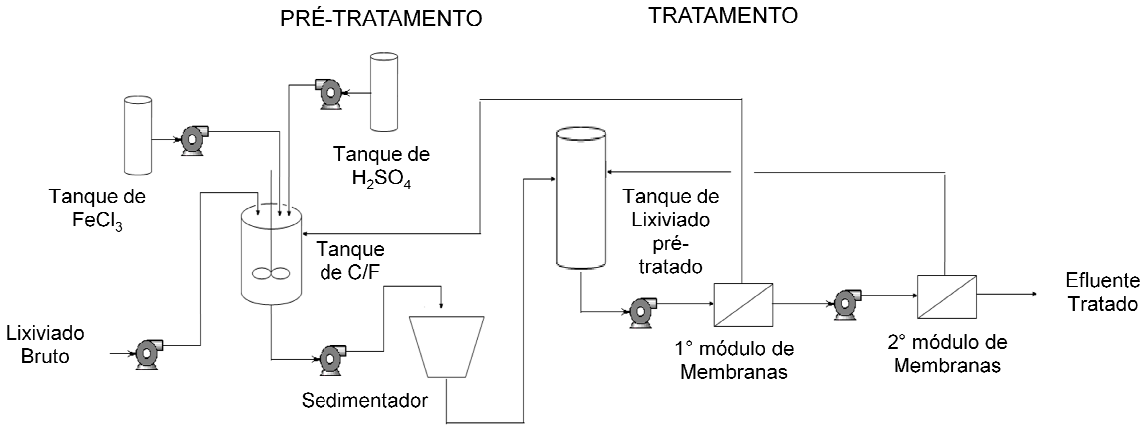


Figura 59: Esquemático da rota de tratamento de lixiviado considerada para estimar os custos.

Diferentemente do fluxograma proposto na Figura 57, no esquemático mostrado na Figura 59, o concentrado do primeiro módulo de membranas de osmose inversa retorna para o pré-tratamento, uma vez que não é possível estimar os custos do tratamento do concentrado sugerido nesse trabalho, já que não foram realizados os experimentos que permitiriam a extrapolação.

Nos estudos de viabilidade de plantas de tratamento de efluente é necessário calcular o valor do investimento fixo ou CAPEX (*capital expenditures*), isto é, quanto será gasto na implementação do projeto e o valor dos custos operacionais ou OPEX (*operating expenditures*), ou seja, quanto será gasto na manutenção e na operação do projeto. A soma

desses elementos é o custo total (CT), que pode ser normalizado por unidade de volume de lixiviado tratado.

A partir de custos de módulos de equipamentos como referência de um determinado ano base, é possível fazer a correção dos custos estimados para um outro ano desejado através da multiplicação dos custos por índices, dentre os mais utilizados na literatura especializada, está o *Chemical Engineering Plants Cost Index* - CEPCI (TURTON et al., 2009). De posse dos valores do índice selecionado no ano do custo de referência, e no ano da data em que se está projetando, a correção por índices pode ser feita mediante a Equação 28 apresentada abaixo.

$$Custo_{ano\ B} = Custo_{ano\ A} * \left(\frac{Índice_{ano\ B}}{Índice_{ano\ A}}\right) \qquad (28)$$

V.1 CAPEX

O valor do investimento fixo do processo de pré-tratamento com o agente coagulante $FeCl_3$ foi estimado a partir dos custos dos equipamentos dimensionados por SILVA, REIS e AFONSO (2011), através da técnica dos módulos de equipamentos com atualização pelo CEPCI, de modo a representar dados atualizados para junho de 2019. O fator de correção para a atualização de custos de capital foi 1,104 (CHEMICAL ENGINEERING ONLINE, 2019).

Os autores supracitados estimaram os custos de tanques com agitação (que podem ser aplicados na etapa de coagulação/floculação desse trabalho), sedimentadores, bombas, tanque para armazenamento de solução ácida, tanque para armazenamento do efluente pré-tratado e custos de instalação de periféricos, construção civil e montagem. Esses equipamentos foram dimensionados considerando uma vazão de alimentação de lixiviado de 1.000 m^3/dia. Assim como neste trabalho foram estimados os custos para um grande porte, embora o aterro controlado de Gericinó tenha vazões menores (cerca de 500 m^3/dia).

A disposição final do lodo gerado no pré-tratamento será o próprio aterro, entretanto se faz necessário um processo de desaguamento do lodo para não desestabilizar a massa de RSU (BARALDI, 2013).

A Tabela 36 apresenta o investimento fixo adaptado para o pré-tratamento proposto nesse trabalho com a correção para junho de 2019 a partir do estudo feito por SILVA, REIS e AFONSO (2011. O valor de investimento para o pré-tratamento com $FeCl_3$ foi estimado em R$ 1.530.636,56.

Tabela 36: Estimativa do investimento fixo (CAPEX) para o pré-tratamento via coagulação/floculação.

Estimativa de custos no pré-tratamento*			
Equipamentos	Quantidade	Valor total	
Bomba de alimentação de lixiviado	2	R$	7.000
Tanque com sistema de agitação	3	R$	90.000
Tanque para solução de $FeCl_3$	2	R$	100.000
Bomba dosadora dea solução de $FeCl_3$	1	R$	5.500
Tanque para o ácido sulfúrico	2	R$	76.000
Bomba dosadora de ácido sulfúrico	1	R$	5.500
Bomba de retirada do tanque com agitação	1	R$	20.000
Sedimentador	3	R$	90.000
Tanque para o lixiviado pré-tratado	2	R$	60.000
Bomba de retirada do tanque de lixiviado pré-tratado	1	R$	20.000
Total		**R$**	**474.000**
Periféricos			
Tubulações, válvulas, controle e instrumentação		**R$**	**189.600**
Construção e montagem			
Custo de construção e montagem		**R$**	**402.900**
CAPEX direto		R$	1.066.500
CAPEX indireto		R$	319.950
CAPEX		**R$**	**1.386.450**
CAPEX corrigido para 2019		**R$**	**1.530.637**

*Adaptado de SILVA, REIS e AFONSO (2011).

Para a estimativa do investimento fixo do tratamento com membranas, algumas considerações foram adotadas nesse estudo e serão apresentadas em sequência.

A vazão de alimentação do tratamento por osmose inversa utilizada nos cálculos de custo de investimento seria função da quantificação do volume de lodo gerado no pré-tratamento em concentração ideal de $FeCl_3$ (4,2 g/L) determinado na Tabela 18. Assim, considera-se que durante o pré-tratamento seriam obtidos 76% de sobrenadante.

A planta do processo de separação por membrana operaria com FRV = 2,75, o que significa que o sobrenadante do pré-tratamento seria filtrado até uma recuperação de 63,7%.

O valor médio do fluxo experimental para o efluente pré-tratado com a dosagem ótima de $FeCl_3$ foi 30 L/m^2.h, nesse trabalho. Contudo, como o escoamamento *dead end* gera fluxos menores e na planta o escoamento seria *cross-flow*, adotou-se fluxo igual a 50 L/m^2.h para os cálculos dos custos, de acordo com o informado pelo fabricante da membrana X201.

A estação de tratamento de lixiviado operaria 365 dias por ano com exceção das paradas como o tempo para a manutenção de rotina (t_{mr}), 10 minutos por dia; o tempo para realização de testes de integridade das membranas (t_{ti}), 20 minutos por dia; e o tempo para realização de limpeza química das membranas (t_{lq}), 50 limpezas de 6 horas por ano, ou seja, 300 h/ano (GUERRA; PELLEGRINO, 2012). Dessa forma, o tempo operacional da planta de tratamento seria 8.277,5 horas/ano.

Para definir a vazão de projeto de alimentação do PSM (32.555,2 L/h), considerou-se a vazão de alimentação de lixiviado bruto no pré-tratamento é 41.666,7 L/h (1.000 m^3/dia); além da vazão de solução de $FeCl_3$ (38,4% m/V), 329,20 L/h, dada a dosagem ideal de coagulante observada experimentalmente (4,2 g/L); e ainda a vazão de ácido sulfúrico concentrado, 839,92 L/h, considerando a necessidade do ajuste de pH feita com cerca de 10 mL de ácido sulfúrico para cada 2 L de lixiviado bruto. Ademais, conforme informado acima, considerou-se que durante o pré-tratamento com $FeCl_3$, seriam obtidos 76% de sobrenadante, que seguiria para o tratamento por osmose inversa.

O custo do metro quadrado da membrana de poliamida-ureia de osmose inversa modelo 8040-X201-TSA (TRIPEP®, EUA) considerado para os cálculos foi de R$ 83,97. Esse valor foi fornecido em orçamento realizado pela própria empresa (em setembro de 2019). A taxa de câmbio considerada na conversão de valores de US$ para R$ foi de R$ 4,09/US$ (BCB, 2019) e as taxas devido à importação dos módulos de membrana conforme a Receita Federal foram somadas no valor de custo de aquisição Federal (IOF de 6,38% e imposto de importação de 60%).

Os módulos de membrana polimérica modelo 8040-X201-TSA utilizados teriam 1,016 m de comprimento, 0,2007 m de diâmetro e 33,9 m^2 de área útil de acordo com a empresa fabricante norte-americana TRIPEP®.

Os custos para aquisição de membranas e *housings* foram calculados a partir do valor do metro quadrado das membranas (AMARAL et al., 2016; GUERRA; PELLEGRINO, 2012) através da Equação 29 (SETHI, 1997).

$$C_{mem} = C_{\frac{mem}{m2}} * A_m \quad (29)$$

$$A_m = \frac{Q_e}{J};\ \ Q_e = \frac{Q_P}{R_{Op}};\ R_{OP} = \frac{24 - t_{inop}}{24};\ t_{inop} = t_{mr} + t_{ti} + t_{lq}$$

Em que, C_{mem} (R$) é o custo das membranas; $C_{mem/m2}$ (R$/m^2) é o custo referente a 1 m^2 de membrana; Q_e (L/h) é a vazão efetiva de alimentação; J (L/m^2.h) é o fluxo de permeado; Q_P (L/h) é a vazão de projeto de alimentação; R_{op} é a razão de tempo operacional do sistema; t_{inop} (h/dia) é o tempo inoperacional do sistema; t_{mr} (h/dia) é o tempo de manutenção de rotina; t_{ti} (h/dia) é o tempo para realização de testes de integridade das membranas; t_{lq} (h/dia) é o tempo para realização de limpeza química das membranas.

Os resultados dos parâmetros operacionais e variáveis de projetos calculados para o tratamento do lixiviado com membranas de osmose inversa encontram-se na Tabela 37.

Tabela 37: Parâmetros de projeto e operacionais para o tratamento com membranas.

Parâmetro de projeto e operacionais		**Valor**
Recuperação (%)		63,7
Vazão de projeto de alimentação do PSM (L/h)	Q_P	32.555
Tempo de manutenção de rotina (min/dia)*	t_{mr}	10
Tempo de testes de integridade (min/dia)*	t_{ti}	20
Tempo anual de limpezas químicas (h/ano)*	t_{lq}	300
Tempo diário de limpezas químicas (min/dia)	t_{lq}	49,32
Tempo inoperacional do sistema (min/dia)	t_{inop}	79,32
Razão de tempo operacional	R_{op}	0,94492
Vazão efetiva de alimentação do PSM (L/h)	Q_e	34.453
Fluxo de permeado (L/m^2.h)	J	50
Área de membrana (m^2)	A_m	689
Área de um módulo de membranas (m^2)		33,9
Número de módulos de membranas		20

*(GUERRA; PELLEGRINO, 2012)

Assim, para a vazão de projeto de alimentação do processo de osmose inversa**,** 32.555 L/h, seria necessária área de membrana de 689 m^2 dispostas em 20 módulos do tipo espiral com 1,06 m de comprimento, 0,2007 m de diâmetro e 33,9 m^2 de área útil de membrana.

O valor de investimento para periféricos, considerando-se a aquisição de válvulas, tubulações, estruturas e instrumentos de controle, estimado na literatura científica é de cerca de US$ 780 por metro quadrado de membrana (SALEHI et al., 2014)

Os custos com bombas de alimentação do PSM não foram contabilizados nesta etapa de investimentos fixos com membranas e *housings*, partindo-se da premissa que a corrente enviada à unidade de permeação já possui pressão suficiente, em que a corrente de alimentação do processo de osmose inversa enviada através de bomba que foi orçada no pré-tratamento com $FeCl_3$. Entretanto, uma bomba semelhante foi contabilizada nesta etapa para alimentar o segundo módulo de membranas de osmose inversa.

O custo de construção e montagem foi obtido considerando um percentual de 20% em relação ao valor dos equipamentos e componentes (MIERZWA et al., 2008).

Além dos custos diretos de capital relacionados ao processo e à construção da planta, também existem os custos indiretos, os quais correspondem ao custo com terreno, treinamento de equipe, experimentos em menor escala, permissão do Estado para operação, seguros e impostos, e alguns outros (TURTON et al., 2009). O valor do CAPEX indireto pode ser obtido pela multiplicação do valor do investimento direto pelo fator de custo referente aos custos indiretos. Para a planta de tratamento desse trabalho, foi considerado o fator de 30%.

A etapa de tratamento do concentrado sugerida nesse trabalho não poderá ter seus custos estimados, posto que não foram realizados os experimentos que permitiriam a extrapolação.

Os resultados dos cálculos que estimam o valor do investimento fixo do tratamento com membranas de osmose inversa são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38: Estimativa do investimento fixo (CAPEX) no tratamento do lixiviado via osmose inversa.

Estimativa de custos no tratamento do lixiviado com membranas de osmose inversa				
Membranas e *housing*				
Custo m^2 das membranas		R$/$m^2$	83,97	
Área de um módulo de membrana		m^2	33,9	
Número de módulos necessários			20	
Custo de membranas e *housings*				**R$ 57.861**
Imposto de importação				**R$ 34.717**
IOF				**R$ 3.692**
Bomba	Quantidade	Valor de referência		Valor corrigido
Bomba de permeado para o 2° módulo de membranas*	1	R$	20.000,00	**R$ 21.392**
Periféricos				
Tubulações, válvulas, estruturas, controle e instrumentação				**R$ 2.182.106**
Construção e montagem				
Custo de construção e montagem				**R$ 436.421**
CAPEX direto				R$ 2.697.780
CAPEX indireto				R$ 809.334
CAPEX				**R$ 3.545.522**

*SILVA, REIS e AFONSO (2011).

Nos resultados dos cálculos do CAPEX sobressai-se os gastos com periféricos da etapa de tratamento, os quais contabilizam a aquisição de válvulas, tubulações, estruturas e instrumentação. E o valor de investimento do pré-tratamento com $FeCl_3$ combinado ao tratamento com osmose inversa para o lixiviado gerado no Aterro de Gericinó foi estimado em R$ 5.076.159, ver Tabela 39.

Tabela 39: Estimativa do investimento fixo (CAPEX) no tratamento combinado do lixiviado.

Estimativa de custos no tratamento combinado do lixiviado (C/F e OI)	
Cálculo do CAPEX do tratamento combinado	
CAPEX do pré-tratamento com C/F ($FeCl_3$)	R$ 1.530.637
CAPEX do tratamento com OI (membrana X201)	R$ 3.545.522
CAPEX total	**R$ 5.076.159**

V.2 OPEX

Na estimativa do OPEX, foram considerados os custos: do consumo energético para operar o sistema de pré-tratamento do lixiviado de Gericinó com $FeCl_3$ e o tratamento com

osmose inversa, da depreciação do investimento, da troca de membranas, da manutenção, da mão de obra e da regeneração das membranas (ALMEIDA, 2018).

O custo de energia requerida para a operação do sistema de pré-tratamento do lixiviado com $FeCl_3$ foi estimado baseando-se em SILVA, REIS e AFONSO (2011), em que foi calculado a potência e o consumo mensal em kWh das bombas e do agitador do tanque de pré-tratamento. Assim como o consumo energético da bomba de permeado para o 2° módulo de membranas também foi adaptado do trabalho de SILVA, REIS e AFONSO (2011).

O preço da energia para classe de consumo não residencial foi considerado como R$ 0,955 por kWh consumido, valor disponibilizado pela concessionária responsável pelo fornecimento da energia elétrica do município do Estado do Rio de Janeiro (LIGHT, 2019).

Os custos com matéria-prima para pré-tratamento com $FeCl_3$ foi realizado a partir da vazão de alimentação de lixiviado bruto no pré-tratamento é 41.666,7 L/h (1.000 m^3/dia). Assim, calculou-se a vazão de solução de $FeCl_3$ (38,4% m/m), 329,20 L/h, de forma a obter a concentração ideal de $FeCl_3$ (4,2 g/L), sabendo a massa específica da solução (1.410 kg/m^3) e o número de horas de operação da planta por ano, foi possível calcular o custo anual de solução de $FeCl_3$. O preço da solução de $FeCl_3$ (38,4% m/m) considerado nos cálculos foi R$ 2,25/kg (valor obtido em orçamento feito diretamente com empresa fabricante).

Já o custo com o ácido sulfúrico, necessário para ajustar o pH da coagulção/floculação para 6, foi realizado considerando a vazão de 839,92 L/h e o preço R$307/$m^3$ (SILVA; REIS; AFONSO, 2011).

A depreciação do investimento deve ser considerada ao longo de um período de 7 a 14 anos (SALEHI et al., 2014). Cabe informar, que os custos das membranas não são incluídos nessa estimativa, pois estes serão contabilizados no valor de troca de membranas (ALMEIDA, 2018). Utilizando-se um método de depreciação linear de 14 anos, a depreciação foi calculada dividindo-se o custo de investimento fixo, excluindo-se o custo das membranas, pelo período estabelecido no cálculo (AMARAL et al., 2016).

Quanto à troca de membranas, depende do tempo de vida útil. A literatura científica considera 5 anos como vida útil para membranas poliméricas (GUERRA; PELLEGRINO, 2012). AMARAL et al (2016) adotaram como custo anual relacionado à reposição de membranas, 13% do fixo das membranas e *housings*, e tempo de vida útil de 5 anos. Assim, como foi feito nesse trabalho.

À mão de obra e manutenção para o cálculo do OPEX foi estimada como 2% do investimento fixo total (GUERRA; PELLEGRINO, 2012). Por fim, a regeneração das membranas de OI foi projetada considerando gastos anuais de US$32,00 por m^2, em função apenas do uso de detergentes e de produtos de limpeza convencionais. Um sistema independente de limpeza, contendo bombas e trocadores de calor próprios, deve ser adicionado ao custo anual, valores entre US$ 20.000 a 50.000 (KRAWCZYK; JÖNSSON, 2014). Nesse trabalho, adotou-se o maior valor de custo, US$ 50.000. Os resultados do OPEX são apresentados na Tabela 40.

Tabela 40: Estimativa preliminar do OPEX do processo de tratamento combinado do lixiviado.

Consumo energético				Anual
Pré-tratamento via C/F com $FeCl_3$*	Quant.	Consumo (kWh)	Consumo anual (kWh)	Valor total
Tanque com sistema de agitação	3	27,75	229700,63	R$ 219.364
Bomba de alimentação de lixiviado	2	29,6	245014	R$ 233.988
Bomba dosadora de solução de $FeCl_3$	1	3,7	30626,75	R$ 29.249
Bomba dosadora de ácido sulfúrico	1	3,7	30626,75	R$ 29.249
Bomba de retirada do tanque com agitação	1	29,6	245014	R$ 233.988
Bomba de retirada do tanque de lixiviado pré-tratado	1	29,6	245014	R$ 233.988
Total				**R$ 979.826**
Tratamento com membranas de Osmose Inversa				
Bomba de permeado para o 2° módulo de membranas*	1	29,6	245014	**R$ 233.988**
Matéria-prima para C/F com $FeCl_3$	Vazão (m^3/h)	Consumo anual (m^3/ano)		Valor total
Solução aquosa de $FeCl_3$ 38%(m/V)	0,33	2.724,91		R$8.644.779
ácido sulfúrico concentrado	0,84	6.952,41		R$ 2.134.391
Total				**R$ 10.779.170**
Depreciação				
Custo de capital fixo, exceto o custo das membranas				R$ 5.018.298
Período de depreciação	ano			14
Custo anual de depreciação	R$/ano			**R$ 358.450**
Troca de membranas				
Custo anual de troca de membranas	R$/ano			**R$ 7.522**
Manutenção e mão de obra				
Custo anual de manutenção e mão de obra	R$/ano			**R$ 101.523**
Regeneração das membranas				
Custo anual de limpezas químicas	R$/ano			**R$ 294.684**
OPEX				**R$ 12.755.164**

V.3 CUSTO TOTAL

Para estimar o custo total (CT) da planta de tratamento combinado para lixiviado foi aplicada a Equação 30 (TURTON et al., 2009).

$$CT = \frac{CAPEX}{V_T * n} + \frac{OPEX}{V_T} \qquad (30)$$

Em que, n é o período de operação da estação de tratamento de lixiviado considerado (anos); V_T é o volume total de efluente tratado (m^3/ano).

Nesta avaliação foram considerados os períodos de operação: 15, 20, 25, 30, 35 e 40 anos (ALMEIDA, 2018). Já para calcular o volume total de efluente tratado, foi considerado a recuperação do PSM observada experimentalmente, 63,7% e a vazão de alimentação 32,55 m^3/h e número de horas operacionais por ano (8.277,5). Assim, o CT por períodos de operação da estação de tratamento de lixiviado está elencados na Tabela 41.

Tabela 41: Custo total por m^3 de lixiviado tratado para diferentes períodos de funcionamento da estação de tratamento de lixiviado.

Custo Total						
Período de operação da estação de tratamento de lixiviado (anos)	15	20	25	30	35	40
Custo total (R$/$m^3$)	76,28	75,79	75,49	75,29	75,15	75,05

O processo licitatório para contratar uma empresa responsável por transportar e dar destinação ao lixiviado do antigo aterro sanitário de Bauru finalizou com o custo de R$ 140,00 por metro cúbico em 2017 (JCNET, 2017). O custo total estimado nesse trabalho ficou abaixo desse valor por metro cúbico de lixiviado (R$ 76/m^3).

Segundo ALMEIDA (2018) o custo para tratar lixiviado, no Brasil em 2013, variava entre R$ 20,00 a 100,00 por m^3 e dependendo da localização do aterro, o valor pode ser ainda maior. O valor estimado nesse trabalho ficou dentro desse intervalo.

Cumpre informar que a análise de custos realizada neste estudo, trata-se de uma estimativa com grau de incerteza considerável associado, e por isso deve ser considerada como uma etapa preliminar para a decisão quanto ao investimento financeiro nesse sistema híbrido de tratamento de lixiviado aqui proposto.

VI. CONCLUSÕES

Neste trabalho o foco principal foi tratar o lixiviado estabilizado do aterro controlado de Gericinó (Rio de Janeiro, RJ) de forma a enquadrar esse efluente nos padrões brasileiros de descarte. A caracterização desse lixiviado revelou elevada concentração de matéria orgânica representada pelos parâmetros físico-químicos absorbância em 254nm, cor, COT, DQO e concentração de substâncias húmicas, estando compatível com os dados da literatura científica para lixiviados estabilizados, provenientes de aterros com mais de 20 anos de idade.

A partir das características do lixiviado em questão, em especial a presença de substâncias recalcitrantes, estabeleceu-se o emprego do pré-tratamento coagulação/floculação com agente coagulante inorgânico ou orgânico, seguido do tratamento via membranas de nanofiltração ou osmose inversa.

O processo de coagulação/floculação, empregando os agentes coagulantes $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ e Acquapol®, reduziu a concentração de matéria orgânica e a cor no pré-tratamento do lixiviado de Gericinó. O $FeCl_3$ apresentou melhor desempenho ao tratar o lixiviado, foram alcançadas reduções de mais de 78,4% da absorbância, 88,9% da cor, 75,5% de SH, 72,4% do COT e 83,9% da DQO no efluente gerado após o ensaio com 4.200 mg$FeCl_3$/L e pH 6. Entretanto, a remoção de nitrogênio amoniacal foi apenas 26%.

O tempo de sedimentação não influenciou significativamente na qualidade do efluente gerado com o pré-tratamento de coagulação/floculação com os agentes empregados nesse trabalho. O volume de lodo gerado na condição ótima de C/F foi de 24%.

Os valores dos índices de incrustações em membranas de filtração, o SDI (*Silt Density Index*) e o MFI (*Modified Fouling Index*), mensurados para os efluentes gerados após o pré-tratamento do lixiviado de Gericinó com o $FeCl_3$, o $Al_2(SO_4)_3$ e o Acquapol®, indicaram um potencial de formação de incrustações e depósitos acima do recomendado na literatura científica para o tratamento de efluentes por nanofiltração ou osmose inversa. Embora o pré-tratamento com o $FeCl_3$ tenha reduzido cerca de 1.000 vezes o valor do MFI em comparação com o valor para o lixiviado bruto.

Quanto à representabilidade, o parâmetro SDI não é adequado para avaliar o potencial de formação de incrustações e depósitos no PSM para tratar lixiviado de aterro sanitário, já

que esse parâmetro não apresentou sensibilidade para as diferentes amostras de lixiviado pré-tratadas analisadas.

Os ensaios com membranas de NF e OI ratificaram que o parâmetro SDI não é representativo do índice de incrustações no tratamento de efluentes com alto teor de poluente, como o lixiviado. Tanto o valor de SDI experimental quanto o normalizado apresentaram valores bem próximos (tendendo a 20) para todas as amostras de efluentes pré-tratadas e inclusive para o lixiviado bruto. Ao passo que os resultados das permeações demonstraram desempenho distintos para cada amostra.

Por outro lado, o parâmetro MFI é compatível com as resistências adicionadas determinadas nos experimentos de tratamento do lixiviado bruto ou pré-tratado nas membranas de NF mais fechadas (NP030 e XN45) e nas de OI (BW30 e X201).

O tratamento das amostras de lixiviado bruto ou pré-tratado com as membranas de NF, seja a de maior, médio ou menor tamanho de poro, não alcançou as especificações das legislações brasileiras, embora em muitos casos a combinação do pré-tratamento com a NF tenha apresentado remoção de poluentes acima de 90%.

O tratamento do lixiviado bruto ou pré-tratado com osmose inversa apresentou melhor desempenho em termos de qualidade de efluente gerado. Em particular, a membrana X201 removeu maior quantidade de poluentes, além de apresentar fluxo de permeado cerca de 10 vezes maior que a outra membrana de OI avaliada (BW30). Destaca-se que o fluxo de permeado da X201 foi maior em comparação com uma das membranas de NF estudadas (NP030).

A combinação do tratamento híbrido, coagulação/floculação e osmose inversa com duplo passo, nas condições ideias determinadas nesse trabalho, adequou o nitrogênio amoniacal à Resolução CONAMA n° 430. O pré-tratamento via C/F com 4.200 mg/L de $FeCl_3$ (pH6) seguido do duplo passo em membranas de osmose inversa X201 apresentou remoção acima de 95% para todos os parâmetros de efluente mensurados, restando 19mg/L de N_{NH3} no efluente final e ecotoxicidade $CE_{50} > 100$. Assim, o lixiviado deixou de ser muito tóxico (CE50 < 25) e passou a não ser tóxico para a bactéria *Vibrio fischeri.*

A limpeza hidráulica já é suficiente para remover quase todo o *fouling*, posto que a parcela irreversível é bem pequena na membrana X201 (adotada na rota de tratamento proposta). Assim, o tempo de paradas para limpeza química diminui e consequentemente

otimiza o tempo de operação do sistema. A limpeza química avaliada, ora em solução ácida, ora em solução básica, foi suficiente para remover praticamente todo a parcela de resistência irreversível, conseguindo recuperação do fluxo de 98%.

O custo estimado para tratar o lixiviado do aterro de Gericinó com a rota proposta ficou dentro do intervalo de valor por m^3 encontrado na literatura científica. Ressalta-se que a estimativa de custos realizada apresenta considerável grau de incerteza e portanto, deve ser considerada como uma etapa preliminar para uma avaliação econômica mais rigorosa feita a partir de uma planta piloto.

Juntos, os resultados ratificam a complexidade do lixiviado, que varia suas propriedades dependendo do aterro sanitário e até mesmo quando oriundos do mesmo aterro em épocas diferentes, bem como a necessidade de ajustar as condições do pré-tratamento de acordo com o lixiviado gerado em cada caso, para minimizar a formação de incrustações e depósitos no processo de separação por membranas, visando a produção de um efluente dentro dos padrões exigidos para descarte.

Sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ tratar o concentrado de lixiviado da osmose inversa com membranas de NF de maior tamanho de poros, de forma a remover a salinidade do efluente e manter as substâncias húmicas, e então realizar ensaios de toxicidade com plantas para verificar a possibilidade de uso como fertilizantes;
- ✓ dimensionar e construir uma escala piloto a partir da planta proposta nesse trabalho, visando realizar testes de longa duração;
- ✓ realizar uma análise econômica mais robusta a partir do testes realizados com a escala piloto, incluindo os custos do processo de desidratação com *bag* do lodo gerado no pré-tratamento.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A. A.; JINGSONG, G.; PING, L. Z.; YA, P. Y.; AL-REKABI, W. S. Review on landfill leachate treatments. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 4, p. 672–684, 2009.

AGÊNCIA BRASÍLIA (AB). Fechado, lixão da Estrutural recebe camada de entulho e terra, 2018. Disponível em: https://www.agenciabrasilia.df.gov.br/2018/01/22/fechado-lixao-da-estrutural-recebe-camada-de-entulho-e-terra/ (acessado em setembro de 2019).

ALFAIA, R. G. S. M.; NASCIMENTO, M. M. P.; BILA, D. M.; CAMPOS, J. C. Coagulation / flocculation as a pretreatment of landfill leachate for minimizing fouling in membrane processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 159, p. 53–59, 2019.

ALFAIA, R. G. S. M.; COSTA, A. M.; CAMPOS, J. C. Municipal solid waste in Brazil: A review. **Waste Management & Research**, p. 1–15, 2017.

ALHADIDI, A.; KEMPERMAN, A. J. B.; SCHURER, R.; SCHIPPERS, J. C.; WESSLING, M.; VAN DER MEER, W. G. J. Using SDI, SDI^+ and MFI to evaluate fouling in a UF/RO desalination pilot plant. **Desalination**, v. 285, p. 153–162, 2012.

ALMEIDA, R. DE; **Aplicação de cal e nanofiltração no tratamento de lixiviado de aterro sanitário: avaliação tecnológica e estimativa de custos.** Dissertação de Mestrado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

ALMEIDA, R. DE; COSTA, A. M.; OROSKI, F. D. A.; CAMPOS, J. C. Evaluation of coagulation – flocculation and nanofiltration processes in landfill leachate treatment. **Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 0, n. 0, p. 1–8, 2019.

AMARAL, M. C.; MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; ZICO, M. R.; MAGALHÃES, N. C.; RICCI, B. C.; REIS, B. G. Pilot aerobic membrane bioreactor and nanofiltration for municipal landfill leachate treatment. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 1, p. 1–10, 2016.

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. **Water Research**, v. 31, n. 11, p. 2775–2782, 1997.

AMOR, C.; TORRES-SOCÍAS, E.; PERES, J.; MALDONADO, M; OLLER, I.; MALATO, S; LUCAS, M. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261–268, abr. 2015.

APHA / AWWA / WEF: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th. Ed. USA, APHA, 2005.

AQUINO, S. F. DE; SILVA, S. DE Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295–304, dez. 2006.

ARGOLO, J.C.R.; CERBATO, F. Análise técnica e socioambiental do aterro controlado do município de Amargosa-Ba. **Revista Eletrônica de Culturas e Educação**, UFRB/CF, p. 118–134, 2012. Disponível em: http://www2.ufrb.edu.br/revistaentrelacando/index.php/edicoes-entrelacando/41-espacos-tempos-05 (acessado em novembro de 2016).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). Panorama de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil em 2017, 2018 Disponível em: http://abrelpe.org.br/download-panorama-2017/ (acessado em setembro de 2019).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8.419, Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 7 p, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13.896, Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro, 12 p, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10.004, Classificação de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro, 77p, 2004.

ASSOU, M.; EL FELS, L.; EL ASLI, A.; FAKIDI, H.; SOUABI, S. HAFIDI, M. Landfill leachate treatment by a coagulation–flocculation process: effect of the introduction order of the reagents. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 46, p. 21817–21826, 8 out. 2016.

ASTM. **D4189-95 Standard test method for silt density index (SDI) of water.American Society for Testing and Materials (ASTM)**, 2002.

AZIZ, H. A.; ALIAS, S.; ADLAN, M. N.; FARIDAH; ASAARI, A. H.; ZAHARI, M. S. Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 218–220, 2007.

BAKER, R.W.; **Membrane Technology and Applications**. 2 ed. California: John Wiley & Sons, 2004.

BANCO CENTRAL DO BRASIL (BCB). Taxas de Câmbio, 2019. Disponível em: http://www4.bcb.gov.br/pec/taxas/port/ptaxnpesq.asp?id=txcotacao (acessado em setembro de 2019).

BAKRAOUY, H.; SOUABI, S.; DIGUA, K.; DKHISSI, O.; SABAR, M.; FADIL, M. Optimization of the Treatment of an Anaerobic Pretreated Landfill Leachate By a Coagulation-Flocculation Process Using Experimental Design Methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 621–630, 2017.

BARALDI R. C. O. **Efeitos da recirculação de lixiviado na biodegradação de resíduos sólidos em uma célula de do aterro de Muribeca-Pe**. Dissertação de Mestrado. Centro de Tecnologia e Geociência, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

BASSANI, F. **Monitoramento do lixiviado do aterro controlado de Maringá, Paraná, e avaliação da tratabilidade com coagulantes naturais, radiação ultravioleta (UV) e ozônio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2010.

BAUMGARTEN, G.; SEYFRIED, C. F. Experiences and new developments in biological pretreatment and physical post-treatment of landfill leachate. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 7–8, p. 445–453, 1996.

BIDONE, R.F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: estudo de caso** - Central de Resíduos do Recreio, em Minas do Leão/RS. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G . L.; MIERZULA, J. C.; BARROS, M. T. L. DE; SPENCER, M; PORTO, M,; NUCCI, D.; JULIANO, N.; EIGER, S.. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo, Prentice Hall, 2002.

BRASIL. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Orientações básicas p ara operação

de aterro sanitário, 2006. Disponível em: http://www.feam.br/images/stories/arquivos/Cartilha%20Aterro2.pdf (acessado em março de 2016).

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02/08/2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências, 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm (acessado em março de 2016).

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Resolution Nº430. Padrões de Lançamento de Efluentes, 2011. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646 (acessado em junho de 2016).

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente – Plano Nacional de Resíduos Sólido, 2012. Disponível em: http://www.sinir.gov.br/documents/10180/185393/PROPOSTA_PNRS_ CONSELHOS-PDF.pdf/c206b1c8-5393-45e4-b1de-aa447a26954d (acessado em março de 2016).

BROWN, D. P. Garbage: How population, landmass, and development interact with culture in the production of waste. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 98, p. 41–54, maio 2015.

CALABRÒ, P. S.; SBAFFONI, S.; ORSI, S.; GENTILI, E. MEONI, C. The landfill reinjection of concentrated leachate: Findings from a monitoring study at an Italian site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 962–968, 2010.

CALABRÒ, P. S.; GENTILI, E.; MEONI, C.; ORSI, S.; KOMILIS, D. Effect of the recirculation of a reverse osmosis concentrate on leachate generation: A case study in an Italian landfill. **Waste Management**, v. 76, p. 643–651, 1 jun. 2018.

CAMPOS, J. C.; MOURA, D.; COSTA, A. P.; YOKOYAMA, L.; ARAUJO, F. V. Da F.; CAMMAROTA, M. C.; CARDILLO, L. Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 48, n. 9, p. 1105–1113, 2013.

CAMPUZANO, R.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, S. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. **Waste Management**, v. 54, p. 3–12, ago. 2016.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. DE; DALSASSO, R. L.; ROHERS, F. Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 15, n. 4, p. 385–392, dez. 2010.

CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ULMANU, M.; ANGER, I.; MARAÑÓN, E. Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, n. 2, p. 228–235, 2010.

CHAMON, R.P. **Pós tratamento de lixiviado de aterro industrial pelo processo de osmose reversa: estudo de caso**. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CHEMICAL ENGINEERING ONLINE. Chemical engineering plant cost INDEX, 2019. Disponível em: https://www.chemengonline.com/2019-cepci-updates-january-prelim-and-december-2018-final/ (acessado em setembro de 2019).

CONTRERA, R. C.; SILVA, K. C. C.; MORITA, D. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; SCHALCH, V. First-order kinetics of landfill leachate treatment in a pilot-scale anaerobic sequence batch biofilm reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 385–393, dez. 2016.

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.

COUTO, M. C. L.; BRAGA, F. DOS S.; LANGE, L. C. Tratamento de lixiviado por infiltração rápida como alternativa para cidades de pequeno porte. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 223–234, set. 2013.

COX, J. T.; YESILLER, N.; HANSON, J. L. Implications of variable waste placement conditions for MSW landfills. **Waste Management**, v. 46, p. 338–351, 2015.

DASTYAR, W.; AMANI, T.; ELYASI, S. Investigation of affecting parameters on treating high-strength compost leachate in a hybrid EGSB and fixed-bed reactor followed by electrocoagulation–flotation process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 1–11, maio 2015.

D'ALMEIDA, M. L.; VILHENA A. **Lixo Municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2 ed. São Paulo. IPT/CEMPRE, p.350, 2000.

DAVIS, M.L., CORNWELL, D.A. **Introduction to Environment Engineering**. Singapura, MCGra-Hill International Editions, 1991.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2ª ed. v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L.. P. **Seleção de tratamento de água.** 2 ed. v.1. ABES São Carlos: RiMa, 2009.

DOLAR, D.; KOŠUTIĆ, K.; STRMECKY, T. Hybrid processes for treatment of landfill leachate: Coagulation/UF/NF-RO and adsorption/UF/NF-RO. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 39–46, ago. 2016.

DONG, Y.; WANG, Z.; ZHU, C.; WANG, Q.; TANG, J.; WU, Z. A forward osmosis membrane system for the post-treatment of MBR-treated landfill leachate. **Journal of Membrane Science**, v. 471, p. 192–200, dez. 2014.

DURANCEAU, S. J.; TAYLOR, J. S.; ALEXANDER, A. Membranes. In J. K. Edzwald (Ed.), **Water quality & treatment** - A Handbook on Drinking Water (6th ed., Vol. 1, 116 pp. 1-106). Mc Graw Hill. Edzwald, 2011.

FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A. GAS PRODUCTION DURING REFUSE DECOMPOSITION. **Water Air and Soil Pollution**, v. 2, p. 483–499, 1973.

FATIMA, S.; JEHANGIR, A.; BHAT, G. A. Treatment of Landfill Leachate using Reverse Osmosis and its Potential for Reuse. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 6, n. 8, p. 15825–15832, 2017.

FELICI, E. M.; .; KURODA, E. K.; YAMASHITA, F.; SILVA, S. M. C. P. DA. Remoção de carga orgânica recalcitrante de lixiviado de resíduos sólidos urbanos pré-tratado biologicamente por coagulação química-floculação-sedimentação. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 2, p. 177–184, jun. 2013.

FERRAZ, H. C. **Membranas de transporte facilitado para separação de oxigênio utilizando biotransportadores.** Tese de Doutorado., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

FERREIRA, D.S. **Estudo comparativo da coagulação/floculação e eletrocoagulação no tratamento de lixiviado de aterro**. Dissertação de Mestrado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FORGIE, D.J.L. Selection of the Most Appropriate Leachate Treatment Methods. **Water Pollution Research Journal of Canada**, v. 23, n. 2, p. 308-355, 1988.

FREGER, V. Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes: an atomic force microscopy study. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 3168-3175, 2004.

GEWEHR, A. G. **Tratamento por coagulação-floculação de lixiviado bruto de aterro sanitário om e sem pré-tratamento biológico em reator sequencial em batelada.** Dissertação de Mestrado. Programa de pó-graduação de recursos hídricos e

saneamento ambiental, Universiade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2012.

GOMES, L. P. et al. Resíduos Sólidos**.** Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. Programa de pesquisa em saneamento básico (PROSAB 5), Rio de Janeiro, ABES, 360p., 2009.

GOMES, L. P.; CAETANO, M. O. Municipal Solid Waste Sanitary Landfill Compressibility Study with Linear Regression Application Study with Linear Regression Application. **SOILS AND ROCKS**, v. 33, n. 3, p. 145–157, 2010.

GUERRA, K.; PELLEGRINO, J. **Investigation of Low-Pressure Membrane Performance, Cleaning, and Economics Using a Techno-Economic Modeling Approach.**Department of Interior, US, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. Rio de Janeiro, Brasil, Ed. E-papers, 2006.

HABIB, M.; HABIB, H.; MEMON, A. R.; AMIN, U.; KARIM, Z.; KHAN, A. U.; NAVEED, S.; ALI, S.; Predicting colloidal fouling of tap water by silt density index (SDI): Pore blocking in a membrane process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 1–2, p. 33–37, 2013.

HANSEN, T. L.; JANSEN, J. I; SPLIID, H.; DAVIDSSON, A.; CHRISTENSEN, T. H. Composition of source-sorted municipal organic waste collected in Danish cities. **Waste Management**, v. 27, n. 4, p. 510–518, jan. 2007.

HETKA, I. C. C.; SOUZA, J. B. DE.; VIDAL, C. M. DE S.; SOUSA, K. V. DE. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Coagulação, Ultrafiltração e Processo Oxidativo Avançado. **Revista AIDIS de Ingenieria y Ciencias Ambientales**, v. 9, p. 240–255, 2016.

HUNCE, S. Y.; AKGUL, D.; DEMIR, G.; MERTOGLU, B. Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials. **Waste Management**, v. 32, n. 7, p. 1394–1400, 2012.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estimativas populacionais para os municípios e para as Unidades da Federação brasileiros em 01.07.2015, 2015. Disponível em: http://ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2015/estimativa_dou.shtm (acessado em novembro de 2016).

INEA - INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. DZ-205.R-6 - Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial, 2007.

INSEL, G.; DAGDAR, M.; DOGRUEL, S.; DIZGE, N.; COKGOR, E. U.; KINLER, B. Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 825–832, 2013.

ISHAK, A. R.; HAMID, F. S.; MOHAMAD, S.; TAY, K. S. Stabilized landfill leachate treatment by coagulation-flocculation coupled with UV-based sulfate radical oxidation process. **Waste Management**, v. 14, 2018.

JCNET. Custo do chorume continuará igual, 2017. Disponível em: https://www.jcnet.com.br/noticias/geral/2017/06/501465-custo-do-chorume-continuara-igual.html (acessado em setembro de 2019).

JIN, Y.; LEE, H.; JIN, Y. O.; HONG, S. Application of multiple modified fouling index (MFI) measurements at full-scale SWRO plant. **Desalination**, v. 407, p. 24–32, 2017.

JOHSON, P. N & AMIRTHARAJAH, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. Research and Technology. **Journal AWWA.** p. 232-239, 1983.

JOKELA, J. P.Y.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNENA, K. M.; RINTALA, J. A

Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4079–4087, set. 2002.

KAMARUDDIN, M. A.; ABDULLAH, M. M. A.; YUSOFF, M. S.; ALROZI, R.; NECULAI, O. **Coagulation-Flocculation Process in Landfill Leachate Treatment: Focus on Coagulants and Coagulants Aid**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais**.Institute of Physics Publishing, 27 jun. 2017

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M. B.; ASSUNÇÃO JÚNIOR, V. G. DA.; GOMES, V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. K. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 235–244, set. 2014.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A; ROOKER, A. P; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 3, p. 297-336, 2002.

KLAUCK, C.; RODRIGUES, M. A. S.; SILVA, L. B. Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 2 suppl, p. 57–62, maio 2015.

KOŠUTIĆ, K.; DOLAR, D.; STRMECKY, T. Treatment of landfill leachate by membrane processes of nanofiltration and reverse osmosis. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 10, p. 2680–2689, 2014.

KRAWCZYK, H.; JÖNSSON, A. S. The influence of feed flow channel diameter on frictional pressure drop, membrane performance and process cost in full-scale tubular ceramic membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 1, p. 174–180, 2014.

KUCERA, J., **Reverse Osmosis Design, Process, and Applications for Engineers**, Jonh Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrievener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, 2010.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. . Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 28 fev. 2006.

LABANOWSKI, J.; PALLIER, V.; FEUILLADE-CATHALIFAUD, G. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 166–172, jul. 2010.

LABIADH, L.; FERNANDES, A.; CIRÍACO, L.; PACHECO, M. J.; GADRI, A.; AMMAR S.; LOPES, A. Electrochemical treatment of concentrate from reverse osmosis of sanitary landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 515–521, 2016.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JUNIOR, W. R. DE. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175–183, jun. 2006.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. **Water Air Soil Pollution**, v. 40, p. 223–250, 1988.

LI, F.; WICHMANN, K.; HEINE, W. Treatment of the methanogenic landfill leachate with thin open channel reverse osmosis membrane modules. **Waste Management**, v. 29, n. 2, p. 960–964, 2009.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, São Paulo. Editora Átomo, 2ª Edição, 457p. 2008.

LIGHT, 2019. Disponível em: http://www.light.com.br/para-residencias/Sua-Conta/composicao-da-tarifa.aspx (acessado em setembro de 2019).

LIMA, L.S.M.S. **Quantificação e remoção de substâncias húmicas em lixiviados provenientes de aterros de resíduos sólidos urbanos**. Tese de Doutorado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

LIMA, L. S. M. S.; ALMEIDA R. DE.; QUINTAES B. R.; BILA D. M.; CAMPOS, J. C. Evaluation of humic substances removal from leachates originating from solid waste landfills in Rio de Janeiro State , Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 0, n. 0, p. 1–9, 2017.

LIMA JÚNIOR, R. N.; ABREU, F. O. M. S. Produtos Naturais Utilizados como Coagulantes e Floculantes para Tratamento de Águas: Uma Revisão sobre Benefícios e Potencialidades. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 3, 2018.

LIU, X.; LI, X. M.; YANG, Q. Y.; YUE, X.; SHEN, T. T.; ZHENG, W.; LUO, K.; SUN, Y. H.; ZENG, G.M. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 39–51, ago. 2012.

LONG, Y.; XU, J.; SHEN, D.; DU, Y.; FENG, H. Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation. **Chemosphere**, v. 167, p. 512–519, 2017.

LUZ, F. C.; ROCHA, M. H.; LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J.; ANDRADE, R. V.; LEME, M. M. V. L.; OLMO, O. A. DEL. Techno-economic analysis of municipal solid waste gasification for electricity generation in Brazil. **Energy Conversion and Management**, v. 103, p. 321–337, out. 2015.

MACRUZ, P.D. **Avaliação do tratamento do chorume de aterro sanitário por processo de coagulação/floculação com o coagulante tanino e policloreto de alumínio (PAC)**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), 2015.

MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANNN, A. S.; WOLF, C. R. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de acacia mearnsii. **Revista Virtual de Quimica**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

MANTTARI, M.; PIHLAJAMAKI, A./ NYSTROM, M. Effect Of pH On Hydrophilicity And Charge And Their Effect On The Filtration Efficiency Of Nf Membranes At Different pH, **Journal of Membrane Science**, v. 280, p. 311-320, 2006.

MASSAROTTO, W.L. **Avaliação de tecnologias para tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2010

MAURÍCIO, R.G. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processos de separação de membranas e zeólita natural**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MAVAKALA, B. K; LE FAUCHEUR, S.; MULAJI, C. K.; LAFFITE, A.; DEVARAJAN, N.; BIEY E. M.; GIULIANI, G.; OTAMONGA J. P.; KABATUSUILA P.; MPIANA P. T.; POTÉ, J. Leachates draining from controlled municipal solid waste landfill: Detailed geochemical characterization and toxicity tests. **Waste Management**, v. 55, p. 238–248, set. 2016.

MERMIER, N.R.J.D. **Sistemas para preparo de fibras ocas compostas acoplando inversão de fases e polimerização interfacial simultâneas.** Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

METCALF & EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2016.

MIGUEL, M. G.; PAIXÃO FILHO, J. L. DA; BENATTI, J. C. B.; LEME, M. A. DE G.; MORTATTI, B. C.; GABRIELLI, G.; ELAIUY, M. L. C.; PEREIRA, S. Y.; TEIXEIRA, E. N. Gravimetric composition of municipal solid waste disposed in a large-scale experimental cell in Southeastern Brazil. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 17, n. 2, p. 128–145, 2016.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C. DA; RODRIGUES, L. DI B.; HESPANHOL, I. Drinking Water Treatment By Ultrafiltration: comparative evaluation through direct capital and operational costs with conventional and conventional with activated carbon systems. **Engenharia Sanitaria Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78–87, 2008.

MORADI, M.; GHANBARI, F. Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 67–73, dez. 2014.

MORAVIA, W.G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Tese de Doutorado. Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370–1377, 2011.

MOREIRA, C. A.; BRAGA, A. C. DE O.; FRIES, M. Degradação de resíduos e alterações na resistividade elétrica, pH e Eh. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 27, n. 2, p. 283–293, jun. 2009.

MORELLO, L.; COSSU, R.; RAGA, R. S.; PIVATO, A.; LAVAGNOLO, M. C. Recirculation of reverse osmosis concentrate in lab-scale anaerobic and aerobic landfill simulation reactors. **Waste Management**, v. 56, p. 262–270, 2016.

NASCIMENTO, I.O.C. **Avaliação do processo de coagulação floculação de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, 2013.

NICOLINI, J. V. **Formulação de água de injeção por nanofiltração para recuperação avançada do petróleo**. Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O ECO (2014). Rio não conseguirá cumprir as metas do Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: https://www.oeco.org.br/reportagens/28491-rio-nao-conseguira-cumprir-as-metas-do-plano-nacional-de-residuos-solidos/ (acessado em 9 de novembro de 2019).

OMAR, H.; ROHANI, S. Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering** , v. 9, n. 1, p. 15-32, 2015.

ÖZYAKA, V. Ş.; ÇAKMAKC, M.; YAMAN, F. B.; ÖZKAYA, B.; KARADAĞ, D. Treatment of compost leachate by membrane processes. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 14, n. 9, p. 2227–2241,

2015.

PANORAMIO *GOOGLE* MAPAS. Aterro sanitário e Complexo Penitenciário - Bangu (2012), Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: http://www.panoramio.com/photo/83724554 (acesso em julho de 2017).

PARK, C.; KIM, H.; HONG, S.G.; LEE, S.B.; CHOI, S.I. Evaluation of organic matter fouling potential by membrane fouling index. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 7, n. 5–6, p. 27–33, 2007.

Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduo Sólido (PMGIRS). Rio de Janeiro - Rio de Janeiro (2015). Disponível em: http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/3372233/4160602/PMGIRS_Versao_final_publicacao_DO_dezembro2015_19_ABR_2016_sem_cabecalho1.pdf (acessado em novembro de 2016)

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2567–S2574, maio 2017.

PERTILE, C. **Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013.

POHLAND, F. G.; GOULD, J. P. Co-disposal of Municipal Refuse and Industrial Waste Sludge in Landfills. **Water Science and Technology**, v. 18, p. 177-192, 1986.

QUEIROZ, L.G., et al. Estudo do processo Fenton e Foto-Fenton no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

QUINTAES, B. R. Gerência de Pesquisa e Controle de Vetores da Companhia Municipal de Limpeza Urbana - Comlurb. Comunicação pessoal, 2019.

RAMASWAMI, S.; BEHRENDT, J.; OTTERPOHL, R. **Treatment of mature landfill leachate – RO-NF or NF-RO ?,** 2017

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, fev. 2008a.

RENOU, S.; POULAIN, S.; GIVAUDAN, J.G.; MOULIN, P. Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation-prefiltration-reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 313, n. 1–2, p. 9–22, abr. 2008b.

RESS, J.F. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, p. 161-175, 1980.

SÁ, L. F. DE; JUCÁ, J. F. T.; SOBRINHO, M. A. DA M. Tratamento do lixiviado de aterro sanitário usando destilador solar. **Revista Ambiente e Água**, v. 7, n. 1, p. 204–2017, 2012.

SALEHI, E.; MADAENI, S. S.; SHAMSABADI, A. A.; LAKI, S. Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4805–4810, 2014.

SANTOS, C. T. **Influência do tamanho molecular aparente de substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação por hidroxicloreto de alumínio.** Dissertação de mestrado. Engenharia Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009

SELUR - Sindicato das Empresas de Limpeza Urbana (2014). Três anos após a regulamentação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS): seus gargalos e

superações. Disponível em: http://www.selur.com.br/wordpress/wp-content/uploads/2014/08/Estudo_Selur_2014-final.pdf (acessado em janeiro de 2016).

SETHI, S. **Transient permeate flux analysis, cost estimation, and design optimization in crossflow membrane filtration**. PhD Thesis. R. University. Houston, 1997.

SHENG, G.-P.; ZHANG, M.-L.; YU, H.-Q. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters. **Analytica chimica acta**, v. 592, n. 2, p. 162–167, 2007.

SHU, Z.; LÜ, Y.; HUANG, J.; ZHANG, W. Treatment of compost leachate by the combination of coagulation and membrane process. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 10, p. 1369–1374, out. 2016.

SIL, A.; KUMAR, S. Landfill Leachate Treatment. In: **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Solid Waste Management**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. p. 391–406.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. Dissertação de Mestrado. COPPE - Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, L.C., REIS, H. S., AFONSO, B. W. **Avaliação econômica de diferentes processos para remoção de amônia de lixiviados de aterros sanitários**. Projeto Final de Conclusão de Curso em Engenharia Química, 79 f. Escola de Química, UFRJ, RJ, 2011.

SILVA, R. B.; BARCELOS, B. R. **Avaliação da degradação de lixiviado do aterro controlado Jockey Club de Brasília-DF aplicando processos oxidativos avançados (POA's) em sistema Fento-Fenton**. XI Seminário Nacional de Resíduos Sólidos. **Anais**...Brasília, Brasil: 2014. Disponível em: <http://www.abes-df.org.br/upload/estudo/2014_10_01/i-042.pdf>

SILVA, P. N. DA; ALMEIDA, R. DE; CAMPOS, J. C. **Avaliação da eficiência de coagulação/floculação como pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Porto Alegre, RS: 10° simpósio internacional de qualidade ambiental - Regulamentação Ambiental Desenvolvimento e Inovação, 2016

SILVA, P. N. **Avaliação do processo de coagulação/floculação aplicado ao lixiviado do Aterro Sanitário de Seropédica, com ênfase na redução da ecotoxicidade**. Dissertação de Mestrado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

SINGH, S. K.; MOODY, C. M.; TOWNSEND, T. G. Ozonation pretreatment for stabilized landfill leachate high-pressure membrane treatment. **Desalination**, v. 344, p. 163–170, 2014.

SINGH, S. K.; TOWNSEND, T. G.; BOYER, T. H. Evaluation of coagulation (FeCl3) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and high-pressure membrane pretreatment. **Separation and Purification Technology**, v. 96, p. 98–106, 2012.

ŠÍR, M.; PODHOLA, M.; PATOČKA, T.; HONZAJKOVA, Z.; KOCUREK, P.; KUBAL, M.; KURAŠ, M. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207–208, p. 86–90, 2012.

SOUTO, G. A. B., POVINELLI J., 2007, Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil, 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, MG, Brasil.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

TALALAJ, I. A.; BIEDKA, P. Impact of concentrated leachate recirculation on effectiveness of leachate treatment by reverse osmosis. **Ecological Engineering**, v. 85, p. 185–192, dez. 2015.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, n. 7, p. 737–744, 2003.

TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S.A. **Integrated Solid Waste Management – Engineering Principles and Management Issues**. McGraw-Hill International Editions, 1993.

TORRES, R. C. **Estudo do tratamento combinado de processo fenton e microfiltração submersa em lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação de Mestrado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

TORRETTA, V.; FERRONATO, N.; KATSOYIANNIS, I. A.; TOLKOU, A. K.; AIROLDI, M. **Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A reviewSustainability (Switzerland)** MDPI AG, , 2017.

TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J. P.; JAOUEN, P.; QUEMENEUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical – nanofiltration processes. **Water Research**, v. 35, n. 12, p. 2935–2942, 2001.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 3° ed. New Jersey: Prentice Hall: 2009, 2009.

VAN DER BRUGGEN, B.; LEJON, L.; VANDECASTEELE, C. Reuse treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 17, p. 3733–3738, 2003.

VAZ, L. G. DE L.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; BARBIERO, T. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45–54, 2010.

VERMA, M.; NARESH KUMAR, R. Can coagulation–flocculation be an effective pre-treatment option for landfill leachate and municipal wastewater co-treatment? **Perspectives in Science**, v. 8, p. 492–494, set. 2016.

WANG, G.; FAN, Z.; WU, D.; QIN, L.; ZHANG, G.; GAO, C.; MENG, Q. Anoxic/aerobic granular active carbon assisted MBR integrated with nanofiltration and reverse osmosis for advanced treatment of municipal landfill leachate. **Desalination**, v. 349, p. 136–144, set. 2014.

WEBLER, A. D.; MAHLER, C. F.; DEZOTTI, M. Tratamento de lixiviado por processos combinados : coagulação / floculação , air stripping , ozonização e lodo ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, p. 901–911, 2018.

WILLIAMS, P. T. **Waste Treatment and Disposal**. Second ed. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2005.

YE, W.; LIU, H.; JIANG, M.; LIN, J.; YE, K.; FANG, S.; XU, Y.; ZHAO, S.; BRUGGEN, B. DER.; HE, Z. Sustainable management of landfill leachate concentrate through recovering humic substance as liquid fertilizer by loose nanofiltration. **Water Research**, v. 157, p. 555–563, 2019.

ZHANG, G.; QIN, L; MENG, Q.; FAN, Z.; WU, D. Aerobic SMBR/reverse osmosis system enhanced by Fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 261–268, ago. 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Resultados dos ensaios de coagulação/floculação em amostras de lixiviado de Gericinó - aplicando $FeCl_3$.

[$FeCl_3$] (mg/L)	pH	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	Cor (mgPt-Co/L)	SH (mg/L)
1° ensaio					
250	6,0	2.020±30	512±15	4.789±10	386±20
500	6,0	1.965±15	471±22	4.686±20	365±15
1.000	6,0	1.648±21	413±20	3.418±10	281±5
1.500	6,0	1.409±28	396±18	3.102±18	210±9
2.000	6,0	935±18	291±13	1.106±15	177±5
4.000	6,0	564±15	106±15	780±5	72±8
2° ensaio					
4.000	4,0	830±20	333±22	1.749±5	302±12
4.000	5,0	580±30	320±20	1.550±12	248±8
4.000	6,0	564±22	106±14	780±6	72±5
4.000	6,5	730±14	203±15	1.034±20	160±25
4.000	7,9	1.120±35	309±10	1.632±5	270±10
3° ensaio					
3.000	6,0	650±27	248±15	883±15	250±20
3.500	6,0	520±15	230±10	752±10	220±5
3.800	6,0	420±12	182±18	646±5	165±3
4.200	6,0	340±32	114±10	566±10	140±18
4° ensaio					
4.200	5,5	630±18	208±20	630±15	283±10
4.200	6,0	340±20	114±12	566±20	140±5
4.200	6,5	750±30	193±20	515±12	258±5
4.200	7,5	1.085±35	300±16	843±10	353±12

APÊNDICE B

Resultados dos ensaios de coagulação/floculação em amostras de lixiviado de Gericinó - aplicando $Al_2(SO_4)_3$.

[$Al_2(SO_4)_3$] (mg/L)	**pH**	**DQO (mg/L)**	**COT (mg/L)**	**Cor (mgPt-Co/L)**	**SH (mg/L)**
		1° ensaio			
545	6,0	1.450±20	502±13	1.746±20	400±10
1.092	6,0	1.210±40	441±10	1.263±10	283±5
2.182	6,0	980±30	350±15	680±5	221±20
3.274	6,0	800±22	333±10	552±10	171±15
4.365	6,0	670±15	303±14	395±5	139±15
8.730	6,0	995±10	330±15	1.098±20	187±20
		2° ensaio			
4.365	4,0	1.530±25	430±10	1.632±10	374±5
4.365	5,0	1.440±20	350±12	1.287±10	329±20
4.365	6,0	670±10	303±20	395±5	139±12
4.365	6,5	950±22	330±15	692±8	220±25
4.365	8,2	1.312±15	320±10	1.529±20	367±5
4.365	9,5	4.116±45	500±10	3.006±25	630±10
		3° ensaio			
4.000	6,0	900±30	356±18	489±20	155±20
4.365	6,0	670±20	303±15	395±22	139±18
4.500	6,0	650±20	338±10	377±18	140±10
4.800	6,0	710±30	330±10	333±25	160±8
5.000	6,0	920±10	344±25	417±15	198±25
		4° ensaio			
4.000	5,5	1.325±40	373±15	1.148±20	386±5
4.000	6,0	900±15	356±12	489±10	155±15
4.000	6,5	930±30	338±18	475±5	284±10
4.000	7,0	1.215±30	302±20	1.014±22	388±12

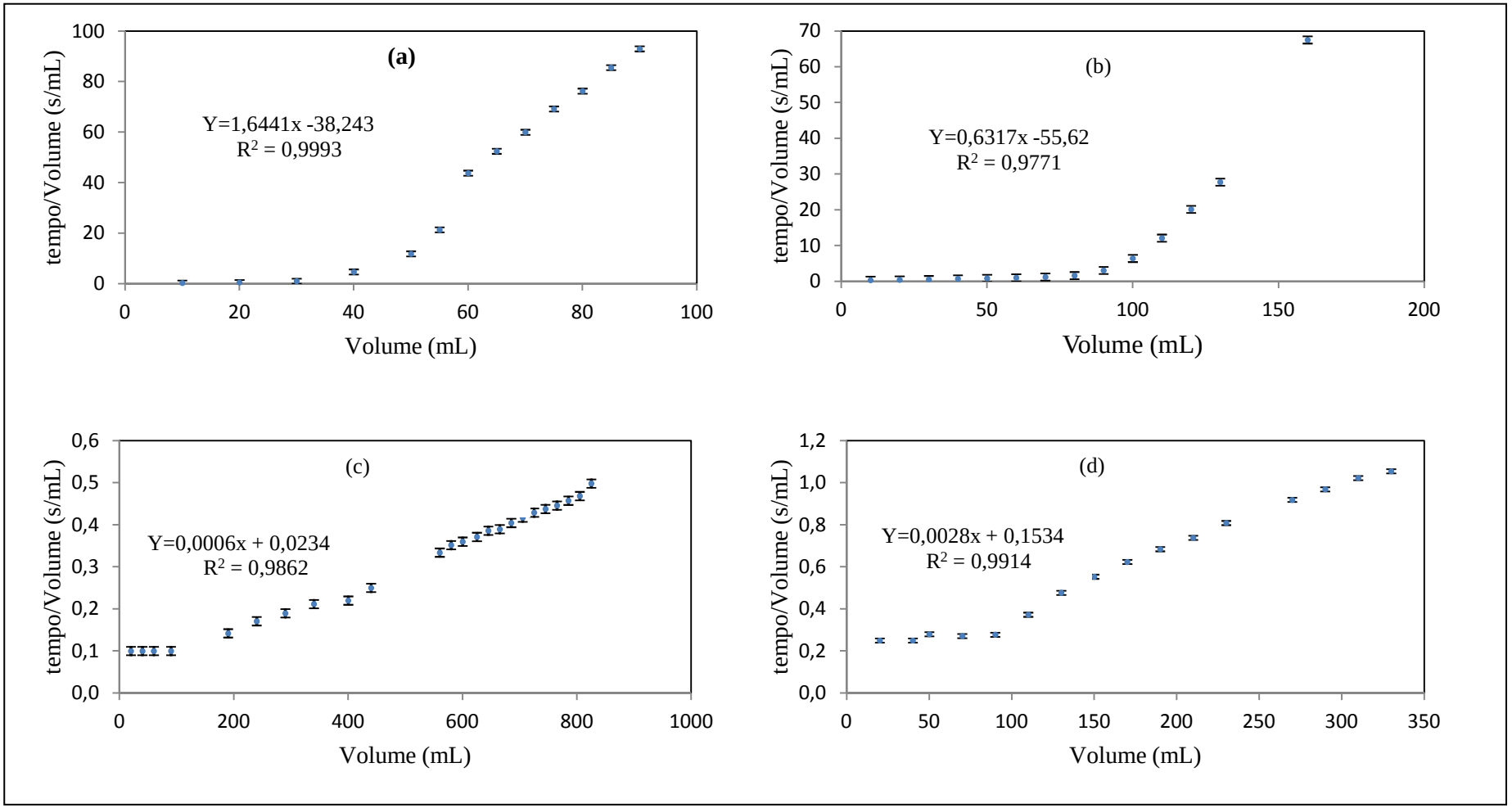
APÊNDICE C

Resultados dos ensaios de coagulação/floculação em amostras de lixiviado de Gericinó - aplicando Acquapol®.

[Acquapol®] (mg/L)	pH	DQO (mg/L)	SH (mg/L)	Cor (mgPt-Co/L)	Abs_{254nm}
1° ensaio					
400	6,0	1.241±50	344±5	1.161±50	15,18±0,5
500	6,0	1.160±20	307±10	994±35	13,53±0,5
750	6,0	1.007±35	268±10	968±42	11,83±0,8
1.000	6,0	876±15	290±15	950±30	12,51±0,2
1.500	6,0	803±10	284±20	692±25	10,77±0,2
3.000	6,0	890±18	313±7	785±35	10,89±0,1
2° ensaio					
1.500	4,0	742±20	270±20	869±41	11,92±0,8
1.500	5,0	681±20	282±10	608±28	9,77±0,3
1.500	6,0	803±15	284±15	692±32	10,77±0,5
1.500	7,0	885±10	295±5	985±25	13,03±0,5
1.500	8,0	902±22	352±8	1.123±45	15,52±0,1
3° ensaio					
1.250	5,0	695±25	279±10	720±24	10,56±0,2
1.500	5,0	681±30	282±15	608±18	9,77±0,2
2.000	5,0	715±10	298±12	680±30	10,05±0,5
4° ensaio					
1.500	4,0	692±32	270±15	869±20	11,92±0,8
1.500	4,5	545±20	289±11	800±36	10,56±0,4
1.500	5,0	681±18	282±20	608±10	9,77±0,2
1.500	5,5	580±12	275±5	620±24	9,50±0,5

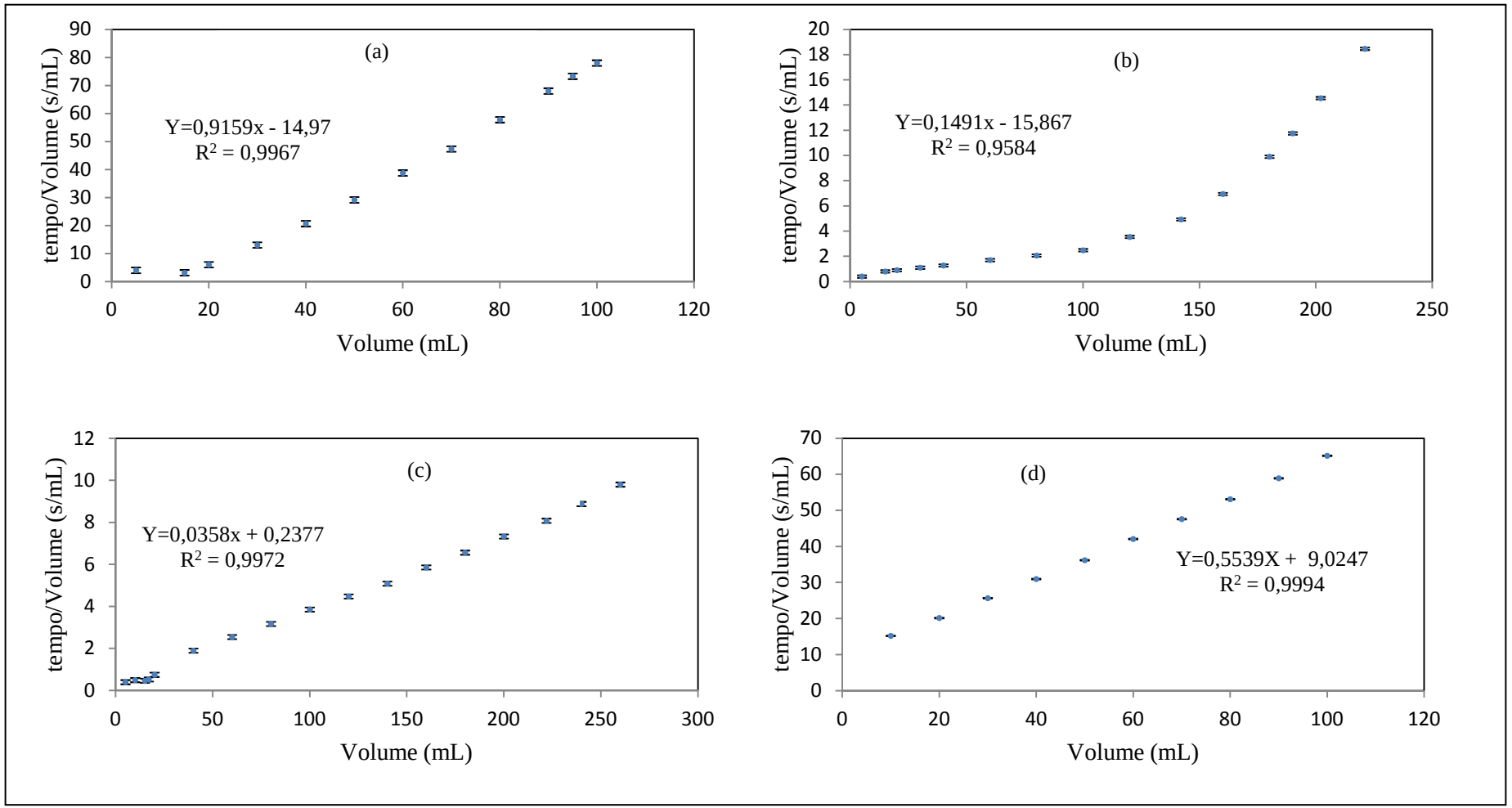
APÊNDICE D1

Curva de decaimento do MFI para o lixiviado bruto (a) e para os efluentes gerados após o pré-tratamento via coagulação/floculação em pH 6 e dosagens 500 (b), 3.000 (c) e 4.200mg/L de $FeCl_3$ (d).



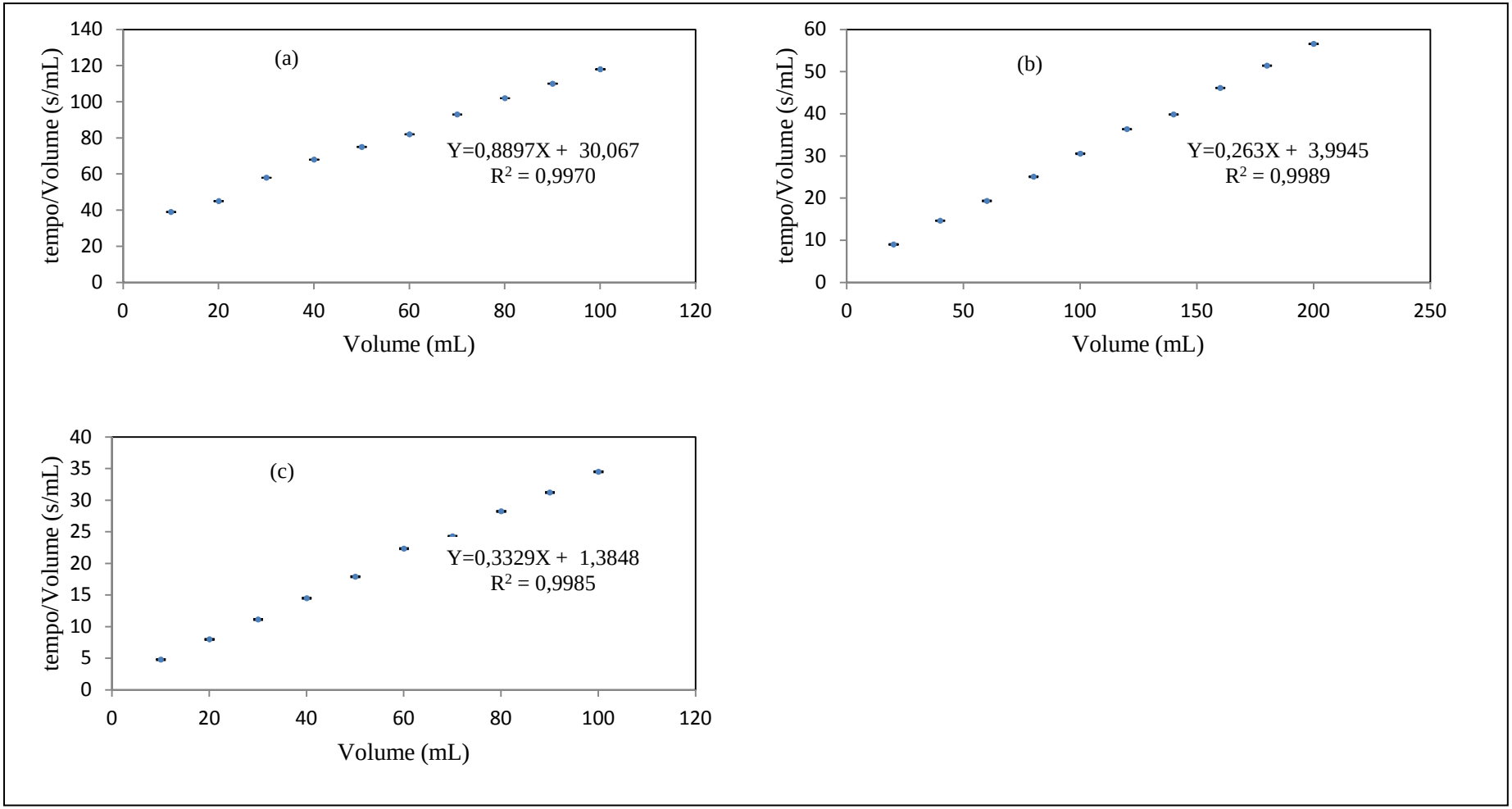
APÊNDICE D2

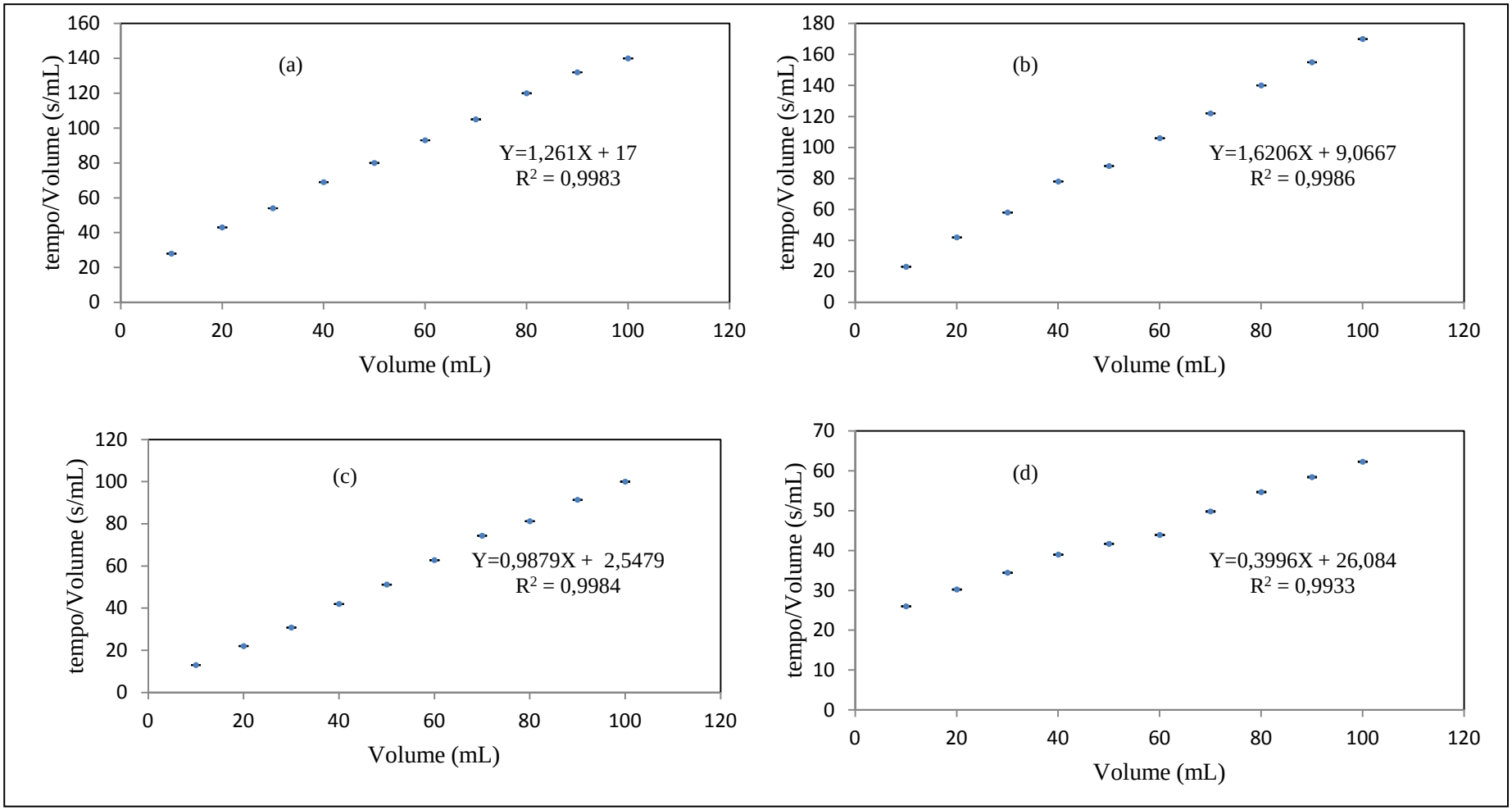
Curva de decaimento do MFI para os efluentes gerados após o pré-tratamento via coagulação/floculação em pH 6 e dosagens 545 (a), 1.182 (b) e 4.500mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ (c); e em pH 5 e dosagem 1.500mg/L de Acquapol (d).



APÊNDICE E1

Curva de decaimento do MFI após a correção do pH para 8 dos efluentes gerados após o pré-tratamento via coagulação/floculação em pH 6 e dosagens 500 (a), 3.000 (b) e 4.200mg/L de $FeCl_3$ (c).



APÊNDICE E2

Curva de decaimento do MFI após a correção do pH para 8 dos efluentes gerados após o pré-tratamento via coagulação/floculação em pH 6 e dosagens 545 (a), 1.182 (b) e 4.500mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ (c); e em pH 5 e dosagem 1.500mg/L de Acquapol (d).