

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação de Processos de Separação por Membranas
como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de
Aterro Sanitário**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Carine Pertile

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação de Processos de Separação por Membranas
como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de
Aterro Sanitário**

Carine Pertile

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Processos de Separação por
Membranas aplicados ao Tratamento de Lixiviado

Orientador:

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Co-orientador:

Prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade

Colaboradora:

Prof^a. Dr^a. Camila Baldasso

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativa no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário, elaborada por Carine Pertile, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Prof^a. Dr^a. Liliane Damaris Pollo

Prof^a. Dr^a. Venina dos Santos

AGRADECIMENTOS

Agradeço as minhas orientadoras, e grandes amigas, Prof^ª. Dr^ª. Camila Baldasso, Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro e Prof^ª. Dr^ª. Mára Zeni Andrade pelo apoio, confiança e oportunidade concedida.

Aos funcionários, técnicos e professores do Laboratório de Química de Materiais da UCS pela disponibilidade e assistência na execução deste trabalho.

Aos funcionários, técnicos e professores do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela cooperação na realização das tarefas.

Ao Maurício Kipper da Silva pela disponibilidade e colaboração em inúmeras tarefas deste trabalho.

À Msc. Joice Duarte por ter me auxiliado em diversas tarefas no laboratório.

Aos meus amigos, colegas e familiares pelo apoio, amizade e compreensão.

RESUMO

O lixiviado de aterro sanitário é um efluente complexo de alta carga orgânica, composto basicamente de substâncias recalcitrantes, amônia e poluentes tóxicos. Quando descartado de forma inadequada nos corpos receptores, desempenha um papel significativo dentre os principais fatores causadores de danos ao meio ambiente. A tecnologia de separação por membranas consiste em uma alternativa atrativa no tratamento do lixiviado, pois é capaz de remover contaminantes que não são removidos por processos de tratamento convencionais. O presente estudo tem por objetivo a avaliação, em escala de bancada, do tratamento do lixiviado por processos de separação por membranas e o monitoramento de fatores de *fouling* e resistências nas membranas. O sistema de membrana fibra-oca de microfiltração de poli(éter-imida) foi testado a fim de promover o polimento final do tratamento do lixiviado. O resultado obtido de remoção de matéria orgânica, expressado em DQO, variou entre 14 e 43%, no entanto, esse sistema não foi eficiente na remoção de cor. Para a remoção de cor foram realizados ensaios em sistemas de osmose inversa e de eletrodialise, no entanto, apenas o sistema de osmose inversa apresentou resultados positivos. Foi verificado que as características do lixiviado têm influencia na formação de *fouling*, reduzindo o fluxo de permeado e contribuindo para o aumento das resistências. O percentual médio de *fouling* observado foi de 53% e a resistência da membrana contribuiu com mais de 50% da resistência total do sistema. Os resultados comprovam que a implementação do sistema de membranas de microfiltração e osmose inversa, como polimento final no tratamento de lixiviado, seriam de grande valia, tanto para atender aos padrões mínimos de lançamento de efluentes previsto na legislação brasileira como para a preservação dos recursos hídricos.

Palavras-Chave: lixiviado, microfiltração, resistência, *fouling*, osmose inversa.

ABSTRACT

Landfill leachate is a complex wastewater of high organic matter, composed basically of recalcitrant substances, ammonia and toxic pollutants. When leachate is improperly disposed in the receiving waters, it has a significant role among the main factors causing damage to the environment. The membrane separation technology is an attractive alternative in the treatment of the leachate, because it is able to remove contaminants that are not removed by conventional treatment processes. The present study aims to evaluate, using a bench scale system, leachate treatability by membrane separation processes and to monitor fouling factors and membrane resistance. The microfiltration system of hollow fiber membrane poly(ether-imide) was tested in order to promote leachate treatment. The result of organic matter removal, expressed in COD, varied between 14 and 43%, however, this system was not efficient to color removal. Tests were performed for color removal in a reverse osmosis and electro dialysis systems, however, only the reverse osmosis system showed positive results. It was found that the characteristics of leachate have influence in the fouling formation, permeate flux reducing and contributes to the resistance increase. The average percentage of fouling observed was 53% and the membrane resistance contributed more than 50% of the total resistance of the system. The results show that microfiltration and reverse osmosis systems implementation to treat the leachate would be of great importance, both to meet the minimum standards for effluent discharge as provided for in Brazilian law to the preservation of water resources.

Keywords: Leachate, microfiltration, resistance, fouling, reverse osmosis.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 RESÍDUO SÓLIDO URBANO	3
2.1.1 Aterro Sanitário.....	5
2.2 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE RSU EM ATERROS SANITÁRIOS (FORMAÇÃO DO LIXIVIADO)	7
2.2.1 Fase aeróbia.....	8
2.2.2 Fase anaeróbia ácida.....	8
2.2.3 Fase metanogênica.....	9
2.2.4 Fase de maturação final.....	9
2.3 CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO.....	10
2.4 PROCESSOS TRADICIONAIS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO.....	14
2.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	15
2.5.1 Membranas.....	16
2.5.2 Microfiltração.....	20
2.5.3 Osmose Inversa.....	20
2.5.4 Eletrodialise.....	21
2.5.5 Fluxo de Permeado e Permeabilidade Hidráulica.....	23
2.5.6 Seletividade.....	25
2.5.7 Resistência ao fluxo.....	26
2.5.8 Polarização por concentração e fouling.....	28
2.5.9 Modelo de Hermia.....	33
2.5.10 Aplicação dos PSM em sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário....	37
2.5.11 Limpeza química.....	39
2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
MATERIAIS E MÉTODOS	44

3.1	MEMBRANAS.....	44
3.2	MÓDULOS	45
3.3	DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS COM MEMBRANAS.....	48
3.4	LIXIVIADO.....	51
3.5	METODOLOGIA.....	52
3.5.1	<i>Ensaio de Compactação e Determinação da Permeabilidade Hidráulica.....</i>	<i>52</i>
3.5.2	<i>Ensaio de Retenção.....</i>	<i>53</i>
3.5.3	<i>Pré-Tratamento do Lixiviado do Aterro Sanitário.....</i>	<i>54</i>
3.5.4	<i>Ensaio de Permeação de Lixiviado.....</i>	<i>54</i>
3.5.5	<i>Ensaio para Determinação do Fator de Concentração para a Membrana MF-02..</i>	<i>55</i>
3.5.6	<i>Ensaio para Determinação do Fouling.....</i>	<i>55</i>
3.5.7	<i>Limpeza das Membranas.....</i>	<i>56</i>
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	57
3.7	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	57
3.8	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA - HPLC	58
	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS DE MF	59
4.2	PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DAS MEMBRANAS DE MF	61
4.3	RETENÇÃO DAS MEMBRANAS DE MF	63
4.4	CARACTERIZAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DO LIXIVIADO	66
4.4.1	<i>Pré-tratamento do Lixiviado.....</i>	<i>68</i>
4.5	COMPORTAMENTO DO FLUXO PERMEADO DE LIXIVIADO EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA NOS EXPERIMENTOS COM A MEMBRANA MF-02	69
4.6	DETERMINAÇÃO DO FATOR DE CONCENTRAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS COM A MEMBRANA MF-02.....	71
4.7	ANÁLISE DO <i>FOULING</i> EM FUNÇÃO DA PERMEABILIDADE DA MEMBRANA MF-02.....	72

4.8	ANÁLISE DO <i>FOULING</i> EM FUNÇÃO DAS RESISTÊNCIAS PARA A MEMBRANA MF-02.....	74
4.9	CARACTERIZAÇÃO DOS MECANISMOS DE <i>FOULING</i> NAS MEMBRANAS DE MF PELO MODELO DE HERMIA.....	77
4.10	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE MF NA REMOÇÃO DE DQO E DBO.....	80
4.11	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS MEMBRANAS DE MF.....	82
4.12	TESTES DE OSMOSE INVERSA E ELETRODIÁLISE.....	83
	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	85
5.1	CONCLUSÕES.....	85
5.2	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
	BIBLIOGRAFIA.....	88
	APÊNDICE A.....	99
	APÊNDICE B.....	100
	APÊNDICE C.....	101
	APÊNDICE D.....	104
	APÊNDICE E.....	105
	APÊNDICE F.....	107
	APÊNDICE G.....	109
	APÊNDICE H.....	110
	APÊNDICE I.....	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de construção de aterro sanitário: (a) vista inicial com o terreno escavado e compactado, drenos de lixiviado e manta de proteção; (b) vista após a primeira camada de lixo, com inserção dos drenos de gases; (c) vista com várias camadas fechadas e os tanques de coleta do lixiviado e (d) aterro encerrado.	6
Figura 2.2: Esquema de modos de operação e curvas de fluxo	19
Figura 2.3: Estrutura de um módulo de membrana de ED.	22
Figura 2.4: Modelo de equilíbrio eletrostático para a limpeza da membrana.	41
Figura 3.1: Fotografia do módulo construído em acrílico com fibras ocas – MF-02.....	46
Figura 3.2: Fotografia do módulo para a membrana plana de OI.....	47
Figura 3.3: Fotografia da unidade de bancada de ED.....	47
Figura 3.4: Esquema do sistema de bancada de MF, onde: módulo da membrana (1); manômetros (2) e (8); válvula esfera (3) e (6); tanque (4); bomba centrífuga (5); pré-filtro (7); recipiente para coleta de permeado (9); corrente de concentrado (10) e banho termostático (11).	48
Figura 3.5: Fotografia do sistema de bancada de MF, onde: módulo da membrana (1); manômetros (2) e (8); válvula esfera (3) e (6); tanque (4); bomba centrífuga (5); pré-filtro (7); recipiente para coleta de permeado (9); corrente de concentrado (10) e banho termostático (11).	49
Figura 3.6: Esquema de sistema de bancada de OI, onde: banho termostático (1); tanque (2); bomba centrífuga (3); pré-filtro (4); manômetros (M1) e (M2); válvulas (5), (6), (7), (9) e (10); módulo (8); corrente de permeado (11) e corrente de concentrado (12). 50	
Figura 3.7: Sistema de tratamento do lixiviado localizado no aterro sanitário.	51
Figura 4.1: Análise da compactação da membrana MF-01, por meio do fluxo de permeado de água destilada em função do tempo do experimento, para três experimentos.	60
Figura 4.2: Análise da compactação da membrana MF-02, por meio do fluxo de permeado de água destilada em função do tempo do experimento, para três experimentos.	60
Figura 4.3: Permeabilidade hidráulica da membrana: fluxo de permeado de água destilada em função da pressão transmembrana para as membranas MF-01 e MF-02.....	62
Figura 4.4: Retenção de dextrana com massa molar de 70 kDa e 150 kDa versus pressão transmembrana para a membrana MF-01.	63

Figura 4.5: Retenção de dextrana com massa molar de 150 kDa, 200 kDa e 500 kDa, PVP com massa molar de 360 kDa e PVA com massa molar de 186 kDa versus pressão transmembrana para a membrana MF-02.	64
Figura 4.6: Retenção versus massa molar (dextrana com massa molar de 150 kDa, 200 kDa e 500 kDa, PVP com massa molar de 360 kDa e PVA com massa molar de 186 kDa) para membrana MF-02 em pressão transmembrana de 1 bar.	65
Figura 4.7: Testes de jarros realizados no pré-tratamento para o sistema de membranas, onde (a) lixiviado antes do experimento, (b) após a adição dos reagentes químicos e (c) após a filtração a vácuo.	67
Figura 4.8: Fluxo de permeado de lixiviado e de água destilada através da membrana MF-02, realizado em triplicata, em função da variação da pressão transmembrana.	69
Figura 4.9: Fluxo permeado de lixiviado em função do tempo de experimento para a membrana MF-02 ($25\pm 3^{\circ}\text{C}$ e 0,5 bar), as medidas de fluxo foram realizadas em triplicata.	70
Figura 4.10: Fluxo de Permeado de lixiviado em função do fator de concentração da solução, para a membrana MF-02 ($25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ e 0,5 bar), com medidas de fluxo realizadas em triplicata.	71
Figura 4.11: Fluxo de permeado de água destilada em função da pressão transmembrana antes (JI) e após (JF) os experimentos com o lixiviado e após as limpezas químicas (JL) para a membrana MF-02 ($25\pm 3^{\circ}\text{C}$).	73
Figura 4.12: Análise das resistências causadas por (a) <i>fouling</i> , (b) por polarização por concentração e (c) resistência total em função da pressão transmembrana para a membrana MF-02.	75
Figura 4.13: Análise de <i>RM RF</i> , <i>RC</i> e <i>RT</i> para o processo de MF em condições de operação de $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ e pressão transmembrana de 0,5 bar e 1,5 bar.	76
Figura 4.14: Bloqueio total: logaritmo natural do fluxo de lixiviado em função do tempo do experimento ajustados à Equação 2.25 ($n=2$) para a membrana MF-02.	78
Figura 4.15: Bloqueio Intermediário: logaritmo natural do fluxo de lixiviado em função do tempo ajustados a Equação 2.23 ($n=1$) para a membrana MF-02.	78
Figura 4.16: Bloqueio Padrão: fluxo de lixiviado em função do tempo ajustados a Equação 2.24 ($n=1,5$) para a membrana MF-02.	78
Figura 4.17: Camada de torta: fluxo de lixiviado em função do tempo ajustados a Equação 2.22 ($n=0$) para a membrana MF-02.	78
Figura 4.18: Resultado da DBO_5 no lixiviado coletado no aterro, pré-tratado e no permeado da MF para três amostras diferentes.	80

Figura 4.19: Resultado da DQO no lixiviado coletado no aterro, pré-tratado e no permeado da MF para três amostras diferentes .	81
Figura 4.20: Imagens obtidas por MEV da membrana MF-01 (a) área danificada da superfície da membrana (5000x); (b) superfície da membrana (800x).	82
Figura 4.21: Imagens obtidas por MEV da membrana MF-02 (a) superfície da membrana nova (3500x); (b) detalhe da seção transversal da membrana nova (200x).	83
Figura 4.22: Aparência do lixiviado durante os vários estágios (a) bruto; (b) pré-tratado; (c) permeado MF e (d) permeado da OI.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Mecanismos de <i>fouling</i> considerados pelo modelo de Hermia.....	35
Tabela 3.1: Características das membranas de MF utilizadas nos experimentos.....	44
Tabela 3.2: Características da membrana de OI.....	45
Tabela 3.3: Solutos e a respectiva massa molar das soluções utilizadas nos ensaios de retenção.	53
Tabela 4.1: Variação dos parâmetros turbidez, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), DQO, DBO ₅ , nitrogênio amoniacal (NH) e nitrogênio total kjedhal (NTK) no lixiviado bruto de aterro sanitário.....	66
Tabela 4.2: Variação dos parâmetros turbidez, DBO ₅ , DQO e SST antes e após a realização dos pré-tratamentos.....	68
Tabela 4.3: Valores médios de R ² e K _c gerados no ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔP	Pressão transmembrana (bar)
DBO	Demanda biológica de oxigênio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
DQO	Demanda química de oxigênio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
DWP_a	Permeabilidade à água após o experimento ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)
DWP_b	Permeabilidade à água antes o experimento ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)
ED	Eletrodialise
MF	Microfiltração
OI	Osmose inversa
UF	Ultrafiltração
FC	Fator de concentração
J	Fluxo de permeado ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
J_0	Fluxo de permeado em $t = 0$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
\mathcal{E}	Porosidade superficial da membrana
τ	Fator de tortuosidade dos poros
μ	Viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s)
k	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.21)
n	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.21)
K_t	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.22)
K_i	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.23)
K_p	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.24)
K_c	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.25)
PSM	Processo de separação por membranas
MMC	Massa molar de corte (kDa)
R_{obs}	Retenção da membrana (%)
C_p	Concentração no permeado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_f	Concentração da solução de alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
t	Tempo de permeação (s ou h)
v	Velocidade de alimentação ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

V	Volume (L)
R _M	Resistência da membrana (m ⁻¹)
R _F	Resistência ao <i>fouling</i> (m ⁻¹)
R _C	Resistência à polarização por concentração (m ⁻¹)
R _T	Resistência total (m ⁻¹)
HPLC	Cromatógrafo líquido de alto desempenho

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O meio ambiente e o uso sustentável dos recursos naturais têm sido a grande preocupação da população nas últimas décadas. O gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos (RSU) tem como objetivo garantir a qualidade da saúde e o bem estar físico e social da população. Em termos de destinação final ambientalmente correta para os RSU, os aterros sanitários são os mais utilizados no Brasil, pois é a forma mais econômica quando comparados à compostagem e à incineração. No entanto, esse sistema gera subprodutos que causam impactos ambientais, tais como o lixiviado e os gases, os quais precisam ser drenados, coletados e tratados de forma adequada para evitar a contaminação do lençol freático, do solo e da atmosfera.

É indispensável um sistema de tratamento capaz de reduzir os danos causados pelo lançamento do lixiviado gerado pela decomposição dos RSU. O tratamento do lixiviado de aterros sanitários apresenta-se como um desafio devido à alta concentração de matéria orgânica não biodegradável, amônia e compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos. Dessa forma, o sucesso da escolha dos processos a serem aplicados no tratamento do lixiviado reside no conhecimento das propriedades deste efluente. De fato, o grande problema enfrentado é a grande variação da composição do lixiviado ao longo do tempo.

Os sistemas mais amplamente utilizados no tratamento do lixiviado são os sistemas biológicos e o processo de coagulação/floculação. Esses métodos, apesar de reduzirem consideravelmente a matéria orgânica presente, não são suficientes para o enquadramento conforme os padrões de lançamento da legislação vigente. O desafio, então, está em encontrar as melhores condições de operação dos sistemas convencionais em conjunto com outras técnicas de tratamento, como os processos de separação por membranas (PSM).

Os PSM são capazes de remover contaminantes que não são removidos pelos processos convencionais, entre eles as substâncias não biodegradáveis e grande quantidade de compostos patogênicos.

Dentro deste contexto, o foco deste trabalho é estudar a aplicação dos PSM no tratamento do lixiviado gerado no aterro sanitário Rincão das Flores, localizado no município de Caxias do Sul/RS, a fim de atingir os padrões estabelecidos pela legislação vigente e evitar a contaminação do meio ambiente. Assim, o presente estudo tem por objetivo avaliar, em escala de bancada, o tratamento do lixiviado por PSM com a finalidade de reduzir a matéria orgânica, a cor e, desta forma, tornar o efluente adequado para ser disposto no meio ambiente.

A primeira etapa do trabalho consistiu na aquisição e montagem do sistema em escala de bancada e do módulo de microfiltração (MF). Os objetivos específicos do trabalho encontram-se listados a seguir:

- caracterizar o sistema de MF em relação à permeabilidade hidráulica, retenção e compactação;
- estudar das resistências e do *fouling* nas membranas;
- avaliar do uso de sistema de membranas de eletrodialise (ED) e osmose inversa (OI) para a remoção de cor;
- avaliar dos principais parâmetros físicos e químicos do lixiviado e eficiência dos PSM.

Nos próximos capítulos serão apresentados os fundamentos teóricos relevantes para o entendimento do presente estudo, a metodologia utilizada e por fim serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre a formação e as características do lixiviado gerado em aterro sanitário, assim como, os danos causados ao meio ambiente, quando o mesmo é descartado de forma inadequada. São apresentados, também, os fundamentos teóricos sobre os Processos de Separação por Membranas (PSM) e os fatores que afetam esse sistema. Além disso, foi realizada uma revisão dos trabalhos publicados nos últimos anos que utilizam sistemas de membranas no tratamento terciário de lixiviado de aterro sanitário.

2.1 RESÍDUO SÓLIDO URBANO

A norma NBR-10004/2004 (ABNT, 2004) define resíduo sólido como:

“Resíduos nos estados sólidos ou semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”

Essa norma classifica os resíduos quanto a sua periculosidade à saúde pública e ao meio ambiente. Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são materiais heterogêneos (orgânicos ou inorgânicos) resultantes da atividade humana, os quais apresentam composição que varia de acordo com fatores sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos de cada região. Os RSU

constituem uma fonte de poluição que deve ser tratada e destinada corretamente a fim de garantir a preservação do meio ambiente e a segurança da saúde pública.

A geração de resíduos sólidos domiciliares no Brasil é de cerca de $0,6 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ e mais de $0,3 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ de resíduos de varrição, limpeza de logradouros e entulhos. Em algumas cidades como São Paulo, Rio de Janeiro e Curitiba esse índice pode chegar a $1,3 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ (IBAM, 2001).

O tratamento dos RSU é definido como uma série de procedimentos que visam à redução da quantidade e de seu potencial poluidor. Para tanto, deve-se impedir o descarte de resíduos em locais inadequados e realizar o tratamento para transformá-lo em material inerte ou biologicamente estável (IBAM, 2001). Os impactos gerados pelos resíduos sólidos municipais podem estender-se para a população através da contaminação de corpos d'água e dos lençóis subterrâneos (MORAIS, 2005).

A gestão dos RSU é realizada pelo setor público através de planos de gerenciamento de resíduos sólidos, os quais devem envolver os serviços de limpeza urbana e de saneamento. A adoção de estratégias técnicas e operacionais de redução do consumo de recursos naturais contribui para a prevenção da poluição.

Além do envolvimento do setor público, é necessária a mobilização da comunidade em geral, através do emprego da educação ambiental, que aborda não somente questões ambientais, mas também valores morais e de cidadania. O tratamento mais eficaz para o resíduo urbano é o realizado pela própria população quando a mesma está disposta a reduzir a quantidade de lixo, evitando o desperdício, reaproveitando materiais e separando os recicláveis, ou seja, se desfazendo do lixo produzido de forma correta. Dessa forma, com a população consciente de seus deveres, os impactos negativos no meio físico pela disposição inadequada dos RSU poderão ser reduzidos.

É importante salientar que a relatividade da característica inservível do lixo, ou seja, aquilo que já não apresenta nenhuma serventia para quem o descarta, para outro pode se tornar matéria-prima para um novo produto ou processo. Assim, a ideia de reaproveitamento do lixo também é uma forma de reduzir os impactos ambientais.

2.1.1 ATERRO SANITÁRIO

O aterro sanitário é um dos meios de destinação final de RSU mais utilizados, pois é uma opção mais econômica quando comparado à incineração ou à compostagem (AHMED e LAN, 2012). Os aterros sanitários têm por objetivo a disposição do resíduo no solo, sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Para tanto é necessário o acompanhamento ambiental durante a fase de concepção, operação e por um longo período após o encerramento. Isso se deve, entre outros fatores, à geração de lixiviado que, se não tratado adequadamente, pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas mais próximas (RAFIZUL E ALAMGIR, 2012).

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2008), no Brasil, os aterros sanitários correspondem a apenas 27,7% da disposição final de RSU coletados, enquanto que 22,5% são dispostos em aterros controlados e 50,8% em lixões sem medidas de controle ambiental.

Entre 2000 e 2008 o percentual de municípios brasileiros que destinavam seus resíduos em vazadouros a céu aberto caiu de 72,3% para 50,8%, enquanto os que utilizavam aterros sanitários cresceram de 17,3% para 27,7% (IBGE, 2008). Ao mesmo tempo, o número de programas de coleta seletiva aumentou bastante, passando de 451 em 2000, 994 em 2008 e para 1796 em 2011. Esses programas concentram-se, sobretudo, nas regiões Sul e Sudeste, onde, respectivamente, 55,8% e 41,5% dos municípios informaram ter coleta seletiva em todos os distritos (IBGE, 2011).

A elaboração e implantação do projeto de aterro sanitário seguem as normas técnicas ABNT NBR 8419/1992 e ABNT NBR 15849/2010 que tem por objetivo a disposição do resíduo no solo, minimizando os impactos ambientais. A concepção do projeto deve prever o sistema de operação, drenagem das águas pluviais, impermeabilização da base do aterro, cobertura final, sistemas de coleta de percolados e gases gerados e sistema de monitoramento e fechamento do aterro. Outro fator importante a ser considerado são as distâncias mínimas de corpos hídricos, lençóis freáticos e núcleos residenciais. Os aterros devem ser capazes de conter os poluentes passíveis de atenuação no solo através de processos de degradação ou retenção físico-química.

A Figura 2.1 apresenta um esquema com as etapas de construção, operação e encerramento do aterro sanitário.

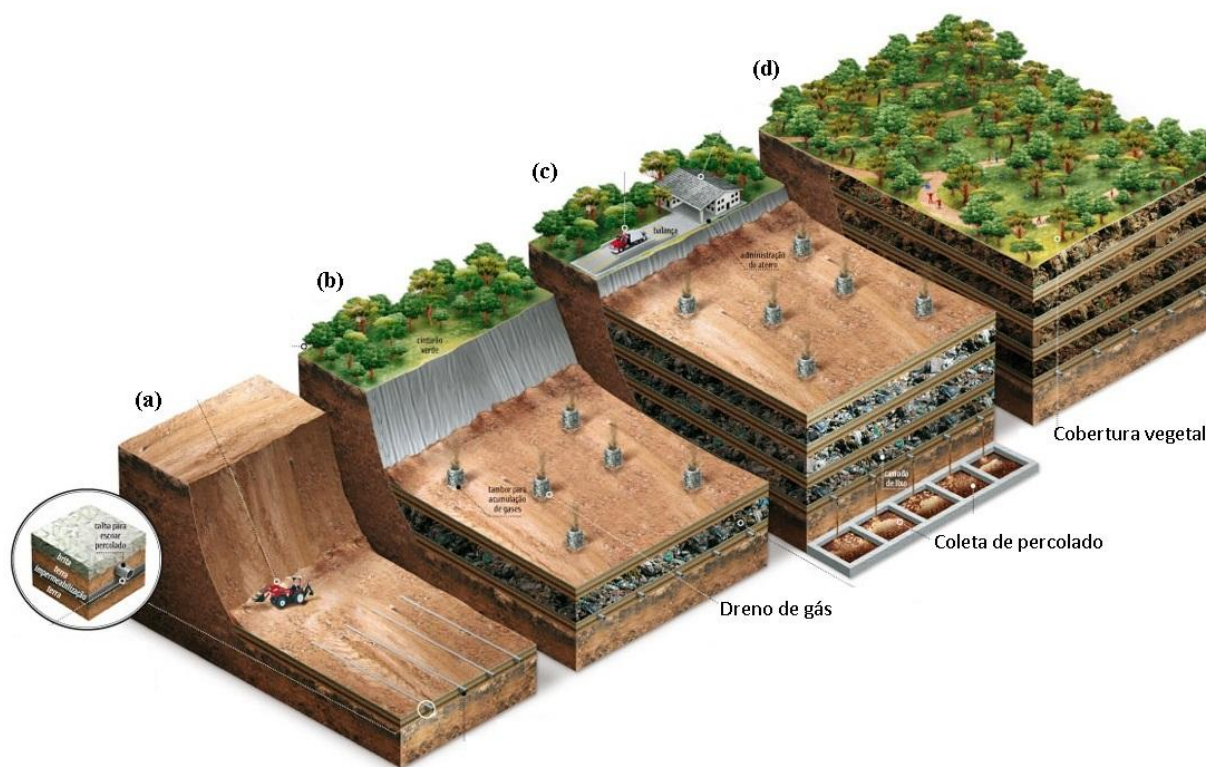


Figura 2.1: Esquema de construção de aterro sanitário: (a) vista inicial com o terreno escavado e compactado, drenos de lixiviado e manta de proteção; (b) vista após a primeira camada de lixo, com inserção dos drenos de gases; (c) vista com várias camadas fechadas e os tanques de coleta do lixiviado e (d) aterro encerrado.

Fonte: Adaptado de Borges (2010).

A construção do aterro inicia com a escavação do terreno e compactação do solo no fundo, conforme esquema apresentado na Figura 2.1. O solo não deve ser muito arenoso para evitar possíveis infiltrações de percolado. Em seguida é colocada uma manta de polietileno de alta densidade e sobre ela uma camada de argila e de brita, por onde será feita a drenagem do percolado para tanques de acúmulo. O lixo disposto na célula é compactado periodicamente e coberto por uma camada impermeável de polietileno de alta densidade (PEAD) a cada 5 metros. Há também drenos de gás, que são uma rede de tubos verticais feitos com brita ou tubos perfurados, os quais permitem a condução dos gases até a superfície. Quando a célula atinge a sua capacidade máxima, é realizada a impermeabilização e a cobertura vegetal. Mesmo cessada a disposição de lixo, o aterro continua a produzir gases e lixiviado por um longo período, os quais devem ser coletados e tratados.

2.2 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE RSU EM ATERROS SANITÁRIOS (FORMAÇÃO DO LIXIVIADO)

O chorume é o líquido proveniente dos fenômenos físicos, químicos e biológicos sofridos por um dado volume de resíduos em um sistema fechado, sem trocas de matéria com o exterior (FLECK, 2003).

O lixiviado de aterro sanitário deve ser definido como a mistura do chorume, originado da digestão da matéria orgânica por ação de microrganismos, com a água da chuva que infiltra no aterro e a água contida no próprio resíduo (AHMED e LAN, 2012; RENOU et al., 2008; KOSHY et al., 2007).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT 8419/1992) define lixiviado como: “líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos RSU que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO)” (ABNT, 2004).

A decomposição dos resíduos, após sua disposição no aterro, ocorre devido a diferentes processos físicos, químicos e biológicos, que afetam constantemente as características do lixiviado. Dentre estes, os processos biológicos predominam e controlam os demais. Segundo SOUTO (2009), os processos químicos estão associados a mudanças de pH, oxidação, redução, dissolução, precipitação, complexação e outras reações químicas no interior do aterro. A decomposição física, no entanto, envolve as etapas de sorção e difusão entre o resíduo e a água.

A idade do aterro é o fator que mais afeta as características do lixiviado formado. De acordo com SOUTO (2009), a evolução do aterro divide-se em quatro fases de decomposição dos resíduos: aeróbia, anaeróbia ácida, metanogênica instável e metanogênica estável. AZIZ et al. (2010), no entanto, classificam as fases do aterro em fase de transição (0-5 anos), fase ácida (5-10 anos), fase de fermentação metanogênica (15 – 20 anos) e fase de maturação final (acima de 20 anos).

Geralmente, explica AZIZ et al. (2010), conforme o aterro vai se tornando velho, a decomposição biológica dos resíduos depositados sofre uma mudança de um período relativamente curto para um período longo de decomposição que apresenta duas subfases distintas: ácida e metanogênica.

Dessa forma, para melhor descrever as etapas de decomposição dos resíduos no interior do aterro, dividiu-se em: fases aeróbia, anaeróbia ácida, metanogênica e de maturação final.

2.2.1 FASE AERÓBIA

Nesta primeira fase os resíduos depositados no aterro contêm grande quantidade de ar e a decomposição é aeróbia. Nesta etapa, os microrganismos degradam a matéria orgânica com o consumo de oxigênio. Normalmente esta fase é rápida devido aos limites da quantidade de oxigênio presente no meio e dura menos de um mês (LO, 1996). Outros autores relatam que é possível injetar ar no interior do aterro de forma a retardar a primeira fase.

Durante a etapa aeróbia a matéria orgânica é degradada parcialmente por bactérias gerando alguns ácidos orgânicos (ácidos butírico e propiônico) e gás carbônico (AZIZ et al., 2010). A elevada pressão parcial do gás carbônico faz com que ele aumente sua dissolução na fase líquida, diminuindo o valor do pH.

BOOTHE et al. (2001) estudaram a decomposição dos resíduos depositados em uma célula de aterro sanitário e as características do lixiviado produzido durante a fase aeróbia de biodegradação. Devido à introdução de oxigênio no interior da célula em estudo, verificou-se o rápido crescimento de microrganismos aeróbios. No entanto, os autores verificaram que o aumento do número de microrganismos aeróbios foi maior no lixiviado do que no interior da célula. Isso é devido ao rápido consumo do substrato do interior da célula pelos microrganismos, resultando na estabilização do mesmo e proporcionando o surgimento de bactérias anaeróbias facultativas (BOOTHE et al., 2001)

2.2.2 FASE ANAERÓBIA ÁCIDA

A elevada concentração de matéria orgânica e a compactação dos resíduos são fatores que garantem o estabelecimento de condições anaeróbias. Os microrganismos em meio ácido convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, amônia, hidrogênio e ácidos orgânicos (SOUTO, 2009).

A reação de biodegradação anaeróbia ácida dos componentes orgânicos no aterro ocorre em duas etapas. Primeiramente, as moléculas complexas, como por exemplo, a glicose, são hidrolisadas por bactérias formando produtos solúveis. Em seguida, esses produtos solúveis são convertidos por

bactérias ácidas formando ácidos orgânicos simples, dióxido de carbono e hidrogênio. Os principais ácidos produzidos são o ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico e etanol.

2.2.3 FASE METANOGÊNICA

Inicialmente ocorre no interior do aterro a transição entre as fases ácida e metanogênica, ou seja, é o período até que seja atingido o equilíbrio entre as populações produtoras e consumidoras de ácidos orgânicos (SOUTO, 2009). A duração deste período depende das variações na vazão de lixiviado e mudanças de temperatura.

Atingida a fase metanogênica, a população de bactérias acetanogênicas e metanogênicas se tornam suficientes para consumir os ácidos orgânicos voláteis produzidos pelas bactérias acidogênicas, no aterro sanitário (SOUTO, 2009).

De acordo com JOHARI et al. (2012), o metano é produzido pela quebra de moléculas de ácidos ou pela reação de redução do CO_2 com H_2 . JOHARI et al. (2012) demonstraram que a proporção de gás metano e de gás carbônico no gás emitido por um aterro sanitário localizado na Península de Malásia, é de 50-54% e de 40-46%, respectivamente. Outros gases como amônia, hidrogênio e gás sulfídrico também podem ser encontrados. O consumo de quase toda a matéria orgânica biodegradável ocorre na fase metanogênica. Os processos de hidrólise e fermentação não são interrompidos nesta fase. O que se verifica é que o consumo de produtos da acidogênese tende a se igualar a velocidade de produção dos mesmos (SOUTO, 2009).

2.2.4 FASE DE MATURAÇÃO FINAL

Após o término de depósito de resíduo no aterro, isto é, quando o aterro é encerrado, há uma redução da concentração de compostos orgânicos e inorgânicos no lixiviado, que tende a um pH em torno de 7. Assim, as flutuações vão sendo amortecidas à medida que o aterro envelhece.

O planejamento e a implantação de aterros sanitários no Brasil não têm considerado o seu potencial energético, para isso o aterro deve ser construído de acordo com as normas e princípios do aterro sanitário, porém com modificações que permitam maior geração de gás e seu aproveitamento como fonte de energia.

O biogás produzido nos aterros destaca-se como uma importante fonte de energia alternativa, o seu aproveitamento é utilizado na geração de energia elétrica, vapor ou como combustível automotivo. Destas aplicações, a mais utilizada é o emprego do biogás diretamente nas caldeiras, para a utilização industrial do vapor gerado.

JOHARI et al. (2012) apresentaram uma comparação da emissão de gás metano na atmosfera proveniente de aterro sanitário e verificaram que em países subdesenvolvidos, como o Brasil, a produção é menor. Porém, devido à implantação de programas de reciclagem e melhorias na tecnologia, a tendência é o aumento na produção de metano.

Vários estudos têm sido realizados sobre a viabilidade econômica da utilização dos gases gerados em aterros sanitários na geração de energia (CARESANA et al., 2011; RUBIO-ROMERO et al., 2013). Os principais componentes do biogás são o metano, dióxido de carbono, ácido sulfídrico, amônia e nitrogênio. O valor energético do biogás é determinado pela concentração de metano, dessa forma, muitos autores estudaram a purificação dos gases para o aumento da eficiência em processos de geração de energia (RASI et al., 2010; PAPADIAS et al., 2012; PIECHOTA, et al., 2012; LOMBARDI e CARNEVALE, 2013). De acordo com THEMELIS e ULLOA. (2007), os Estados Unidos apresentam o maior número de aterros que captam o gás com o propósito de geração de energia.

Assim, cria-se uma perspectiva de amortizar parte do passivo ambiental causado pelo destino final de resíduos no solo, pelo aproveitamento energético dos gases gerados.

2.3 CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO

Os aterros sanitários liberam uma ampla variedade de substâncias químicas resultantes da degradação dos resíduos na forma de lixiviado, gás e material particulado. As características do lixiviado de aterro sanitário variam de acordo com diversos fatores como as propriedades do solo, condições meteorológicas, composição do lixo, idade e condições de operação do aterro (SILVA et al., 2004 e AZIZ et al., 2010). O lixiviado pode conter grandes quantidades de contaminantes orgânicos medidos em DBO e DQO, amônia, hidrocarbonetos halogenados, sólidos suspensos e significativa quantidade de metais pesados e sais inorgânicos. É possível encontrar, ainda, fenóis, nitrogênio e fósforo (AZIZ et al., 2010).

O lixiviado é uma mistura complexa de componentes orgânicos e inorgânicos que podem apresentar toxicidade desconhecida. KOSHY et al. (2007) estudaram a biorreatividade e a toxicidade do lixiviado gerado em três aterros sanitários, localizados no País de Gales. Dentre os aterros avaliados, dois deles recebiam resíduos industriais e hospitalares antes de começarem a receber exclusivamente resíduos domésticos, e o terceiro aterro recebia apenas resíduo doméstico e estaria, atualmente, encerrado. O aterro encerrado, apesar de produzir 20% do lixiviado gerado pelos demais aterros, apresentou maior toxicidade devido à presença de espécies reativas causadoras de danos à saúde humana, além dos riscos ambientais.

A concentração de poluentes removidos dos resíduos é frequentemente atribuída ao volume de água que infiltra no aterro e ao processo natural de degradação. Além disso, a composição do lixiviado varia em função da idade do aterro.

De forma geral, o lixiviado produzido em aterros jovens é caracterizado pela presença de ácidos voláteis, resultantes da fermentação da fase ácida. Em aterros velhos, observa-se a presença de matéria orgânica e de substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos) devido aos processos metanogênicos (KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2008; SIR et al., 2012).

A matéria orgânica presente em aterros velhos já está estabilizada de forma que a utilização apenas de sistemas de tratamentos biológicos não é mais suficiente. Além dos elevados níveis de compostos recalcitrantes encontrados em lixiviados, a sua toxicidade também é motivo de preocupação (SILVA et al. 2004).

A biodegradabilidade do lixiviado é a capacidade de decomposição da matéria orgânica pela ação de microrganismos e pode ser medida pela razão DBO_5/DQO . Isso é devido ao poder de oxidação do dicromato de potássio, utilizado na análise da DQO pelo Método 5220D do Standard Methods, ser maior que a ação dos microrganismos utilizado no Método 5220B do Standard Methods, exceto em raros casos como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Dessa forma, os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais os valores de DBO se aproximarem aos de DQO, maior a biodegradabilidade do lixiviado, ou seja, valores de DBO_5/DQO próximos a 1,0, mais facilmente o lixiviado pode ser tratado biologicamente.

SINGH et al. (2012) caracterizaram o lixiviado proveniente de três aterros sanitários localizados na Florida – EUA, os quais operam a mais de 15 anos. Foram verificados elevados valores de pH, cor escura, baixa DBO₅ e alta DQO, de forma que a razão DBO₅/DQO variou entre 0,02 e 0,14, indicando uma baixa biodegradabilidade.

De acordo com MORAVIA (2010), quando a relação DBO₅/DQO torna-se muito baixa, verifica-se a predominância de matéria orgânica refratária sobre matéria orgânica biodegradável, característica dos lixiviados de aterros mais antigos. Neste caso, provavelmente a concentração de ácidos graxos voláteis será muito baixa, tornando mais indicado o tratamento fundamentado em processos físico-químicos.

Estudos apresentados por KULIKOWSKA e KLIMIUK (2008) revelam que a concentração de compostos orgânicos expressos em DQO reduziu de 1800 mg DQO·L⁻¹ no início da operação de um aterro sanitário, localizado na Polônia, para 610 mg DQO·L⁻¹ após 4 anos de operação. A razão DBO₅/DQO verificada pelos autores foi de 0,4 no início dos estudos, sugerindo que parte da matéria orgânica era biodegradável e de 0,13 no final dos 4 anos, indicando uma significativa quantidade de material não biodegradável.

Após a degradação, apenas os compostos com elevada massa molar permanecem no lixiviado e a DBO é reduzida mais rapidamente que a DQO, resultando em uma razão DBO₅/DQO muito baixa (KURNIAWAN et al., 2006). As características comuns em lixiviados estabilizados são elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (3.000-5.000 mg·L⁻¹), moderadas a altas concentrações de DQO (5.000-20.000 mg·L⁻¹) e baixos valores de DBO₅. Estudos realizados por AZIZ et al. (2007) revelaram dois intervalos de DBO₅, de 2.000-30.000 mg·L⁻¹ e 100-200 mg·L⁻¹, para lixiviados gerados em aterros jovens e velhos, respectivamente.

Os compostos nitrogenados são um dos principais poluentes presentes no lixiviado, o nitrogênio amoniacal está presente na matéria inorgânica do lixiviado enquanto que o nitrogênio total kjeldahl (NTK) é a soma do nitrogênio orgânico e do amoniacal. De modo geral, a amônia (NH₃) é convertida em íon amônio (NH₄⁺) por reações de degradação, decomposição e hidrólise passando depois para nitrito (NO₂⁻) e finalmente para nitrato (NO₃⁻) na presença de grandes quantidades de oxigênio dissolvido. AZIZ et al. (2010) observaram intervalos de nitrogênio total de 200-700 mg·L⁻¹, 700-1800 mg·L⁻¹ e 100-600 mg·L⁻¹ para aterros aeróbios (não aerado e aerado) e anaeróbios, respectivamente.

A concentração de nitrogênio amoniacal pode apresentar grandes variações entre o lixiviado produzido em um aterro e outro, desde 66-364 mg N-NH₃·L⁻¹ (KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2008), 800 mg N-NH₃·L⁻¹ (SILVA et al., 2004), 1188-1812 mg N-NH₃·L⁻¹ (AGHAMOHAMMADI et al., 2007) até 5210 mg N-NH₃·L⁻¹ (LOPEZ et al., 2004). O pH influencia nas formas de amônia presentes no meio, de acordo com RODRIGUES (2004), em pH menor que 8, praticamente toda a amônia está na forma de NH₄⁺, entre valores de pH 8 e 11 a amônia aparece na forma de NH₃ e NH₄⁺ enquanto que acima de pH 11 somente na forma de NH₃.

KULIKOWSKA e KLIMIUK (2008) monitoraram a concentração de nitrogênio amoniacal em um aterro sanitário na Polônia o qual aumentou de 98 mg N-NH₃·L⁻¹ para 364 mg N-NH₃·L⁻¹, após um período de 4 anos. RAFIZUL e ALAMGIR (2012), no entanto, identificaram a redução na concentração de nitrogênio amoniacal com o envelhecimento do aterro. Os autores atribuem essa redução à hidrólise e à fermentação das frações de compostos biodegradáveis. Outro fator que contribui para essa redução é o fato de que não há mecanismos de decomposição das proteínas presentes no resíduo sob condições metanogênicas.

De acordo com TCHOBANOGLIOUS et al. (1993), valores de nitrogênio amoniacal entre 10-800 mg·L⁻¹ e 20-40 mg·L⁻¹ são encontrados em aterros jovens e velhos, respectivamente.

Segundo CLEMENT e MERLIN (1995), o lixiviado com concentrações de nitrogênio amoniacal entre 500 e 1000 mg·L⁻¹, juntamente com DQO acima de 2000 mg·L⁻¹ e alta alcalinidade é considerado de difícil tratamento por processos biológicos, principalmente devido a alta toxicidade do nitrogênio.

Os metais pesados apresentam-se, em geral, em baixas concentrações – 0,022 mg Cd·L⁻¹, 0,22 mg Zn·L⁻¹, 0,01 mg Cu·L⁻¹, 0,05 mg Cr·L⁻¹. De modo geral, as concentrações de metais pesados são maiores em aterros jovens, durante a fase ácida, devido ao alto grau de solubilização resultante da redução do pH pela produção de ácidos orgânicos. Com o envelhecimento do aterro e o aumento dos valores de pH, a solubilidade dos metais diminui, exceto para o chumbo que forma compostos estáveis com os ácidos húmicos (KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2008).

O lixiviado de aterro sanitário é um efluente complexo, pois apresenta contaminantes perigosos. Componentes fenólicos como o bisfenol A, ésteres de ácido ftálico, ambos classificados como componentes tóxicos devido aos distúrbios endócrinos que causam em seres humanos, são

geralmente encontrados em lixiviados de aterros sanitário. Esses componentes são provenientes de contaminação por produtos sintéticos como plásticos e cosméticos no resíduo disposto no aterro (ASAKURA et al., 2004).

2.4 PROCESSOS TRADICIONAIS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO

Um dos principais desafios no tratamento do lixiviado é a variabilidade em sua composição influenciada pela idade do aterro e o pelo grau de estabilização do resíduo sólido (KHERADMAND et al., 2010). Várias tecnologias são aplicadas no tratamento de lixiviado. Geralmente, os processos biológicos são indicados para tratar lixiviado com alta relação DBO_5/DQO , pois esses sistemas apresentam um baixo custo operacional (SINGH et al., 2012).

Os processos anaeróbios são uma alternativa econômica no tratamento do lixiviado. Estes sistemas oferecem o controle da poluição e a recuperação de energia, simultaneamente. O principal produto da decomposição anaeróbia é o biogás, assim chamado por apresentar em sua composição principalmente o metano e o dióxido de carbono. Gás hidrogênio, monóxido de carbono, ácido sulfídrico dentre outros componentes são encontrados em menores concentrações. Os sistemas biológicos anaeróbios oferecem muitos benefícios em relação aos sistemas aeróbios como a baixa geração de lodo excedente, menor necessidade de nutrientes e reduzido consumo de energia. Geralmente, o sistema anaeróbio requer um pós-tratamento aeróbio para a remoção completa dos compostos biodegradáveis.

KHERADMAND et al. (2010) avaliaram o tratamento do lixiviado produzido no aterro sanitário de Shiraz, na região central do Irã, a partir de sistema biológico anaeróbio – aeróbio combinado. A configuração do sistema de tratamento consistiu em dois digestores anaeróbios em série seguidos por um sistema de lodos ativados. Os autores variaram a carga orgânica na entrada do sistema de forma que a eficiência total na remoção de DQO variou de 83-94% e de DBO_5 de 91-96%. Os autores ressaltam que as contribuições na remoção de DQO do primeiro e do segundo digestor anaeróbio e do lodo ativado foram de 73%, 19% e 2%, respectivamente. As proporções verificadas na remoção de DBO_5 foram similares. No entanto, o sistema proposto pelos autores não foi eficiente na remoção de amônia, segundo os autores a degradação de proteínas e aminoácidos pode ter causado a formação de compostos que inibiram a fase metanogênica. Dessa forma, uma

alternativa para a remoção de nitrogênio amoniacal seria por meio de processos de nitrificação/desnitrificação, os quais auxiliariam, inclusive, na remoção de DQO remanescente.

Uma alternativa utilizada quando se verifica a diminuição da eficácia dos métodos de tratamento biológicos, causados pela redução da biodegradabilidade do lixiviado em casos de aterros antigos, são os métodos físico-químicos como coagulação, oxidação química, adsorção e sistemas com membranas (KHERADMAND et al., 2010).

SINGH et al. (2012) relataram em seu trabalho testes físico-químicos realizados com lixiviados de aterros antigos em que foram obtidas remoções de, aproximadamente, 40% de DQO e 40-60% dos ácidos húmicos e fúlvicos. Resultados parecidos foram obtidos por LI et al. (2010), que relataram ensaios com lixiviado do aterro sanitário da cidade de Tianjin na China, o qual apresentava razão DBO_5/DQO próximo a 0,05. Os autores obtiveram eficiências na remoção de DQO que variaram de 50 a 70%, de acordo com o coagulante e condições de operação dos testes.

De maneira geral, não há uma tecnologia atuando isoladamente no tratamento de efluentes com elevada carga orgânica e compostos recalcitrantes, como o lixiviado de aterro sanitário. As soluções, então, são baseadas em sistemas combinados, os quais levam em consideração à eficiência e o custo do tratamento.

2.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os PSM são caracterizados pela capacidade de retenção simultânea de espécies e produtos que passam através da membrana semipermeável. O desempenho das membranas é avaliado pela seletividade, propriedades mecânicas e químicas e estabilidade térmica do material. Além disso, a morfologia e a natureza do material que a constitui define o tipo de aplicação e a eficiência da separação.

Atualmente, os PSM são utilizados na indústria em substituição a processos como a destilação, liquefação, centrifugação e a evaporação. Dentre as vantagens de utilização dos PSM pode-se citar: a economia de energia, pois na maioria dos processos não há mudança de fases, o processamento de soluções que contêm compostos termolábeis, pois operam a temperatura ambiente e a possibilidade de escalonamento a partir do aumento do número de módulos.

2.5.1 MEMBRANAS

A membrana é definida como uma barreira semipermeável que separa duas fases homogêneas e restringe parcial ou totalmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases.

As membranas podem ser classificadas em densas e porosas. Nas membranas densas o transporte dos componentes da solução envolve a sorção e a difusão através do material que as constituem. O transporte em membranas porosas, no entanto, ocorre devido à diferença de tamanho entre as partículas e os poros da membrana. Segundo MULDER (1996), nas membranas densas ocorre etapas de dissolução e de difusão através do material constituinte da membrana, já nas membranas porosas o transporte ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana.

Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. Membranas isotrópicas, ou também chamadas de simétricas, apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas, ou assimétricas, apresentam uma região superior mais fina e fechada, chamada de pele, com aproximadamente 1 μm de espessura, com ou sem poros, suportada por uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões da membrana são constituídas de um único material, a membrana é denominada anisotrópica integral, e quando apresenta materiais diferentes é denominada anisotrópica composta (MULDER, 1996).

Os parâmetros de natureza morfológica que caracterizam as membranas porosas são a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura. Nas membranas densas, esses parâmetros são descritos pelas características do polímero utilizado, a espessura do filme polimérico, as características dos componentes da solução a serem separados e do suporte poroso, em caso de membranas compostas (MULDER, 1996).

De acordo com o tipo de material utilizado na fabricação as membranas são classificadas em orgânicas e inorgânicas. As membranas orgânicas são produzidas com materiais poliméricos sintéticos ou biológicos como polipropileno (PP) e poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), enquanto que as membranas inorgânicas são confeccionadas com materiais cerâmicos, vítreos e metálicos. O uso de membranas cerâmicas para o tratamento de água tem se tornado popular nos últimos anos devido às vantagens em relação às membranas poliméricas, como a elevada seletividade,

estabilidade química e mecânica, suportam altas temperaturas e apresentam alta hidrofiliçidade (ZHANG et al., 2013; CHI-SHENG e LEE, 1999).

Em função do material polimérico utilizado, as membranas poliméricas podem ser divididas em hidrofílicas ou hidrofóbicas. Membranas hidrofílicas apresentam maior afinidade pela água e podem ser sintetizadas a partir de materiais como, por exemplo, éster de celulose, policarbonato (PC), polissulfona (PS), polietersulfona (PES), poliamida (PI) e polieteramida (PEI). Membranas hidrofóbicas adsorvem componentes que são hidrofóbicos ou anfóteros, resultando na ocorrência do *fouling* quando estes compostos estão presentes em solução. Muitas proteínas possuem regiões hidrofóbicas com estruturas que interagem fortemente com materiais hidrofóbicos, essas membranas são confeccionadas, por exemplo, a partir de polipropileno (PP) ou polietileno (PE) (VICKERS, 2005).

Os PSM mais utilizados industrialmente são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Enquanto que a MF remove partículas em suspensão e coloidais, a UF permite a remoção de partículas e moléculas maiores que 10 nm (BARREDO-DAMAS et al., 2010). A NF é um PSM que permite a difusão de íons monovalentes da solução e rejeita os íons bivalentes e multivalentes. A OI, no entanto, rejeita todos os sais em solução aquosa, de forma que a classificação dessas membranas ocorre pela porcentagem de rejeição a determinados íons, sob condições específicas.

As membranas são acondicionadas dentro de módulos, que são definidos como a parte central de um sistema de membranas e devem ser escolhidos de acordo com fatores como: a densidade de empacotamento ($m^2 \cdot m^{-3}$); custo; tendência ao *fouling*; características da operação e da solução a ser permeada; limpeza, substituição e manutenção. Os principais tipos de módulos de membranas são: tubular; fibra-oca; espiral e placa plana.

O módulo fibra-oca é composto por um feixe de membranas poliméricas em formato cilíndrico. Esse feixe de membranas é preso nas extremidades por placas, e inserido dentro de um tubo maior, a ideia é a mesma que um trocador de calor casco e tubos. A alimentação pode ocorrer pelo interior do tubo e ser coletada nas extremidades das fibras, ou vice-versa. Esse tipo de configuração apresenta vantagens como a elevada área de permeação, facilidade na operação e manutenção e baixo custo (MULDER, 1996).

No módulo espiral são utilizados espaçadores entre as membranas, enquanto um dos espaçadores serve para a coleta do permeado o outro serve para o escoamento da solução de alimentação. O conjunto espaçadores-membranas forma um envelope, que é enrolado em torno de um duto perfurado, para coletar o permeado.

O módulo tubular é utilizado principalmente em processos de UF e MF, quando ocorre a possibilidade de operação com velocidades de escoamento maiores. A membrana é suportada interna ou externamente em suporte poroso, confeccionado com material cerâmico, fibra de vidro, polimérico, carbono ou aço inoxidável.

Nos sistemas de PSM são utilizados, de modo geral, duas configurações de escoamento: o modo convencional ou *dead-end* e o modo tangencial ou *cross-flow*. No escoamento tangencial a solução flui paralelamente à superfície da membrana enquanto que o fluido é transportado transversalmente à mesma. No escoamento convencional a alimentação escoava perpendicularmente à superfície da membrana, promovendo o acúmulo de partículas na superfície promovendo, algumas vezes, a formação de uma camada semelhante a uma torta (MULDER, 1996). A Figura 2.2 apresenta um desenho esquemático dos tipos de escoamentos.

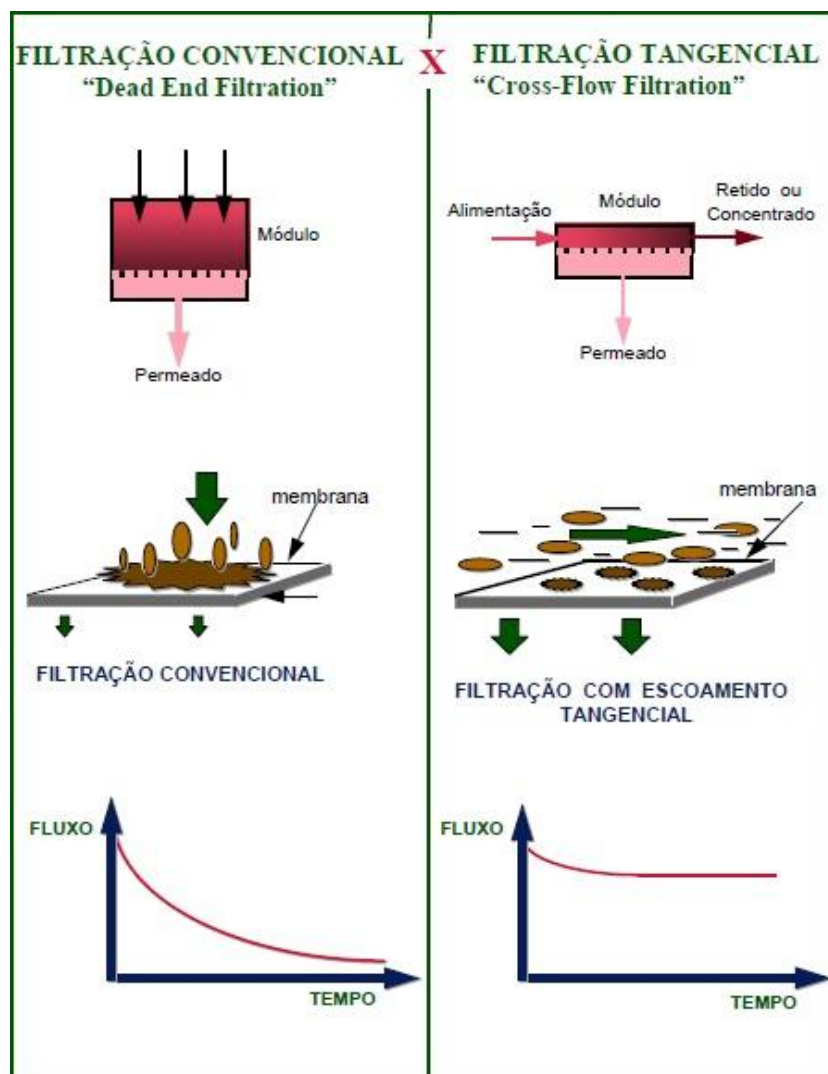


Figura 2.2: Esquema de modos de operação e curvas de fluxo
Fonte: Habert et al., 2006.

A configuração de escoamento do tipo tangencial diminui a formação da camada de torta na superfície da membrana, mantendo-a com espessura reduzida. Dessa forma é possível de se obter um sistema em estado quase estacionário por um longo período de tempo (RIPPERGER e ALTMANN, 2002).

Os dois principais fenômenos limitantes em PSM são o acúmulo de soluto próximo à superfície da membrana, conhecido como polarização por concentração e o *fouling* que é caracterizado por um conjunto de fatores tais como bloqueio de poros, adsorção, precipitação de substâncias, entre outros. O desenvolvimento de membranas mais robustas, com menor tendência ao

fouling e, ao mesmo tempo, com maiores resistências química, mecânica e térmica é um objetivo a ser alcançado para aumentar as aplicações e o uso dos PSM. Estes dois fenômenos serão abordados mais detalhadamente neste capítulo.

Além disso, como neste trabalho foram empregados os processos de MF, OI e eletrodialise (ED), estes serão descritos brevemente a seguir.

2.5.2 MICROFILTRAÇÃO

A MF é um PSM utilizado na separação/retenção de componentes de misturas em suspensão ou emulsão. A força motriz utilizada no processo é o gradiente de potencial químico expresso em termos de diferença de pressão através da membrana.

De acordo com MASSE et al. (2007), a MF é caracterizada pela retenção de partículas com tamanhos na ordem de 0,1 a 5 μm . MULDER (1996), no entanto, caracteriza a MF pela retenção de partículas que variam de 0,05 a 10 μm . Por outro lado, RIPPERGER e ALTMANN (2002) apresentam uma faixa mais abrangente, caracterizando o processo de MF quanto ao tamanho de poro de 0,02 a 20 μm .

As membranas de MF são indicadas na aplicação de processos onde se deseja separar material em suspensão, coloides, bactérias ou ainda no tratamento de efluente proveniente de sistema biológico (MASSE et al., 2007). WAEGER (2010), usando o processo de MF (0,2 μm) com membranas cerâmicas, obteve remoção de 81% de DQO de efluente no digestor anaeróbio.

O principal problema da utilização de membranas de MF é o declínio do fluxo de permeado causado pelo *fouling* e pela polarização por concentração. Segundo HWANG e SZ (2011), o *fouling* causado pela adsorção de solutos, depósito de partículas ou bloqueio de poros ocorre com frequência durante a MF.

2.5.3 OSMOSE INVERSA

A osmose inversa consiste no transporte do solvente através de uma membrana semipermeável, devido à aplicação de uma diferença de pressão, maior que a pressão osmótica,

sobre a solução mais concentrada. Este processo é muito utilizado para a remoção de sais dissolvidos e matéria orgânica de baixa massa molar.

O mecanismo de transporte através da membrana segue o modelo solução-difusão. Neste modelo, tanto o solvente quanto o soluto se dissolvem na camada superficial densa da membrana e difundem-se separadamente devido ao gradiente de potencial químico de cada espécie. O processo de sorção/difusão/dessorção das espécies através da membrana depende do tamanho, forma e carga das mesmas e de suas interações com a membrana.

O transporte de água através da membrana pode ser descrito pela Equação 2.6:

$$Q_w = \frac{k_w(\Delta P - \Delta\pi)A_r}{l} \quad (2.1)$$

onde: Q_w é a taxa volumétrica de água através da membrana ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); k_w é o coeficiente de permeabilidade da membrana para a água ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$); ΔP é a diferença de pressão através da membrana (Pa); $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa); A_r é a área superficial da membrana (m^2) e l a espessura da membrana (m).

A concentração dos contaminantes, condutividade elétrica, turbidez, matéria orgânica, nitrito, nitrato e vírus são muito reduzidos no permeado da OI, o que permite várias aplicações de reuso (TANG et al., 2013). A OI tem sido muito utilizada no tratamento de efluentes domésticos (TANG et al., 2013; CHON et al., 2013) e efluentes industriais provenientes da produção de azeite de oliva (OCHANDO-PULIDO et al., 2012), de bebidas, curtumes, galvânicas e a indústria petroquímica (MADAENI e ESLAMIFARD, 2010).

Nos processos de OI é indispensável um pré-tratamento do efluente com agentes químicos como acidificantes, desinfetantes e biocidas que contribuem para a estabilidade do sistema. (TANG et al., 2013).

2.5.4 ELETRODIÁLISE

O processo de ED consiste na aplicação de um campo elétrico de corrente contínua perpendicularmente às membranas, fazendo com que os cátions e ânions da solução de alimentação migrem através da membrana (MULDER, 1996). Este processo é normalmente usado para a remoção

de íons em solução (LOPEZ et al., 2004). No final do processo de ED são obtidas duas soluções, uma mais concentrada e outra mais diluída em eletrólitos do que a solução inicial.

O sistema é composto por um eletrodo em cada extremidade e entre eles as membranas aniônica e catiônica dispostas alternadamente no seu interior, conforme Figura 2.3.

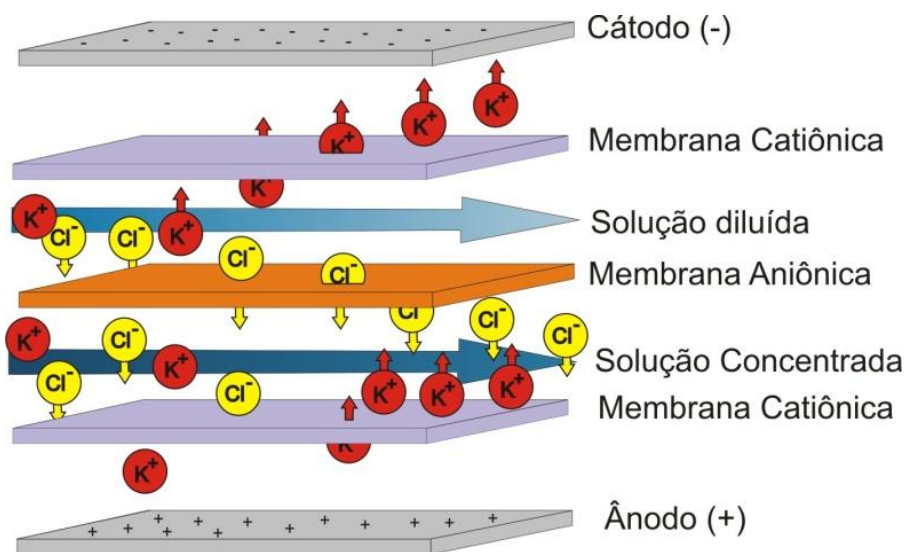


Figura 2.3: Estrutura de um módulo de membrana de ED.

Durante o processo de migração, os íons positivos (cátions) migram para o cátodo e os íons negativos (ânion) para o ânodo. Os ânions passam pela membrana aniônica e são barrados pela membrana catiônica, comportamento semelhante é observado com os cátions.

As membranas utilizadas em ED possuem cargas ligadas em sua matriz polimérica devido a reações de reticulação em polímeros não funcionalizados. Estes grupos químicos fornecem às membranas propriedades íon-seletivas. As membranas aniônicas ou ânion-seletivas possuem íons positivos ligados em sua estrutura. Já as membranas catiônicas, ou cátion-seletiva, possuem íons negativos ligados à sua estrutura.

A seletividade das membranas está associada à capacidade íon seletiva. Os grupos funcionais ligados à membrana catiônica estão associados através de interações eletrostáticas com os cátions móveis (contra-íons), os quais se movem para os interstícios da membrana. Os ânions móveis (co-íons) são impedidos de entrar na membrana devido à repulsão eletrostática que se origina entre os co-íons e a carga da membrana. Processo semelhante ocorre com as membranas

aniônicas. A exclusão parcial dos co-íons da matriz polimérica é denominado de exclusão de Donnan.

A polarização em ED ocorre quando a corrente elétrica passa com uma densidade de corrente maior do que aquela que a interface pode transmitir. Os tipos de *fouling* mais comuns em processos de ED (orgânicos, coloidal, *biofouling* e *scaling*) podem ser reduzido invertendo a direção da corrente elétrica pela aplicação de pequenos pulsos elétricos (VERMAAS et al., 2013).

2.5.5 FLUXO DE PERMEADO E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

O fluxo de permeado é a vazão de permeado por unidade de área da membrana. Sua determinação se dá pela força motriz aplicada, pela resistência apresentada pela membrana e pelas características da solução de alimentação. Assim, o fluxo pode ser obtido através do volume de permeado por unidade de tempo e área, conforme a Equação 2.7:

$$J_P = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (2.2)$$

onde: J_P é o fluxo de permeado ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); A é a área de permeação do sistema (m^2) e $\frac{dV}{dt}$ é o volume de permeado (m^3) coletado em função do tempo de permeação (s).

A relação entre o fluxo, J_P , e a pressão, P , é descrita pela Lei de Darcy, de acordo com a Equação 2.8.

$$J_P = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (2.3)$$

onde k é a permeabilidade absoluta da membrana (m^2); μ é a viscosidade dinâmica do líquido ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) e $\frac{\partial P}{\partial x}$ é o gradiente de pressão (Pa) ao longo da espessura da membrana (m).

O fluxo de permeado para a água pura é diretamente proporcional a ΔP e é descrito pela Equação 2.9:

$$J_P = L_P \cdot \Delta P \quad (2.4)$$

onde L_P é a permeabilidade hidráulica da membrana ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}$) e ΔP a pressão transmembrana (bar).

Para a permeação de água pura em membranas porosas, o aumento do fluxo de permeado é atingido com o aumento de pressão. Entretanto, para soluções, esta condição é válida apenas em baixas pressões, baixas concentrações de soluto e altas velocidades de escoamento, obedecendo ao modelo de Hagen-Poiseuille descrito pela Equação 2.10. O modelo tradicional de Hagen-Poiseuille considera poros cilíndricos uniformes e o comprimento de cada cilindro sendo igual ao tamanho do poro.

$$J_P = \frac{\varepsilon R_p^2 \Delta P}{8\mu\tau L} \quad (2.5)$$

onde R_p é o tamanho do poro (m), ε é a porosidade superficial da membrana, τ é o fator de tortuosidade (para poros cilíndricos perpendiculares, a tortuosidade é igual a 1) e L é a espessura da membrana (m).

Neste modelo, o fluxo é diretamente proporcional à ΔP e as características da membrana como a porosidade e tamanho dos poros e inversamente proporcional à viscosidade dinâmica da solução. Assim, como as características da membrana não são alteradas, a mudança do fluxo de permeado em uma determinada pressão ocorre devido à alteração da viscosidade que é influenciada pela concentração de sólidos e pela temperatura. À medida que a pressão do sistema aumenta, o fluxo deixa de ser linear e diminui até estabilizar, quando atinge um fluxo limite.

O modelo de Kozeny-Carman, utilizado para o cálculo do fluxo, considera poros esféricos, de acordo com a Equação 2.11. Nesse modelo, os sistemas são compostos por uma matriz esférica regular, com os poros representando os interstícios entre essas esferas.

$$J_P = \frac{\varepsilon^3}{K'\eta S^2(1 - \varepsilon^2)} \frac{\Delta P}{L} \quad (2.6)$$

onde S é a área superficial (m^2) por unidade de volume (m^3) do meio poroso, K é a constante de Kozeny-Carman e ε a porosidade superficial da membrana.

BENÍTEZ et al. (2006) utilizaram membranas de MF de PVDF e UF de polietersulfona para o tratamento de efluente proveniente de cortiça. Em experimentos realizados com água deionizada os autores verificaram que o aumento do fluxo de permeado foi proporcional ao aumento da pressão transmembrana. Obtendo-se coeficientes das correlações lineares de 860 e 248 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}$ para as

membranas de MF e de $769 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}$ para a membrana de UF. A diferença de permeabilidade hidráulica foi atribuída à composição, morfologia e hidrofilicidade/hidrofobicidade da membrana.

Um dos meios de minimizar a rápida redução do fluxo de permeado é operar o processo abaixo do fluxo crítico. FIELD et al. (1995) definem o fluxo crítico como o maior fluxo de permeado em que não é observado a diminuição do fluxo com o tempo, ou seja, é o fluxo no qual a pressão transmembrana começa a se desviar da linha da água pura. Acima do fluxo crítico é observado o *fouling* irreversível, pois nesta condição a tendência de arraste das partículas é maior que as condições hidrodinâmicas que evitam a formação de torta. Assim, o sistema deve ser operado abaixo do fluxo crítico, para garantir a sustentabilidade do processo pela minimização do *fouling* e redução da frequência de limpezas.

O fluxo crítico em sistemas de MF é descrito por HOWELL (1995) como o fluxo abaixo do qual não há ocorrência de *fouling* por partículas coloidais, evitando a incrustação por macromoléculas. O fluxo crítico é influenciado pelas condições hidrodinâmicas do processo, tamanho de partículas da solução, força iônica, potencial zeta, morfologia e tamanho de poro da membrana (CHONG et al., 2008).

O fluxo limite é alcançado quando à medida que a pressão do sistema aumenta, o fluxo de permeado deixa de ser linear, reduz sua ascensão e tende a se estabilizar. Dessa forma, o fluxo de permeado não aumenta com a pressão e não pode mais ser descrito pelo modelo de Hagen-Poiseuille. De acordo com BACCHIN et al. (2006), o fluxo limite corresponde ao fluxo para o qual a ocorrência de *fouling* reduz a permeação pela membrana e ocorrem alterações de viscosidade e concentração na solução.

2.5.6 SELETIVIDADE

Como apresentado anteriormente, a capacidade seletiva de membranas porosas está relacionada ao tamanho das partículas presentes em solução e ao tamanho dos poros da membrana. Uma das formas de caracterização de membranas porosas é através de sua retenção nominal, que é definida como a massa molar nominal de uma espécie em solução para a qual a retenção da membrana é de 90% (valor arbitrário). Assim, uma membrana com massa molar nominal de 100.000 Da deve reter 90% das moléculas em solução com essa massa molar.

A retenção observada (R_{obs}) pode ser calculada pela seguinte equação:

$$R_{obs} = \frac{c_f - c_p}{c_f} \times 100 = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100 \quad (2.7)$$

onde c_f e c_p são, respectivamente, as concentrações de soluto na solução de alimentação e no permeado. O valor de R_{obs} varia entre 100% (retenção completa de soluto) e 0% (soluto e solvente permeiam na membrana).

Nas membranas densas, a seletividade está associada à afinidade entre as diferentes espécies presentes em solução e o material da membrana, pois o transporte ocorre por sorção. Nas membranas trocadoras de íons, por sua vez, a seletividade está relacionada com a capacidade da membrana de excluir os co-íons móveis.

2.5.7 RESISTÊNCIA AO FLUXO

Dentre os principais limitantes do fluxo de permeado em PSM serão estudados a polarização por concentração, o *fouling* e a resistência intrínseca da membrana.

A resistência total (R_T) à permeação é descrita pela Equação 2.13

$$R_T = \frac{\Delta P}{\mu J_L} \quad (2.8)$$

onde J_L é o fluxo da solução a ser permeada e μ é a viscosidade da solução.

A R_T é descrita pela Equação 2.14:

$$R_T = R_M + R_F + R_C \quad (2.9)$$

onde R_M é a resistência causada pela própria membrana (m^{-1}), R_F é a resistência devido ao *fouling* (m^{-1}) e R_C é a resistência à polarização por concentração (m^{-1}).

A resistência da membrana é causada por fatores geométricos como tamanho e distribuição dos poros, espessura da membrana, hidrofobicidade e hidrofobicidade. Para membranas novas este valor varia devido à compactação. Assim, a R_M pode ser determinada realizando testes com água pura a partir da Equação 2.15:

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w} \quad (2.10)$$

onde o índice w se refere às propriedades da água.

Substituindo a Equação 2.9 na Equação 2.15 obtém-se:

$$R_M = \frac{1}{\mu_w L_p} \quad (2.11)$$

A resistência causada pelo *fouling* (R_F) é a soma das resistências de adsorção, bloqueio de poros e formação de torta. É calculada medindo-se o fluxo de água pura após o processo de MF ou UF, conforme a equação 2.17.

$$R_F = \frac{\Delta P}{\mu_w J_{w'}} - R_M \quad (2.12)$$

onde o índice w se refere às propriedades da água e $J_{w'}$ é o fluxo de água após o processo com membranas.

A polarização por concentração é um fenômeno de camada limite que desaparece assim que a operação do processo cessa. Para a obtenção da resistência à polarização por concentração, faz-se a subtração simples das resistências da membrana e devido ao *fouling*:

$$R_C = R_T - R_F - R_M \quad (2.13)$$

JIN et al. (2013) apresentaram um estudo comparativo dos mecanismos de controle de *fouling* em membranas cerâmicas submersas em biorreatores: com partículas sorventes (R1) e sem partículas sorventes (R2). Foram estudadas as características da biomassa e as propriedades da camada de torta para cada sistema sob as mesmas condições de operação. A resistência total é calculada pelo somatório das resistências da membrana, de bloqueio de poros e da torta para o sistema R2 foi 1,5 vezes maior que para o sistema R1. Analisando apenas a resistência devido à formação de torta na superfície, o sistema R2 foi 2,7 vezes maior do que o sistema R1. Dessa forma, os autores puderam concluir que a adição de partículas adsorventes contribuiu para retardar a formação do *fouling* pelos efeitos da lavagem da camada de torta da superfície da membrana e pela mudança nas características da solução.

PARASHURAM et al. (2013) estudaram a contribuição da resistência ao *fouling* (reversível e irreversível) em relação à resistência total a permeação em membranas fibra oca virgens e tratadas com solução de NaOH-HCl. Nos ensaios com solução de albumina de soro bovino (BSA, MM: 67 kDa) os autores observaram resistência ao *fouling* de 79,6% e 14,3% para as membranas virgem e modificada, respectivamente, enquanto que a permeação com solução de óxido de polietileno (PEO, MM: 100 kDa) apresentou resistência de 62,3% e 13,2%, para as membranas virgem e modificada, respectivamente.

DRESZER et al. (2013) observaram a resistência devido ao biofilme formado em membranas de MF. Os resultados mostraram resistência de $6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ e $5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ em operação com fluxos de 20 e $100 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente, confirmando que a resistência depende do fluxo aplicado. No entanto, em sistemas de NF e OI o biofilme não contribuiu de forma significativa para a resistência total.

2.5.8 POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO E *FOULING*

Uma das maiores limitações nos PSM é o declínio do fluxo de permeado ao longo do tempo. De modo geral, isso ocorre devido à polarização por concentração e ao *fouling*. Este é caracterizado pelo acúmulo de material na superfície da membrana que inclui a adsorção, formação de camada gel, bloqueio de poros entre outros processos (HWANG e SZ, 2011). Esses fenômenos induzem a resistências adicionais ao transporte através das membranas, as quais são dependentes das interações entre os diferentes solutos e entre a membrana e a solução. De acordo com estudos recentes que investigam as causas, características e mecanismos do *fouling*, os principais fatores que governam esses mecanismos estão relacionados com as interações entre a membrana e as partículas, colóides e matéria orgânica presentes na solução. Portanto, as características da corrente de alimentação e as propriedades da membrana são importantes fatores que regem a formação do *fouling* em membranas (WANG et al., 2011).

A prevenção e redução do *fouling* e da concentração por polarização é importante para reduzir os custos de operação devido às paradas de processo para a realização de *backwash* e limpezas químicas e, por consequência, aumentar a vida útil das membranas.

Os fenômenos de polarização por concentração e *fouling* não devem ser tratados de forma independentes, pois um pode ser o causador do outro. Geralmente uma polarização por concentração severa pode aumentar a tendência ao *fouling*. As medidas que podem ser adotadas para reduzir os efeitos do *fouling* são os processos de pré-tratamento da solução de alimentação, a escolha do material da membrana adequado ao processo, limpezas químicas e mecânicas e melhorias das condições de operação do processo.

A polarização por concentração ocorre próximo à superfície da membrana onde há acúmulo de solutos. Essa camada é relativamente espessa e menos permeável ao solvente, dificultando o processo. Esse fenômeno é revertido quando o processo de permeação é interrompido. As condições de operação são determinantes para minimizar a polarização por concentração, por exemplo, operar o processo com pressões transmembrana abaixo do valor crítico, utilizar elevadas velocidades de escoamento e baixos fatores de concentração auxiliam para reduzir o efeito da camada polarizada de concentração.

Para controlar o fenômeno do *fouling* é necessário determinar o tipo do acúmulo de material na superfície. O *fouling* pode ser caracterizado como interno ou externo à superfície da membrana. O *fouling* externo é devido à formação de uma camada na superfície, enquanto o interno é ocasionado devido ao bloqueio total ou parcial dos poros (AL-AMOUDI e LOVITT, 2007).

De acordo com AL-AMOUDI e LOVITT (2007), reduzindo-se a interação entre as partículas da solução e a superfície da membrana pode-se minimizar o *fouling*. Para isso é necessário o equilíbrio entre as forças hidrodinâmicas dirigidas da solução para a membrana e as forças eletrostáticas em sentido oposto.

O percentual de *fouling* pode ser calculado pela comparação entre a permeabilidade à água destilada antes (DWP_b em $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) e após (DWP_a em $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) os testes de filtração com membranas por meio da Equação 2.14 (MÄNTTÄRI et al., 2006).

$$Fouling (\%) = \left(1 - \frac{DWP_a}{DWP_b}\right) \times 100 \quad (2.14)$$

Os valores DWP_b e DWP_a são obtidos a partir do coeficiente angular da reta formada pelos pontos de fluxo de água destilada antes e após a passagem da solução pela membrana versus pressão transmembrana.

WAEGER et al. (2010) enfatizam que a avaliação do tamanho do poro da membrana, em relação ao tamanho das partículas a serem removidas da solução é crucial para o controle do *fouling* por estreitamento ou bloqueio de poros. Assim, as características do processo devem ser monitoradas para não prejudicar a eficiência e a seletividade do processo com membranas.

Estudos de PALECEK e ZYDNEY (1994) demonstram que a morfologia do poro pode afetar significativamente o declínio do fluxo de permeado durante a MF de solução de proteínas. Estudos com membranas com poros não interconectados mostraram um declínio do fluxo mais rápido do que em membranas com poros interconectados. Esse decaimento inicial do fluxo de permeado apresenta-se inversamente proporcional à porosidade superficial.

Em sistemas em que o mecanismo de *fouling* por bloqueio de poros é dominante, o efeito da geometria dos poros mostra-se bastante importante nos estágios iniciais. Por exemplo, membranas com poros maiores são menos suscetíveis ao *fouling* por bloqueio de poros quando a solução contém material em suspensão.

PALECEK e ZYDNEY (1994) também verificaram o declínio do fluxo de permeado devido à deposição de diversas proteínas. Estudos mostram que a deposição na membrana é fortemente afetada pela presença de agregados na solução, que atuam como sítios de nucleação, em volta dos quais irá ocorrer o crescimento do depósito.

Mesmo quando a operação ocorre em baixas pressões, a presença de microrganismos e de matéria orgânica continua a causar incrustações significativas em função do depósito de macromoléculas orgânicas e biofilme em sistemas com membranas (KENT et al., 2011). O *fouling* pode ser dividido em diferentes categorias baseado no tipo de substâncias envolvidas como orgânicas (adsorção), biológicas (crescimento bacteriano na membrana) e inorgânicas (mudança de solubilidade) (BORSI et al., 2012). O *fouling* orgânico está associado à redução de permeabilidade causada pela acumulação de compostos orgânicos dissolvidos ou coloidais na superfície da membrana. O *biofouling*, no entanto, está associado ao crescimento de microrganismos na superfície da membrana.

PALECEK e ZYDNEY (1994) avaliaram a permeabilidade hidráulica em função do pH da solução e das forças iônicas da camada de proteína depositada sobre a membrana de polietersulfona com tamanho de poro nominal de 0,2 μm . Foram utilizadas soluções de albumina bovina (BSA),

hemoglobina bovina G, hemoglobina bovina, ribonuclease de pâncreas bovino A, e lisozima de clara de ovo. Os autores verificaram que o declínio do fluxo é acompanhado pelo aumento da retenção de proteína, que foi de 60% após 3h de permeação. Verificou, ainda, que o *fouling* é devido ao depósito de materiais que formam uma camada de torta na superfície da membrana. Ocorreram interações eletrostáticas entre as moléculas da solução e o depósito da membrana. O fluxo estável através de diferentes depósitos de proteínas foi minimizado no ponto isoelétrico da proteína e aumentou linearmente com a densidade de carga da superfície da membrana.

ZHANG et al. (2013) realizaram experimentos de MF utilizando uma membrana cerâmica tubular de ZrO_2-TiO_2 com tamanho de poro nominal de 0,1 μm . De acordo com os autores, devido à hidrofobicidade do material da membrana é possível que a tendência ao *fouling* durante a MF seja reduzida. Dessa forma, foram avaliadas as características de formação de *fouling* nas membranas durante a MF de soluções proveniente de culturas com algas *M. aeruginosa* em diferentes fases de crescimento. A rejeição obtida pelo sistema em operação com configuração convencional em pressão de operação de 70 kPa foi de 31-35%, para as três fases de crescimento da *M. aeruginosa*.

Foi observado o declínio do fluxo de permeado durante a MF nas três diferentes soluções de *M. aerurinos*a contendo cada uma um estágio diferente de crescimento de 10, 20 e 35 dias. O baixo potencial a formação de *fouling* na MF da solução com *M. aerurinos*a em fase inicial de crescimento (10 dias) é atribuído à reduzida quantidade de biopolímeros como polissacarídeos e proteínas e de substâncias húmicas com massa molar maior. A solução do composto com 35 dias apresentou, além do declínio do fluxo mais acentuado, um maior potencial ao *fouling*. BERREDO-DAMAS et al. (2010) também obtiveram baixa tendência ao *fouling* em membranas cerâmicas de UF, com resultados de recuperação de fluxo de permeado, após a limpeza química, entre 88 e 90%.

Conforme mencionado, o fluxo de permeado é o parâmetro mais importante que determina a viabilidade econômica dos PSM. Elevados fluxos de permeado podem ser obtidos em pequenas áreas de membrana para uma determinada permeabilidade hidráulica. No entanto, o *fouling* na membrana normalmente aumenta com o aumento do fluxo, por isso a operação do sistema de membranas deve ocorrer abaixo da região de fluxo crítico, a fim de minimizar o *fouling* (DAGNEW et al., 2012).

DAGNEW et al. (2012) avaliaram a formação de *fouling* em membranas tubulares a partir de estudos do impacto da composição e concentração de lodo, tipo de carga superficial de membrana, fluxo de permeado e tempo de operação. O sistema utilizado pelos autores consiste em um reator MBR, com duas membranas de UF tubulares de PVDF, com massa molar de corte (MMC) de 100 kDa, o efluente utilizado apresentava alta carga de particulados em suspensão, em configuração de escoamento do tipo tangencial. Tradicionalmente, o controle de *fouling* em membranas tubulares é realizado pelo aumento da velocidade de escoamento. Contudo, o aumento da velocidade de escoamento provoca o aumento das forças de cisalhamento na biomassa anaeróbica e, conseqüentemente, a redução do desempenho da digestão microbiológica. Assim, é preciso encontrar a condição de operação ideal, de forma a equilibrar o melhor fluxo com a menor formação de *fouling*. Os resultados obtidos por DAGNEW et al. (2012) sugerem que a concentração de sólidos na solução e a carga da membrana influenciam na formação do *fouling*, visto que a taxa de deposição de partículas na superfície da membrana de carga neutra foi maior que na superfície da membrana com carga negativa. Quando o fluxo de permeado do sistema mostrou-se maior, observou-se o *fouling* gerado devido ao aumento de sólidos e compostos orgânicos compactados na superfície da membrana.

Os resultados apresentados por DAGNEW et al. (2012) mostram que a fração de sólidos em suspensão contribuiu para uma redução de fluxo de 70-84% do total da resistência causada pelo *fouling*, quando o sistema operou com uma solução com concentração de sólidos em suspensão de 20 g·L⁻¹. Já a formação de torta contribuiu entre 16% e 30% da resistência total. Em solução com concentração de sólidos em suspensão de 31 g·L⁻¹ foi verificado o maior impacto de resistência devido a formação de torta, de 57%, enquanto que a resistência devido à contribuição dos sólidos em suspensão foi de 43%.

HERZBERG e ELIMELECH, (2007) conduziram estudos de avaliação de *fouling* em membranas de OI a partir da operação com alimentação proveniente de dois pré-tratamentos distintos: biorreatores com membranas e tratamento terciário com membranas. Os resultados indicaram que o *fouling* foi maior quando a alimentação sofreu o pré-tratamento com membranas. Os autores observaram que os resultados de permeabilidade entre os experimentos curtos e longos foram muito distintos. Os autores relataram que a diferença de permeabilidade para os dois sistemas aumentava quanto maior o volume de permeado coletado. Além disso, a OI com o sistema de membranas como

pré-tratamento teve mais depósito de matéria orgânica e mais rápida formação de biofilme do que quando ocorreu o pré-tratamento com o biorreator com membrana.

WU et al. (2007) verificaram percentuais de *fouling* em membrana de polissulfona com MMC de 20 kDa variando de 75,1% à 85,8% após o processo de UF com efluente em pressão variando de 2 bar a 8 bar, respectivamente. Os autores atribuíram os elevados percentuais de *fouling*, mesmo quando a operação ocorreu em baixas pressões, à hidrofobicidade da membrana, a qual apresenta significativa tendência à adsorção na superfície, que pode levar a formação da camada de torta.

2.5.9 MODELO DE HERMIA

Vários modelos teóricos relativos ao *fouling* ou a relação entre o fluxo de permeado e as condições de operação na MF e UF têm sido estudados, como os modelos de polarização por concentração, modelos hidrodinâmicos e modelos de bloqueio de poros de membranas (BELFORT et al., 1994). Como mencionado anteriormente, o mecanismo de *fouling* nas membranas é responsável pela redução do fluxo. Esse comportamento pode ser analisado usando modelos empíricos baseados no bloqueio de poros propostos por HERMIA (1982). Originalmente esse modelo foi aplicado ao processo com configuração de escoamento transversal em pressão constante, conforme descrito na Equação 2.20. Posteriormente o modelo foi modificado por FIELD et al. (1995) para a aplicação em sistemas tangenciais, Equação 2.21.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.15)$$

$$-\frac{dJ}{dt} J^{n-2} = k(J - J^*) \quad (2.16)$$

onde k e n são constantes que caracterizam o mecanismo do processo de permeação e de *fouling*, J é o fluxo inicial e J^* o fluxo em estado estacionário.

O Modelo de Hermia (bloqueio de poros e formação de torta) prevê a redução contínua do fluxo até zero. Portanto, é mais aplicável ao sistema com escoamento transversal. Em escoamentos tangenciais, no entanto, o *fouling* é fortemente afetado pelo cisalhamento causado pelo escoamento e o fluxo é reduzido, no entanto, não atinge o zero. A Equação 2.21 pode ser utilizada como um

critério de identificação dos diversos mecanismos de bloqueio de poros, quando o parâmetro n assume quatro valores discretos: $n=2$ (modelo de bloqueio completo), $n=1,5$ (modelo de bloqueio de poros padrão, no interior do poro), $n=1$ (modelo de bloqueio intermediário) e $n=0$ (modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta).

De acordo com o modelo de bloqueio completo dos poros ($n=2$) as partículas presentes na solução são maiores do que os poros da membrana, bloqueando-os completamente. Dessa forma, o *fouling* ocorre apenas na superfície da membrana e não no interior dos poros. Além disso, as moléculas não se fixam umas nas outras, pois estão depositadas na superfície da membrana.

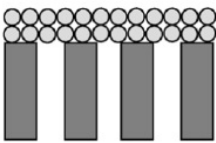
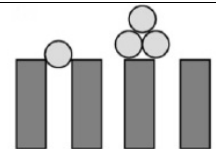
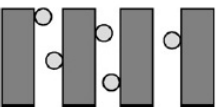
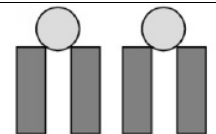
No modelo de poros padrão ($n=1,5$) as partículas de soluto são menores que os poros da membrana e, por consequência, se depositam no interior dos poros, causando o bloqueio. Dessa forma, o volume dos poros da membrana diminui proporcionalmente ao volume de permeado gerado.

No bloqueio de poros intermediário ($n=1$) as partículas da solução possuem tamanho muito similar aos poros da membrana. Nesse caso, o *fouling* ocorre exclusivamente na superfície da membrana. Esse modelo é menos restritivo, pois considera que algumas moléculas se agrupam com outras moléculas já aderidas à superfície. Isso significa que nem todas as moléculas que irão chegar à superfície da membrana causarão o bloqueio dos poros.

O modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta ($n=0$) ocorre quando as partículas da solução são maiores do que as da membrana e a concentração destas moléculas é bastante elevada. Ocorre a deposição na superfície da membrana, umas sobre as outras, formando uma torta.

Na Tabela 2.1 são apresentados os mecanismos de bloqueio de poros descritos pelo modelo de Hermia e as equações linearizadas associadas a cada caso.

Tabela 2.1: Mecanismos de *fouling* considerados pelo modelo de Hermia.

Nome do Modelo	Fenômeno	Equação linearizada
n=0 Formação de torta		$\frac{1}{J_P^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_t t$ (2.17)
n=1 Bloqueio intermediário		$\frac{1}{J_P} = \frac{1}{J_0} + K_i t$ (2.18)
n=1,5 Bloqueio padrão		$\frac{1}{J_P^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + k_p \cdot t$ (2.19)
n=2 Bloqueio completo		$\ln J_P = \ln J_0 - K_c t$ (2.20)

Onde J_P é o fluxo de permeado, J_0 é o fluxo inicial, k é a constante característica do mecanismo e t é o tempo.
Fonte: VELA et al (2008).

As Equações linearizadas na Tabela 2.1 relacionam o fluxo de permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) através da membrana com o tempo (s).

Diversos autores utilizaram o Modelo de Hermia a fim de caracterizar o mecanismo de *fouling* que ocorria em seus processos. LIM e BAI (2003) estudaram os mecanismos de *fouling* em membrana de MF em sistemas de biorreatores no tratamento de efluente. De acordo com os autores, em sistemas com pressão transmembrana constante, o fluxo inicial de permeado depende apenas da R_M , pois R_F e R_C são, inicialmente, iguais a zero. Após iniciada a operação do processo, a resistência causada pelo bloqueio de poros e pela formação de torta aumenta, representando os mecanismos de *fouling* dominantes em processos de MF.

Em sistemas que operam com MF de soluções em suspensão observa-se o declínio do fluxo de permeado devido ao aumento da resistência à permeação, que é resultado do *fouling* devido à deposição de partículas na superfície ou dentro dos poros da membrana. O rápido declínio do fluxo

de permeado no início da operação do sistema é atribuído à formação de uma camada de torta na superfície da membrana (MACHADO et al., 2012). Uma alternativa para a redução da formação da camada de torta é aumentar a velocidade de escoamento tangencial da alimentação, a redução da pressão de operação do sistema ou, ainda, a redução na concentração da solução de alimentação.

VELA et al. (2008) aplicaram o Modelo de Hermia em experimentos de UF com solução de polietilenoglicol (PEG), operando em diferentes velocidades de alimentação (1, 2 e 3 m·s⁻¹) e diferentes pressão transmembrana (0,1 à 0,4 MPa). Dessa forma, pode-se concluir que o declínio do fluxo de permeado é controlado pela formação de torta e bloqueio de poros. O modelo mais apropriado, para todas as condições testadas, foi o de formação de torta seguido pelo modelo de bloqueio intermediário. Entretanto, nenhum modelo foi apropriado para altas pressões transmembranas e baixas velocidades de escoamento, provavelmente devido a diferentes mecanismos de *fouling* atuando de forma combinada. Os autores verificaram, ainda, que o bloqueio de poros é mais significativo em baixas pressões. De acordo com LEE et al. (2013) a maior concentração de soluto próximo à superfície da membrana devido ao aumento da concentração da solução de alimentação e ao adensamento da camada polarizada de concentração pode contribuir para o crescimento da camada de torta e para o agravamento do bloqueio de poros. A morfologia da membrana tem papel importante na determinação do bloqueio de poros da membrana e na incrustação de partículas. Segundo NAKAMURA et al. (2012) inicialmente ocorre o bloqueio de poros seguido da formação da camada de torta. Os autores sugerem, ainda, que a mudança no potencial zeta, relacionado com a quantidade de cargas na superfície, em sistemas de MF influencia na adsorção da partícula na superfície do poro.

MACHADO et al. (2012) aplicaram o Modelo de Hermia em um processo de MF de polpa de açaí diluído utilizando membranas cerâmicas. O sistema operou com pressão transmembrana de 100 kPa e velocidade de escoamento tangencial de 3 m·s⁻¹. A formação de torta foi o mecanismo dominante no processo, pois em todas as membranas de MF testadas os autores verificaram o rápido declínio inicial do fluxo de permeado com o tempo. A partir de um estudo do tamanho de partículas presentes na solução de alimentação, os autores observaram a predominâncias de partículas na com diâmetro menor do que 0,6 µm. Assim, as membranas com poros de 0,8 µm apresentaram baixa eficiência, pois as partículas da solução atravessaram a camada de torta da superfície e foram

adsorvidas no interior dos poros, criando resistência ao fluxo. As membranas com tamanho de poros de 0,2 μm também indicaram a resistência devido à adsorção, no entanto, com menor intensidade.

JUANG et al. (2007) utilizaram o Modelo de Hermia para caracterizar o *fouling* em membranas de UF. Os experimentos com o efluente industrial (24,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT) foram realizados em pressão transmembrana de 1 bar e velocidade de escoamento tangencial de 3 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 4 h. De acordo com os resultados obtidos, o início do processo foi caracterizado conforme o modelo de bloqueio padrão enquanto que a formação de torta foi o mecanismo dominante no final da operação.

WANG et al. (2011) apresentaram uma comparação entre os mecanismos de *fouling* que ocorreram em membranas de MF de poliacrilonitrila (PAN) e PVDF, em sistemas MBR. O sistema de MBR utilizado pelo autor faz parte de uma planta em escala piloto para o tratamento de esgoto municipal, a qual é composta por zona anaeróbia, anóxica I, anóxica II e MBR. O MBR é composto por quatro módulos planos, dois contendo a membrana de PAN e dois com a membrana de PVDF, com uma área de filtração de 0,24 m^2 em cada módulo. A avaliação das resistências nas membranas, após a operação por 180 dias e duas limpezas químicas realizadas, mostrou que a resistência intrínseca da membrana contribuiu pouco para a resistência total da MF, sendo maior na membrana de PAN. Entretanto, a resistência causada pelo entupimento dos poros nas membranas de PVDF foi maior que na membrana de PAN, o que significa que o *fouling* irreversível causado na membrana de PVDF foi mais severo. A resistência devido a formação de camada gel (R_c), no entanto, contribuiu em mais de 90% da resistência total do sistema em ambas as membranas estudadas.

2.5.10 APLICAÇÃO DOS PSM EM SISTEMA DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

As técnicas mais comuns para tratamento de lixiviado são baseadas em mecanismos biológicos. No entanto, a utilização destas técnicas nem sempre são eficientes no tratamento, devido à variabilidade das cargas orgânicas e do volume gerado. Além disso, os sistemas biológicos requerem grande área para a instalação dos equipamentos, os quais reduzem a eficiência com o passar dos anos devido à presença de substâncias não biodegradáveis.

O lixiviado produzido nos aterros sanitários apresenta uma variedade de características como compostos tóxicos e não biodegradáveis que implicam na necessidade de tratamentos mais elaborados, os quais envolvem a combinação de diferentes tratamentos.

Os tratamentos biológicos são capazes de reduzir a DQO e a DBO do lixiviado para valores em torno de 500-800 mg·L⁻¹ e 200-300 mg·L⁻¹, respectivamente. No entanto, maiores reduções são muito difíceis de serem atingidas mesmo com adição de produtos químicos e métodos físicos. Porém, nos últimos anos, novos métodos de tratamento vêm sendo utilizados para esse fim, entre eles os PSM (ZIYANG e YOUCAI, 2007).

Dentre as técnicas de tratamento físico-químicos, relatadas no trabalho de KURNIAWAN et al. (2006), a adsorção, a filtração com membranas e a precipitação química são as mais frequentemente aplicadas e estudadas em todo o mundo.

MORAVIA et al. (2013) analisaram os mecanismos de *fouling* em membranas utilizadas na remoção do lodo gerado pelo processo *Fenton* em lixiviado de aterro sanitário. Os estudos mostraram que a incrustação de membrana se deve, principalmente, ao bloqueio de poros e, por conseguinte a formação de torta. A predominância do bloqueio de poros da membrana foi atribuída às partículas presentes na alimentação, cuja natureza coloidal favorece a deposição destas nos poros da membrana. Já a resistência devido à formação de torta é associada ao acúmulo de partículas na superfície da membrana e a ocorrência de precipitação química. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a resistência devido ao bloqueio de poros corresponde a 24% da resistência total do sistema enquanto que a resistência devido à formação de torta corresponde a 20%. A resistência da membrana foi a mais significativa, equivalente a 50% da resistência total. Os autores verificaram, ainda, que a utilização de membranas em conjunto com processos oxidativos avançados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, com foco no reuso de água, é caracterizado por ser um sistema compacto e por apresentar maior eficiência na remoção de poluentes quando comparado a processos convencionais.

DINIZ et al. (2012) também utilizaram sistemas com membranas de MF e NF para a remoção do lodo formado pelo processo *Fenton*, semelhante ao sistema utilizado por MORAVIA et al. (2013). Os resultados mostraram remoções de DQO, sólidos totais e cor de 75-87%, 82-85% e 89-97%, respectivamente.

ZIYANG e YOUCAI (2007) aplicaram os PSM na separação de coloides do lixiviado após o tratamento biológico. O sistema consistiu em uma série de membranas de MF e UF com tamanhos de poros de 1,2 μm , 0,45 μm e MMC de 1 kDa. A concentração de DQO do lixiviado bruto foi reduzida em 18,5% após a separação sequencial pelas membranas de diferentes tamanhos de poros, indicando que a matéria predominante está dissolvida no lixiviado e apresenta tamanho inferior a 1 kDa.

SIR et al. (2012) permearam o lixiviado de aterro em membranas de OI com a finalidade de reuso do efluente. A composição do permeado mostrou remoção de 99% dos sólidos dissolvidos totais e mais de 97% das substâncias orgânicas. No entanto, não foram verificadas remoções significativas de nitrogênio. Os autores relatam, ainda, que o aumento na concentração de substâncias húmicas na alimentação do sistema afeta o fluxo de permeado, de modo que, quando 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de substâncias húmicas foram adicionadas à alimentação, o fluxo de permeado reduziu em média 18%.

INCE et al. (2010) executaram experimentos com membranas de NF com MMC de 1000 e 400 Da para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os ensaios foram realizados em pressões transmembrana de 20 bar, temperatura de 25°C e pH de 9,3, com lixiviado pré-tratado em um sistema biológico. Os resultados mostraram que a membrana com maior MMC além de apresentar maior fluxo de permeado, também apresentou maior ocorrência de *fouling* com redução de, aproximadamente, 23% do fluxo de permeado de lixiviado após 4,2 h de experimento.

2.5.11 LIMPEZA QUÍMICA

Dentre os métodos de limpeza mais utilizados nos processos com membranas podem ser citadas as limpezas hidráulicas, mecânicas e químicas. A escolha do método depende da configuração do módulo, tipo de membrana, resistência química e tipo de agente causador de *fouling*. As limpezas devem ser realizadas no sistema mesmo que a solução de alimentação tenha sido submetida a um pré-tratamento para evitar o desenvolvimento de microrganismos e *fouling* irreversível. A verificação da limpeza normalmente é avaliada indiretamente pela medida de fluxo de água após a limpeza (MIDDLEWOOD e CARSON, 2012). A frequência de limpeza varia de acordo

com o processo, em algumas aplicações a necessidade de limpeza é avaliada pelo fluxo de permeado, ou seja, quando o fluxo reduz abaixo de um valor pré-definido, a limpeza é realizada.

A limpeza química é realizada em duas etapas. O primeiro passo da limpeza consiste na utilização de água pura para a remoção do material solto, onde se encontram cerca de 90% dos microrganismos. O passo seguinte, com o uso de produtos químicos e produtos com ação de desinfecção é possível remover quase todo o restante do material depositado. Cada tipo de microrganismo responde de forma diferente à limpeza química. Segundo CHERYAN (1998) um bom agente de desinfecção é aquele que inativa os diferentes tipos de microrganismos, é efetivo em baixas concentrações e na presença de resíduo possui efeito duradouro, no entanto, deve ser de fácil remoção, não tóxico nem corrosivo. Os desinfetantes normalmente utilizados são o cloro, peróxido de hidrogênio e o ácido peracético, os quais devem ser utilizados de forma intercalada para evitar o surgimento de uma classe de microrganismos resistentes a um ou outro agente de desinfecção.

A Figura 2.4 apresenta um esquema do modelo de equilíbrio eletrostático para a limpeza da membrana proposto por LIU et al. (2001) citado por PORCELLI e JUDD (2010). Nesse modelo, as forças que mantêm as incrustações aderidas à membrana são reduzidas permitindo sua remoção física.

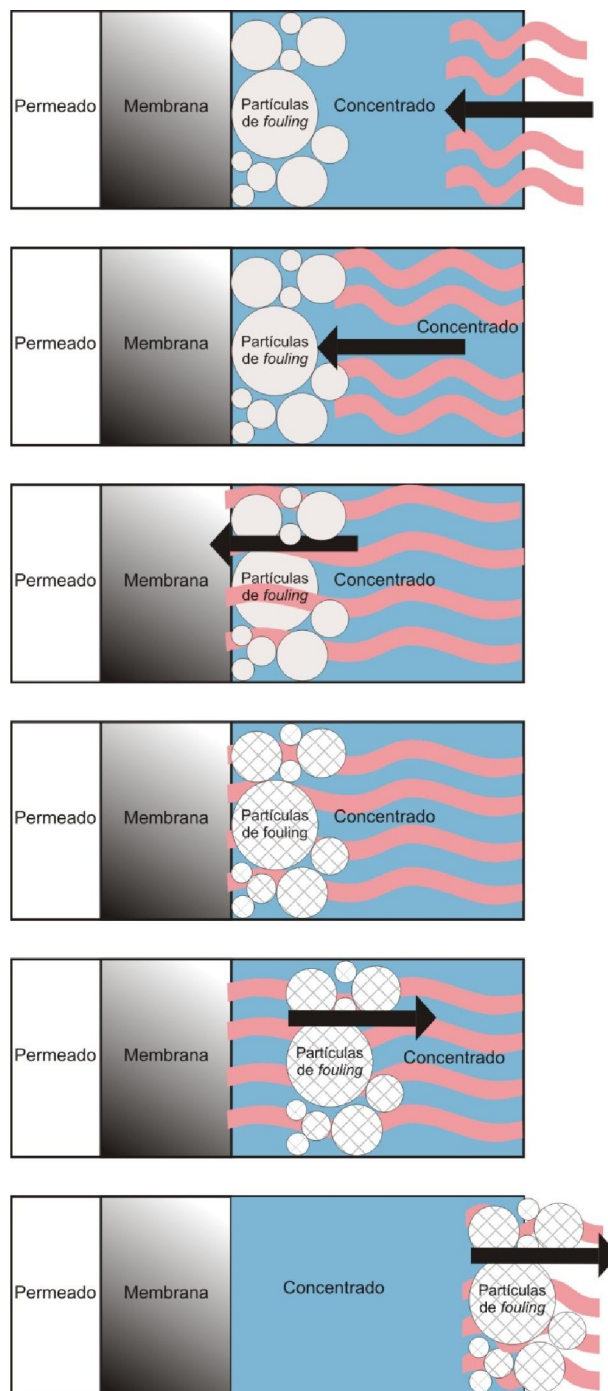


Figura 2.4: Modelo de equilíbrio eletrostático para a limpeza da membrana.

Fonte: Adaptado de LIU et al. (2001) citado por PORCELLI e JUDD (2010).

De acordo com PORCELLI e JUDD (2010) a limpeza química da membrana é um processo que ocorre nas seguintes etapas: reações (hidrólise) envolvendo o reagente de limpeza, transporte do

agente de limpeza até a superfície da membrana e através das camadas de *fouling*, solubilização e transporte das incrustações até a interface da membrana e para a solução de concentrado. A principal interação entre a membrana e o material depositado é a atração hidrofóbica, por esse motivo os mecanismos de limpeza envolvem, principalmente, a repulsão eletrostática.

Como descrito anteriormente, para a escolha do agente de limpeza mais adequado à remoção das incrustações é necessário identificar as características do material depositado. Alguns exemplos de agentes químicos utilizados na limpeza de membranas são os ácidos (ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico), bases (hidróxido de sódio), detergentes (alcalinos, não iônicos), enzimas (proteases, amilases, glucanases), agentes complexantes (ácido etilenodiamino tetra-acético), desinfetantes (peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio), vapor e gás (MULDER, 1996).

Os agentes químicos utilizados na limpeza devem ser escolhidos levando em consideração as substâncias causadoras do *fouling* e devem ser compatíveis com o material da membrana. Por exemplo, alguns compostos oxidantes como o peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio não devem ser aplicados em membranas que são tolerantes a compostos com cloro.

A limpeza ácida remove espécies catiônicas multivalentes como os hidróxidos metálicos e sais inorgânicos. O ácido cítrico, por exemplo, combina a acidez com propriedades de detergente e quelante para a remoção de sais de Ca, Mg, Mn e Fe. Os solventes inorgânicos, como as soluções de etanol, são usados na remoção de compostos hidrofóbicos como gorduras e óleos.

O hidróxido de sódio promove a dissolução dos ácidos fracos, da matéria orgânica com grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, promove a clivagem de polissacarídeos e proteínas em açúcares e amidos. Ainda, pode ser efetivo na remoção de coloides inorgânicos e silicatos quando os efeitos de carga e a força iônica aumentam a solubilidade e a repulsão eletrostática entre a membrana e a incrustação. Quando a concentração da solução de limpeza e o tempo de contato entre a membrana e a solução são maiores a recuperação da permeabilidade tende a aumentar (PORCELLI e JUDD, 2010).

Segundo PORCELLI e JUDD (2010) o uso combinado de oxidantes e agentes alcalinos tem se mostrado efetivo, pois o agente oxidante facilita a hidrólise e solubilização dos compostos em pH mais elevados.

2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No Brasil, devido à falta de monitoramento sistemático, há poucas informações sobre a avaliação do desempenho de sistemas de tratamento de lixiviado. A dificuldade em atender a legislação que regulamenta o tratamento e a disposição de lixiviados se deve a própria falta de estudos sobre as características desse efluente, que variam de um aterro para outro e com o tempo de disposição do resíduo.

As soluções relativas ao tratamento de lixiviado de aterros sanitários normalmente utilizam técnicas já conhecidas de tratamento de esgoto, como os tratamentos biológicos. Porém, a aplicação desses sistemas tem encontrado dificuldades provenientes, principalmente, da baixa biodegradabilidade e das elevadas concentrações de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no lixiviado. Os valores dessas concentrações dependem, basicamente, do grau de decomposição e tipologia dos resíduos sólidos e dos fatores hidrológicos do local de disposição dos resíduos. Assim, fica estabelecida uma grande variabilidade das características do lixiviado entre os aterros, não sendo possível estabelecer uma tecnologia padronizada de tratamento aplicável a todos os casos. Um sistema de tratamento ideal para o lixiviado de aterro sanitário deve ser versátil, isto é, apresentar muitas operações, cuja ordem ou necessidade deve ser escolhida de acordo com as características do aterro.

De maneira geral, não há uma tecnologia atuando isoladamente no tratamento de efluentes com elevada carga orgânica e compostos recalcitrantes, como o lixiviado de aterro sanitário. As soluções, então, são baseadas em sistemas combinados os quais levam em consideração à eficiência e o custo do tratamento.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo apresenta os equipamentos, os módulos construídos e os reagentes utilizados na realização dos experimentos. A primeira etapa consistiu na confecção dos módulos e na montagem do sistema de bancada. Foram realizados testes de inspeção dos módulos com a finalidade de garantir sua funcionalidade. Também serão descritos os métodos para análise das amostras e a metodologia experimental dos ensaios de retenção, permeação do lixiviado, estudo do *fouling* e resistências envolvidas no processo.

3.1 MEMBRANAS

As informações fornecidas pelos fabricantes das membranas utilizadas durante os experimentos de microfiltração são apresentadas na Tabela 3.1. Os dados apresentados são para membranas novas, no entanto, as membranas MF-01, utilizadas nos experimentos, são membranas descartadas, ou seja, membranas que foram utilizadas anteriormente em processos de tratamento de água em refinaria de petróleo.

Tabela 3.1: Características das membranas de MF utilizadas nos experimentos.

Características	Memcor – Sistemas de Membranas	PAM – Membranas Seletivas Ltda
Membrana	MF-01	MF-02
Material	PVDF	poli(éter imida)
Tamanho de poro/MMC	100 kDa	100 kDa
Área de permeação (m ²)	0,022	0,064
Módulo	Fibra-oca	Fibra-oca
Hidrofilicidade	hidrofóbica	hidrofílica

As membranas MF-01 foram doadas pela Refinaria Alberto Pasqualini (Refap S.A.), estas se encontravam estocadas sem nenhuma técnica de conservação específica e haviam sido utilizadas no pré-tratamento da osmose inversa no processo de desmineralização de água para produção de vapor. Já as membranas MF-02 foram adquiridas novas da empresa PAM – Membranas Seletivas Ltda. Ambas as membranas foram caracterizadas quanto a sua permeabilidade hidráulica. Além disso, para cada membrana, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O processo experimental de microfiltração do lixiviado de aterro sanitário foi realizado apenas com a membrana MF-02, pois a membrana MF-01 apresentou-se muito hidrofóbica e com baixa retenção.

Nos experimentos realizados na unidade de osmose inversa (OI) foi utilizada uma membrana composta de PA suportada em polissulfona, modelo CPA3, fornecida pela Hidranautics. As informações fornecidas pelo fabricante estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características da membrana de OI.

Características	Membrana OI – CPA3
Fabricante	Hidranautics
Material	PA suportada em polissulfona
Pressão Máxima (psi)	600
Temperatura Máxima (°C)	45
Faixa de pH	4,0-11
Tolerância ao cloro (ppm)	< 0,1
Retenção típica de NaCl (%)	99,5

As membranas foram preservadas em solução de bissulfito de sódio em concentração 1%, com o objetivo de evitar a proliferação de microrganismos.

Dois tipos de membranas comerciais foram utilizadas no processo de ED, a membrana catiônica Selemion® CMT e a membrana aniônica Selemion® AMP, fabricadas pela Asahi Glass Company – Japão.

3.2 MÓDULOS

Neste trabalho foram utilizados módulos fibras ocas de MF, confeccionados no laboratório para este trabalho, e módulos planos para os experimentos de OI e ED.

Inicialmente foram confeccionados os módulos a partir das membranas MF-01 com comprimento médio das fibras de 30 cm. As fibras foram coladas no interior de um niple de PVC de 3/4” com cola epóxi de secagem em 24 horas. Para isso foi feito um envelope de plástico na extremidade da rosca do niple, com o objetivo de conter a cola no momento da secagem, e as fibras foram inseridas pelo lado oposto. A rosca do niple foi protegida com fita adesiva. Utilizou-se uma tela plástica perfurada, com furos quadrados de 1,3 mm de lado para manter o espaçamento entre as fibras e uma tela para envolver o feixe de membranas, de modo a evitar que as mesmas encostassem-se às paredes do tubo de acrílico, para minimizar efeitos de parede e prevenir danos à membrana pelo atrito com a parede. O mesmo procedimento de colagem foi realizado no lado oposto após a inserção de um tubo de PET no módulo MF-01 e de acrílico no módulo MF-02, e conexões de PVC, conforme mostrado na Figura 3.1. Após a secagem da cola, apenas uma das pontas foi “quebrada” para desobstruir os orifícios internos das fibras, permitindo, desta forma, a coleta do permeado, pois a alimentação é feita pela carcaça do módulo.

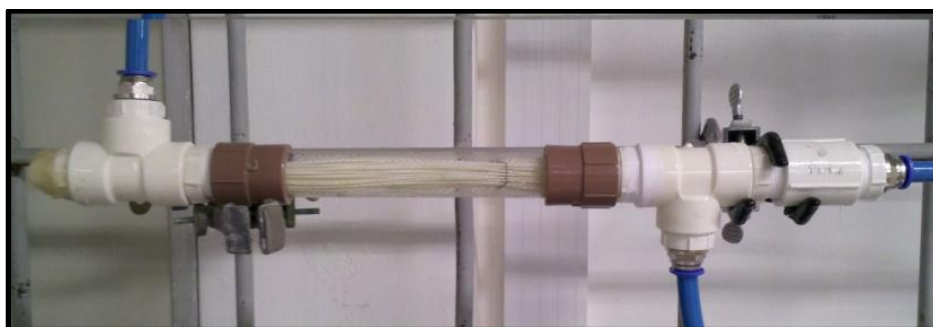


Figura 3.1: Fotografia do módulo construído em acrílico com fibras ocas – MF-02.

Um segundo módulo foi confeccionado a partir das membranas MF-02 com comprimento de 45 cm, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente.

O módulo com membranas MF-01 é composto por 50 fibras (área filtrante de $0,022 \text{ m}^2$), enquanto que o de MF-02 por 60 fibras (área filtrante de $0,064 \text{ m}^2$).

Nos ensaios de OI foi utilizado uma membrana plana e um módulo de aço inoxidável com escoamento tangencial, conforme observado na Figura 3.2.

Conforme apresentado na Figura 3.3, o compartimento intermediário foi separado do anódico e do catódico por membranas planas aniônica e catiônica, respectivamente. Os eletrodos, dispostos nos compartimentos das extremidades são de platina.

3.3 DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS COM MEMBRANAS

O sistema de MF utilizado é esquematizado nas Figuras 3.4 e 3.5. O fluido (água ou efluente) é bombeado do tanque de alimentação para um sistema de MF (1) por uma bomba centrífuga (5) monoestágio, modelo Jacuzzi 5LQ-M, construída de material termoplástico. Utilizou-se um filtro cartucho fabricado pela Hidrofiltros do Brasil Ltda., constituído de uma carcaça de acrílico e elemento filtrante de polipropileno com tamanho nominal de poro de 1 μm . O pré-filtro teve como objetivo de reter impurezas em suspensão que poderiam danificar a membrana.

O fluido é resfriado por um sistema de serpentina, disposto no interior do tanque de alimentação, para manter a temperatura de trabalho.

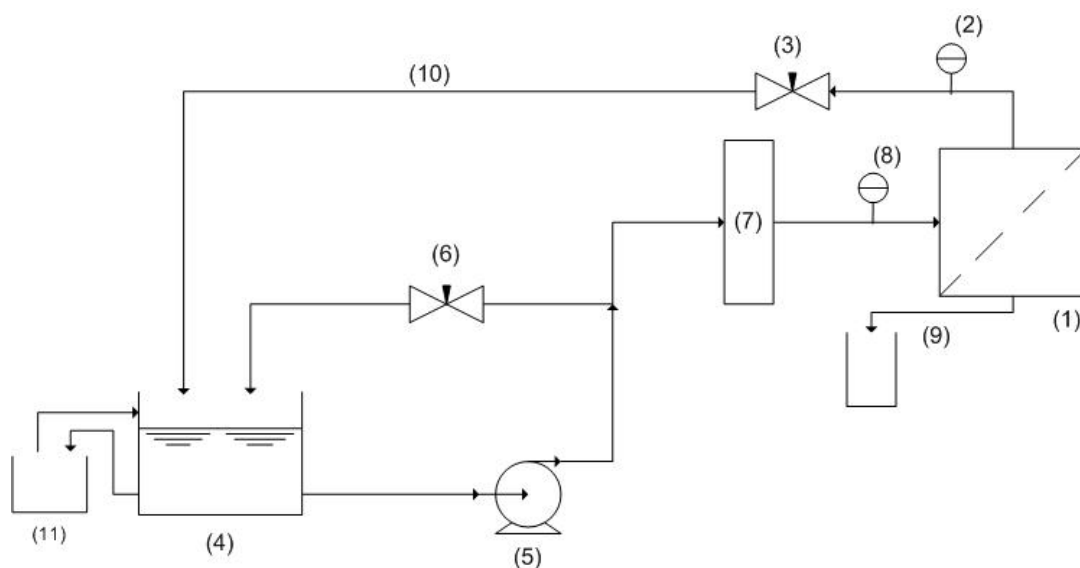


Figura 3.4: Esquema do sistema de bancada de MF, onde: módulo da membrana (1); manômetros (2) e (8); válvula esfera (3) e (6); tanque (4); bomba centrífuga (5); pré-filtro (7); recipiente para coleta de permeado (9); corrente de concentrado (10) e banho termostático (11).



Figura 3.5: Fotografia do sistema de bancada de MF, onde: módulo da membrana (1); manômetros (2) e (8); válvula esfera (3) e (6); tanque (4); bomba centrífuga (5); pré-filtro (7); recipiente para coleta de permeado (9); corrente de concentrado (10) e banho termostático (11).

A configuração de escoamento no módulo é tangencial, o fluido que entra na carcaça do módulo é dividido em duas correntes: uma de permeado (9) e outra de concentrado; este último retorna para o tanque de alimentação (4). O equipamento apresenta dois manômetros, um na entrada do módulo (8) e outro (2) na saída do concentrado, que indicam a pressão transmembrana; a qual pode ser controlada por meio de duas válvulas (6) e (3). Os manômetros possuem escala de 0 a $14 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A linha de recirculação, além de auxiliar no ajuste da pressão, tem o objetivo de controlar a velocidade com que o fluido passa pela célula.

O esquema da unidade de bancada utilizado nos ensaios de OI está apresentado na Figura 3.6:

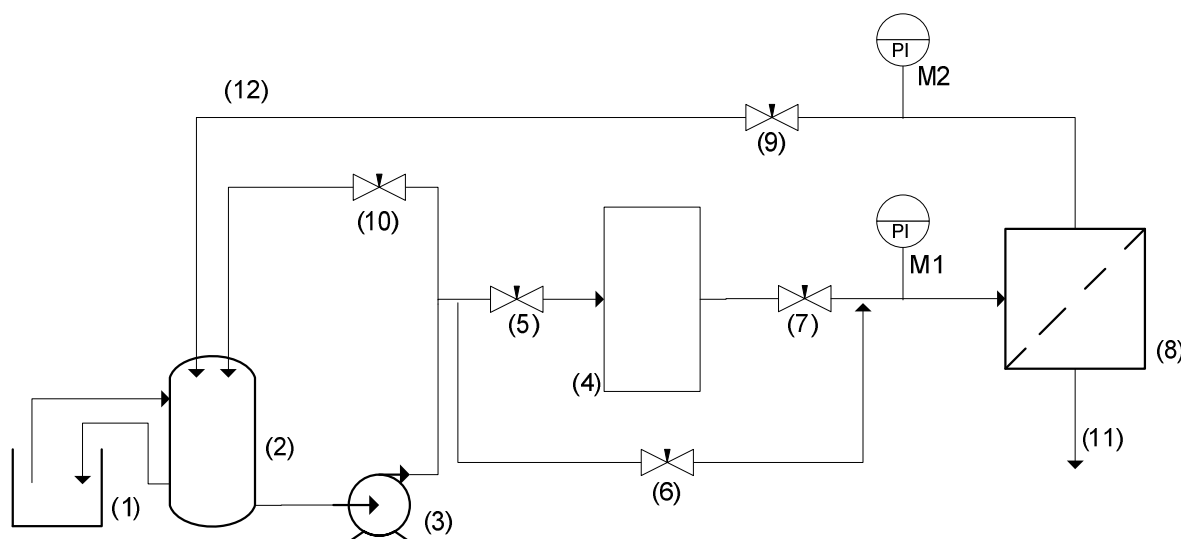


Figura 3.6: Esquema de sistema de bancada de OI, onde: banho termostático (1); tanque (2); bomba centrífuga (3); pré-filtro (4); manômetros (M1) e (M2); válvulas (5), (6), (7), (9) e (10); módulo (8); corrente de permeado (11) e corrente de concentrado (12).

O fluido (água ou efluente) foi bombeado do tanque de alimentação para um sistema de OI (8) por uma bomba de engrenagens (3), fabricada pela PROCON, construída em aço inoxidável e grafite, com pressão máxima de operação de 17 bar e vazão máxima de $7,89 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. O sistema é provido de pré-filtro, no entanto, não foi necessária sua utilização visto que a alimentação desse sistema foi com o permeado do sistema de MF. O módulo de OI para membranas planas (8) foi fabricado em aço inoxidável.

Os experimentos de ED foram realizados em uma unidade de bancada, conforme Figura 3.3, composta por uma célula de ED fabricada em acrílico com três compartimentos, um agitador magnético para a homogeneização contínua da solução, uma fonte de corrente contínua, dois eletrodos de platina e um condutivímetro.

O princípio do processo consiste em dispor as membranas íon-seletivas (catiônica e aniônica) alternadamente, possibilitando a formação de compartimentos pelos quais circulava a solução a ser tratada. Os eletrodos ficaram posicionados nas extremidades da célula e ficaram em contato apenas com as soluções dos eletrodos, ou seja, não entram em contato com a solução a ser tratada. Pela aplicação do campo elétrico, os cátions migram na direção do cátodo (negativo), passando através da membrana catiônica e ficando retidos no compartimento seguinte, da mesma forma que os ânions migram em direção ao ânodo, passando pela membrana aniônica. No

experimento realizado foram utilizadas duas membranas, formando um compartimento central pelo qual os íons formados pela ação do campo elétrico circularam.

Os ensaios de ED foram realizados com o objetivo de remover a cor remanescente do lixiviado tratado por MF. Os testes de desmineralização duraram 150 min com solução de eletrodos 0,01 mol de KCl.

3.4 LIXIVIADO

O lixiviado utilizado nos ensaios foi coletado no aterro sanitário Rincão das Flores, localizado no município de Caxias do Sul - RS. Na estação de tratamento de efluentes (ETE), localizada no aterro sanitário, o lixiviado passa por 3 etapas de tratamento: etapa físico-química; etapa biológica aeróbia em filtro de brita; etapa biológica aeróbia em lodos ativados. O lixiviado utilizado foi coletado na saída do decantador do sistema de lodos ativados. Um fluxograma esquemático desse sistema e o ponto de coleta das amostras utilizadas neste estudo são apresentados na Figura 3.7.

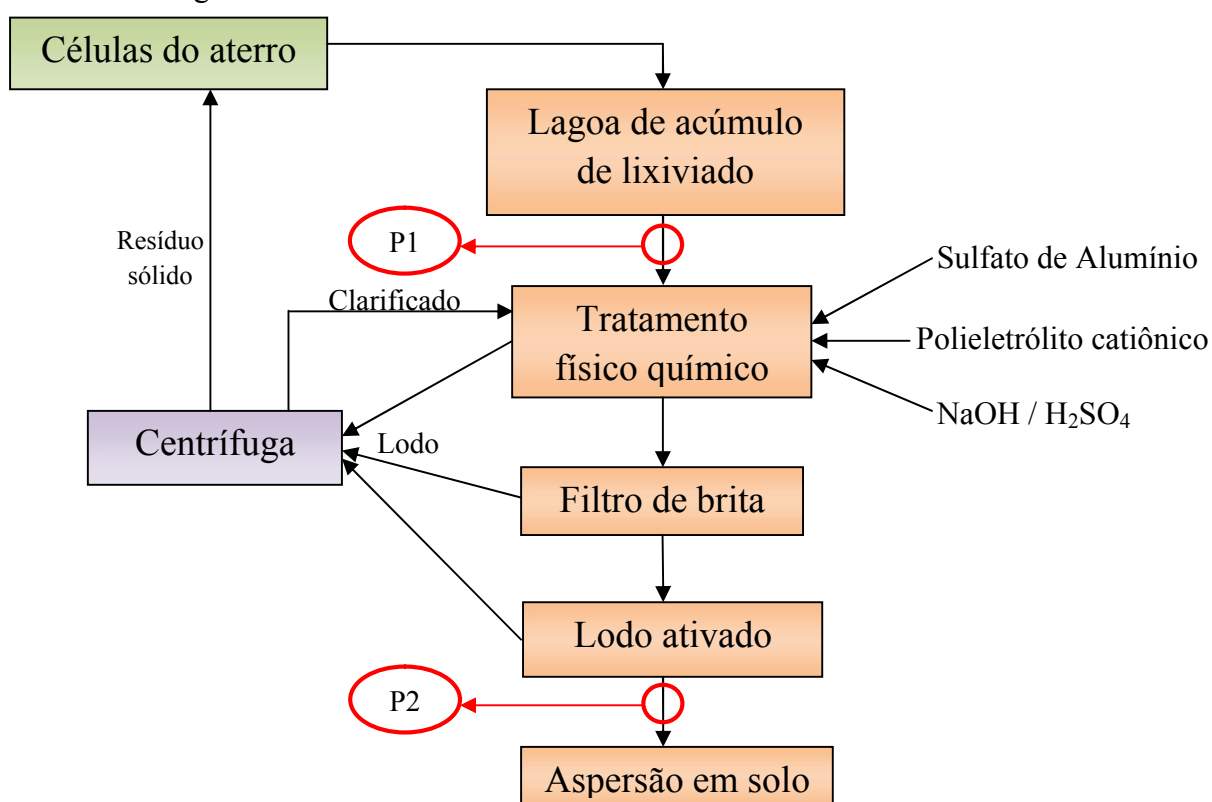


Figura 3.7: Sistema de tratamento do lixiviado localizado no aterro sanitário.

Após a coleta, as amostras foram conservadas sob-refrigeração (4°C), por um período máximo de 7 dias, período em que as características do lixiviado são mantidas constantes.

3.5 METODOLOGIA

A seguir são descritos os ensaios realizados para a caracterização das membranas de microfiltração, MF-01 e MF-02, e os experimentos com a membrana MF-02 no tratamento terciário de lixiviado de aterro sanitário.

3.5.1 ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO E DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

Foram realizados experimentos avaliando a existência ou não de compactação nas membranas de MF. Este fenômeno ocorre devido ao adensamento da microestrutura da membrana causando o decréscimo do fluxo de água pura com o tempo. Nestes testes foi medido o fluxo permeado de água destilada, em temperatura constante de 25°C±1 e pressão transmembrana variando de 0,5 a 1,4 bar para ambas as membranas. Quando a pressão máxima foi atingida, manteve-se o sistema nesta pressão e mediu-se o fluxo de permeado a cada 15 min, até que o mesmo não variasse mais com o tempo. Após o equilíbrio, mediu-se novamente o fluxo de permeado diminuindo-se progressivamente a pressão até 0,5 bar. Posteriormente, as membranas foram deixadas em repouso por 24 horas e, então, o experimento era repetido.

O fluxo de permeado representa a vazão de permeado por unidade de área da membrana. Sua determinação se dá pela força motriz aplicada e pela resistência apresentada pela membrana, conforme equação 3.1:

$$J = \frac{V}{At} \quad (3.1)$$

onde J é o fluxo de permeado, V é o volume de permeado coletado num tempo t e A é a área de permeação do sistema.

A avaliação das características de compactação da membrana evita erros de interpretação dos experimentos, pois a compactação pode ser confundida com outros fenômenos de redução de fluxo como a polarização por concentração e o *fouling*.

Membranas de OI e ED são densas e, geralmente, não necessitam de compactação.

A permeabilidade hidráulica (L_p) foi determinada para todas as membranas a partir de experimentos com água destilada em temperatura constante de $25^\circ\text{C}\pm 1$. Devido à inexistência de partículas na água pura, a L_p é descrita por meio de uma correlação entre o fluxo e a pressão transmembrana, ou seja, pelo coeficiente angular da reta dos pontos de medidas de fluxo de permeado em diferentes pressões. A L_p foi avaliada em um intervalo de pressão de 0,5 bar a 1,4 bar para as duas membranas de MF.

3.5.2 ENSAIOS DE RETENÇÃO

Para a realização dos experimentos de retenção, compactou-se a membrana em pressão superior a pressão de trabalho (1,5 bar). Soluções de diferentes massas molares de dextrana, poli(vinilpirrolidona) (PVP) e poli(vinil álcool) (PVA), fornecidas pela Sigma Aldrich, conforme Tabela 3.3, foram recirculados pelo sistema, recolhendo-se alíquotas de permeado e concentrado, em duplicata, em cada ensaio. A concentração das soluções utilizadas nos ensaios foi de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

A utilização desses reagentes tem se tornado um método padrão de caracterização de membranas de MF. Apresentam vantagens na caracterização de membranas, pois são solutos neutros e que apresentam um grande intervalo de massas molares, não interagem com a membrana e não geram *fouling* considerável. Além disso, esses solutos estão disponíveis a um baixo custo e podem ser analisados por cromatografia líquida de alto desempenho.

Tabela 3.3: Solutos e a respectiva massa molar das soluções utilizadas nos ensaios de retenção.

Composto	Massa Molar (kDa)
dextrana	$M_w = 70$
dextrana	$M_w = 150$
dextrana	$M_r = 200$
dextrana	$M_r = 500$
poli(vinilpirrolidona)	360
poli(vinil álcool)	146 – 186

onde M_w é a massa molar em peso, ou seja, a soma dos produtos das massas molares de cada componente pela respectiva fração em peso e M_r a massa molar relativa.

A retenção observada (R_{obs}) do sistema foi calculada a partir da equação 3.2:

$$R_{obs} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

onde C_f e C_p são, respectivamente, as concentrações de soluto na solução de alimentação e no permeado.

O valor de R_{obs} varia entre 100% (retenção completa de soluto) e 0% (soluto e solvente não são retidos pela membrana).

3.5.3 PRÉ-TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO

Para alimentar o sistema de membranas foi necessário realizar um pré-tratamento no lixiviado, pois apresentava uma grande quantidade de sólidos em suspensão. O processo consistiu de coagulação/floculação seguido de uma filtração a vácuo com papel filtro. Para avaliar as melhores condições de pré-tratamento, foram realizados testes avaliando a influência do pH e diferentes dosagens dos produtos químicos.

O coagulante comercial utilizado no tratamento foi sulfato de alumínio, fornecido pela empresa Sulfato Rio Grande Indústria e Comércio Ltda – Grupo Iguaçu e o polímero comercial utilizado foi o polieletrólito catiônico, fornecido pela empresa Simoquímica Produtos Químicos Ltda.

Também foi testada a utilização de carvão ativado, com o propósito de clarificar o efluente, após o tratamento físico-químico nas concentrações 0,5 e 1 g·L⁻¹. Após a pesagem do carvão ativo o mesmo foi misturado à solução por 5 min antes de ser realizada a filtração a vácuo.

3.5.4 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE LIXIVIADO

Após a realização dos ensaios preliminares de compactação e retenção para caracterização das membranas, foram executados os experimentos com o lixiviado de aterro sanitário. Este ensaio foi realizado apenas com a membrana MF-02, pois apresentou maiores retenções do que a membrana MF-01. A morfologia da membrana MF-01, analisada por MEV, apresenta poros maiores que o tamanho de poro nominal fornecido pelo fabricante, de 100 kDa, justificando sua baixa retenção. Outro fator determinante na escolha da membrana MF-02 foi o

maior fluxo de permeado, devido as suas características hidrofílicas. Assim, a membrana MF-01 não foi mais utilizada para os testes seguintes.

Com o objetivo de determinar o fluxo limite e a melhor pressão de operação, mediu-se o fluxo de permeado de lixiviado para a membrana MF-02, em função da pressão, em modo de operação com reciclo total. As medidas de fluxo de permeado foram realizadas de maneira semelhante às medidas de permeabilidade hidráulica descritas no item 3.5.1.

3.5.5 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DO FATOR DE CONCENTRAÇÃO PARA A MEMBRANA MF-02

Para a determinação do Fator de Concentração (FC) foram realizados experimentos no modo batelada, isto é com remoção do permeado. O FC é uma variável determinante do processo, pois está diretamente associada ao fluxo de permeado. Este ensaio foi realizado apenas com a membrana MF-02 e o experimento conduzido à temperatura de $25\pm 3^\circ\text{C}$. O FC pode ser estimado por meio da Equação 3.3:

$$FC = \frac{V_0}{V_R} = \frac{V_0}{(V_0 - V_F)} \quad (3.3)$$

onde V_0 e V_F são o volume inicial da solução de alimentação e o volume de permeado produzido, respectivamente e V_R o volume do retido.

3.5.6 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DO FOULING

Com o objetivo de determinar a tendência ao *fouling* da MF-02 mediram-se os fluxos de permeado de água destilada antes e após a passagem do lixiviado pela membrana.

Inicialmente compactou-se a membrana MF-02 com água destilada na pressão de 1,5 bar e velocidade de escoamento de $8,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Em seguida, foram realizadas medidas de fluxo de permeado de água até a pressão de 0,5 bar. A água foi removida do sistema, o qual foi alimentado com o lixiviado de aterro sanitário após o pré-tratamento descrito anteriormente. O sistema operou em modo de reciclo total por 1 hora. O lixiviado foi removido e o sistema foi enxaguado com água destilada e após esse procedimento o sistema foi novamente alimentado com água destilada para medir o fluxo de permeado, nas mesmas condições operacionais.

Neste ensaio, a diferença entre os fluxos de permeado de água, antes (DWP_b em $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) e após (DWP_a em $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) os experimentos, indica a tendência ao *fouling*.

$$Fouling (\%) = \left(1 - \frac{DWP_a}{DWP_b}\right) \times 100 \quad (3.4)$$

3.5.7 LIMPEZA DAS MEMBRANAS

Após os experimentos, foi realizado um procedimento de limpeza química com o objetivo de restituir o fluxo e retenção da membrana, bem como prevenir o desenvolvimento de microrganismos no sistema. Este procedimento foi realizado a $25 \pm 3^\circ C$ e na ausência de pressão manométrica, na seguinte ordem:

- I. Enxágue do sistema: com o uso de água destilada realizou-se o enxágue do sistema a fim de remover a solução residual do processo de microfiltração do lixiviado. Este procedimento foi realizado, usando volumes em torno de 5 L, até a remoção de toda a solução de lixiviado.
- II. Limpeza alcalina: nesta etapa o sistema foi alimentado com água destilada e o pH ajustado entre 10 e 10,5 com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Esta solução recirculou pelo sistema por 30 min, para a remoção de contaminantes orgânicos.
- III. Enxágue do sistema: água destilada foi recirculada pelo sistema por 15 min para a remoção da solução alcalina. O procedimento foi realizado várias vezes, em volumes reduzidos de 5 L, até o pH da solução próximo de 7,0.
- IV. Limpeza ácida: o sistema foi alimentado com água destilada e o pH ajustado entre 3,5 e 4 com a adição de solução de ácido cítrico. Esta solução recirculou pelo sistema por 30 min, para remoção de componentes inorgânicos.
- V. Enxágue do sistema: água destilada foi recirculada pelo sistema por 15 min para a remoção da solução ácida. O procedimento foi realizado em volumes reduzidos de 5 L, até o pH da solução próximo de 7,0.
- VI. Em seguida, foi verificado se as condições iniciais foram restituídas por meio de medidas de fluxo de água destilada. Caso não tivessem, o procedimento de limpeza era repetido.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A MEV foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície e da seção transversal das membranas. Para obtenção das imagens de MEV, a amostra de membrana foi preparada de acordo com o sugerido por Mulder (1996). A amostra MF-02 após ser fixada em um suporte foi imersa em nitrogênio líquido para evitar a deformação na seção transversal durante a quebra da membrana. A amostra foi, então, recoberta por uma camada de ouro em um equipamento denominado *sputtering*. Dessa forma, objetiva-se evitar a alteração das características das amostras devido à alta voltagem do feixe de elétrons (15 kVa). As amostras foram analisadas em equipamento da marca Shimadzu modelo SSX-550.

3.7 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises de DQO e DBO_5 foram realizadas em laboratórios externos e seguiram as normas contidas no Standard Methods. Dentre os métodos mais utilizados para a determinação de DQO destacam-se os métodos titulométricos e colorimétricos. O Método 5220D foi o utilizado na determinação da DQO, que consiste na oxidação de redutores pela adição de dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, em excesso, em meio de ácido sulfúrico, catalisado por íons de prata e na presença de mercúrio para eliminar cloretos. Assim, mede-se a absorvância da solução e, por convenção, a quantidade de Cr^{3+} que se forma é equivalente à quantidade de dicromato reduzido e equivalente à DQO da solução.

Nesta metodologia, o interferente mais significativo é o cloreto, que consome o íon prata e impede seu poder catalisador e, ainda, pode se oxidar no lugar da matéria orgânica. Para eliminar esta interferência, é necessária a presença de Hg^{2+} no meio, para que este sofra complexação pelo ânion, consumindo-o.

A análise de DBO foi realizada pelo Método 5210B que consiste em medidas da concentração de oxigênio dissolvido nas amostras antes e após o período de incubação de 5 dias a 20 °C. Durante esse período a concentração de oxigênio dissolvido (OD) na amostra é reduzida devido ao consumo por microrganismos aeróbios nas reações bioquímicas de decomposição de compostos orgânicos biodegradáveis. Após a adição de soluções tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto de ferro III, as amostras foram diluídas. A diluição permite

que o consumo de OD varie entre 40 e 70% do OD inicial. Utilizando uma incubadora de DBO, as amostras ficam por um período de 5 dias a uma temperatura de 20°C.

Para a medida de pH das amostras de lixiviado utilizou-se um pHmetro da marca MS Tecnopon Equipamentos Especiais, modelo mPA-210, calibrado com as soluções padrão indicadas pelo fornecedor.

3.8 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA - HPLC

As análises das soluções de dextrana, PVP e PVA foram realizadas por HPLC. O HPLC é composto por um forno e detector por índice de refração, ambos Série 200, marca Perkin Elmer® e interface NCI900 para a comunicação com o computador. Para a análise das soluções utilizou-se a coluna PolySep GFC P3000 da marca Phenomenex, com tamanhos 300 mm de comprimento e 7,80 mm de diâmetro. As amostras (50 µL) injetadas são bombeadas para a coluna separadora com temperatura controlada pelo forno de aquecimento. As soluções injetadas variaram sua concentração entre 0,5 e 1 g·L⁻¹. Em função das diferentes massas molares dos componentes da solução, o tempo para a separação variou de 10 a 20 min.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos de MF, OI e ED para o tratamento terciário de lixiviado de aterro sanitário. Após a confecção dos módulos e a montagem de um sistema em escala de bancada, foram realizados testes para as membranas de MF em relação aos seguintes parâmetros: permeabilidade hidráulica, retenção e compactação. A partir do conhecimento das características da membrana de MF, passou-se ao estudo de MF do lixiviado de aterro sanitário. Foram avaliadas a remoção da matéria orgânica do lixiviado, as resistências e o *fouling* na membrana MF-02. Por fim, foram realizados testes em sistemas de OI e ED com o objetivo de remoção da cor remanescente no permeado obtido pelo processo de sistema de MF com as membranas MF-02.

4.1 COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS DE MF

Verificou-se o tempo de compactação das membranas e os resultados dos ensaios de compactação para as membranas MF-01 e MF-02 são apresentados na Figura 4.1 e Figura 4.2, respectivamente. Os testes foram realizados em três etapas e em dias diferentes, após o repouso de 24 horas, mantendo as mesmas condições operacionais (temperatura de $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ e velocidade de escoamento de $8,9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Os resultados obtidos durante o estudo da compactação das membrana de MF são apresentados no Apêndice B.

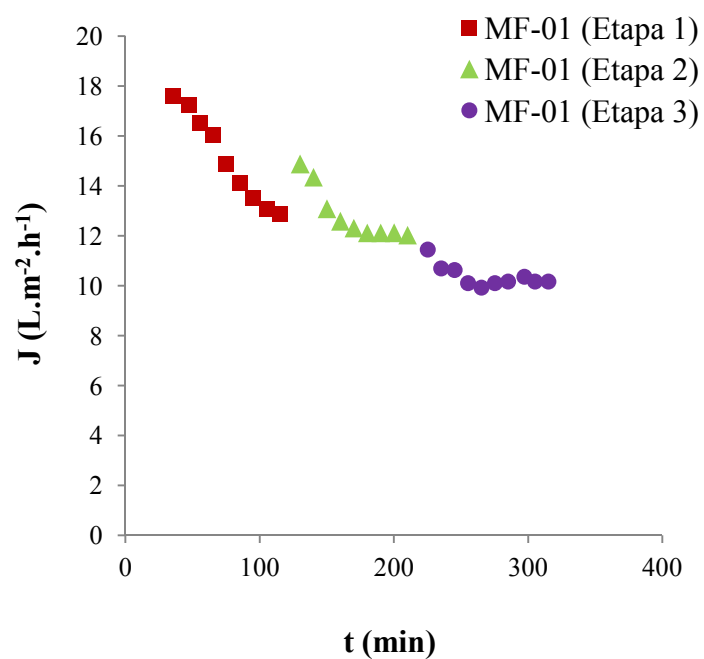


Figura 4.1: Análise da compactação da membrana MF-01, por meio do fluxo de permeado de água destilada em função do tempo do experimento, para três experimentos.

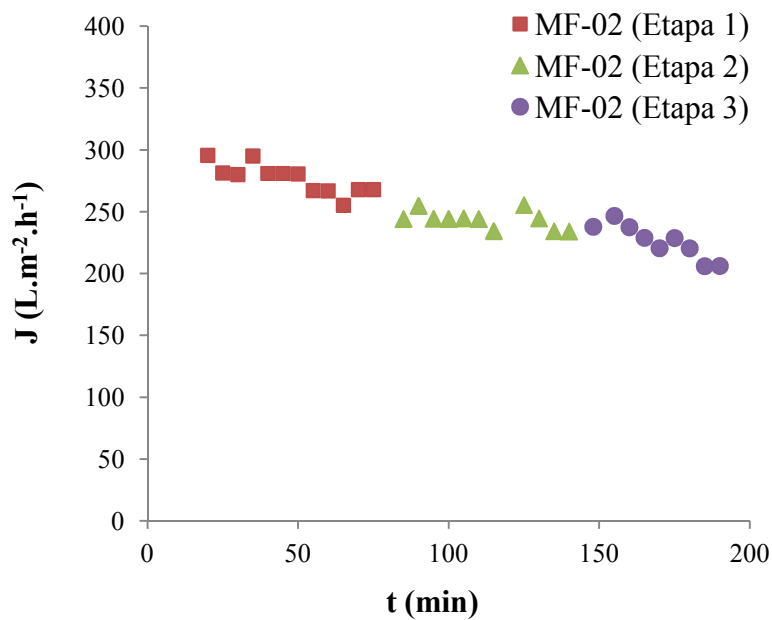


Figura 4.2: Análise da compactação da membrana MF-02, por meio do fluxo de permeado de água destilada em função do tempo do experimento, para três experimentos.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 pode ser observado o decréscimo do fluxo de permeado em função do tempo. Esse fenômeno está relacionado com a pressão aplicada ao sistema, que nos experimentos foi de 1,5 bar. Nas etapas 2 e 3, para ambas as membranas, a compactação foi atingida mais rapidamente do que na etapa 1. Em geral, o fluxo inicial de permeado, para cada teste, aumentou com relação ao fluxo de permeado final da etapa anterior (dia anterior). Isto pode ter ocorrido devido ao relaxamento da estrutura da membrana quando da ausência de pressão.

O fluxo inicial da membrana MF-01 de $18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ foi reduzido para aproximadamente $10 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, o que representa uma redução percentual de 44%. Já a membrana MF-02 apresenta uma redução percentual de 37% quando o fluxo de permeado reduz de $296 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para $187 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, esse fato evidencia uma estrutura bastante porosa, possivelmente assimétrica e altamente compactável.

4.2 PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DAS MEMBRANAS DE MF

Primeiramente foram medidos os fluxos permeados de água destilada das membranas MF-01 e MF-02 em função da pressão de operação. A pressão transmembrana corresponde à média aritmética das pressões de entrada e saída do módulo de membrana. Os ensaios foram realizados em temperatura de $25\pm 3^\circ\text{C}$ e velocidade de escoamento de $8,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Figura 4.3 apresenta o perfil do fluxo de permeado de água destilada versus pressão transmembrana para as duas membranas de MF. Cada ponto corresponde à média aritmética de três experimentos, os quais estão apresentados no Apêndice A.

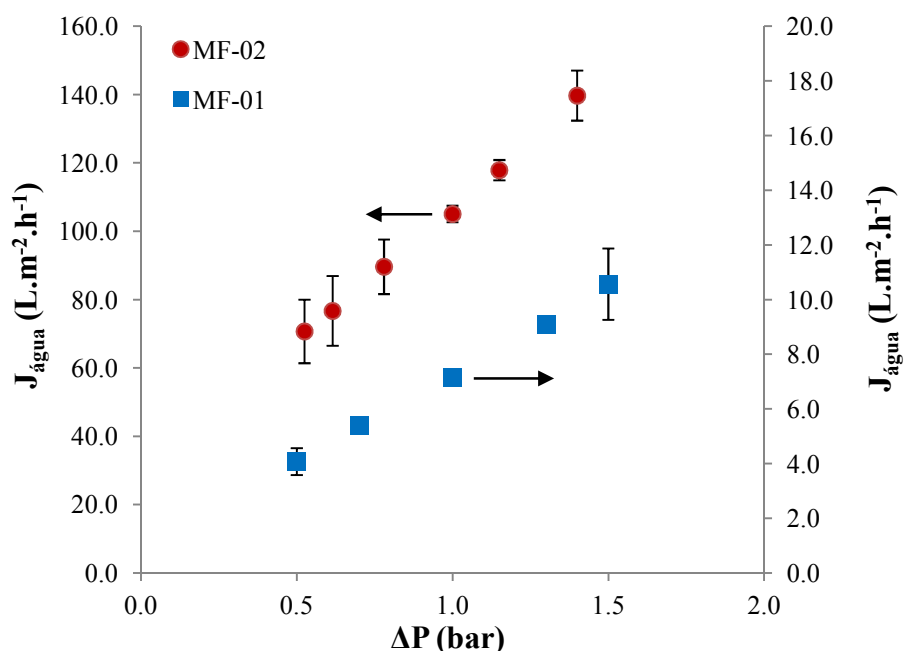


Figura 4.3: Permeabilidade hidráulica da membrana: fluxo de permeado de água destilada em função da pressão transmembrana para as membranas MF-01 e MF-02.

O comportamento do fluxo de permeado mostrou-se linear para ambas as membranas estudadas, pois a pressão transmembrana é dependente apenas da resistência intrínseca da membrana. As estimativas dos parâmetros das retas foram obtidas por regressão linear a partir da média dos pontos medidos durante os ensaios. A permeabilidade hidráulica da membrana MF-02 correspondeu a $95,9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ enquanto que para a membrana MF-01 foi de $6,9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. A maior permeabilidade da membrana MF-02 decorre de diversos fatores que afetam o fluxo através da membrana, como a sua natureza hidrofílica, distribuição dos tamanhos de poros, material, porosidade, espessura e morfologia da membrana.

WAEGER et al. (2010) também observaram comportamento linear ao determinar o fluxo do permeado de água destilada para três membranas cerâmicas com tamanhos de poros nominal de $0,2 \mu\text{m}$ ($1,4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) 50 nm ($872,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) e MMC de 20 kDa ($520,7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$). Isso ocorre, pois o fluxo de água pura em relação à pressão transmembrana depende apenas da resistência intrínseca da membrana.

4.3 RETENÇÃO DAS MEMBRANAS DE MF

Com o objetivo de caracterizar das membranas foram realizados testes de retenção com soluções de dextransas com massas molares de 70 kDa e 150 kDa para a membrana MF-01 e com soluções de dextransas com massas molares de 150 kDa, 200 kDa e 500 kDa, além de PVP com massa molar de 360 kDa e PVA com massa molar de 186 kDa para a membrana MF-02. Utilizou-se o modo de operação com reciclo total em temperatura de $25\pm 3^\circ\text{C}$ e as amostras foram coletadas em três pressões: 1,5; 1 e 0,5 bar. Os resultados obtidos durante o estudo da retenção nas membranas de MF são apresentados no Apêndice C.

A concentração das amostras coletadas em cada pressão avaliada foi analisada por HPLC. O comportamento da retenção das amostras em função das pressões pode ser visualizado nas Figuras 4.4 e 4.5.

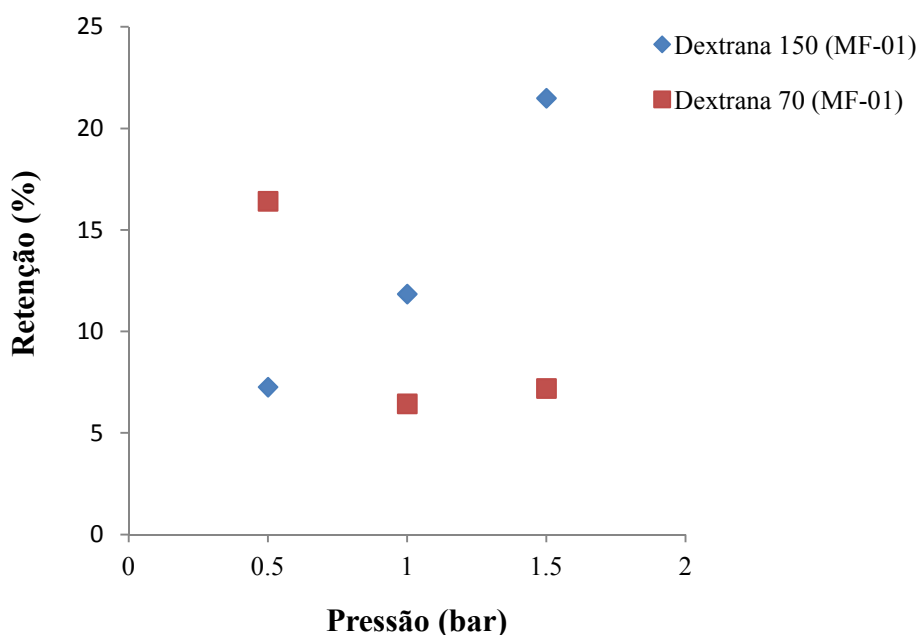


Figura 4.4: Retenção de dextrana com massa molar de 70 kDa e 150 kDa versus pressão transmembrana para a membrana MF-01.

Pode-se observar na Figura 4.4 que a retenção da membrana MF-01 não foi superior a 25% para as dextransas de 70 e 150 kDa. Segundo os resultados, a membrana MF-01 apresenta

MMC de 100 kDa, dessa forma, era esperado que a retenção para a solução de dextrana de 70 kDa fosse reduzida.

A membrana MF-01, devido a usos anteriores na indústria, pode encontrar-se com MMC superior a original (100 kDa) e por isso permitir a passagem das moléculas da solução de dextrana com massa molar de 150 kDa.

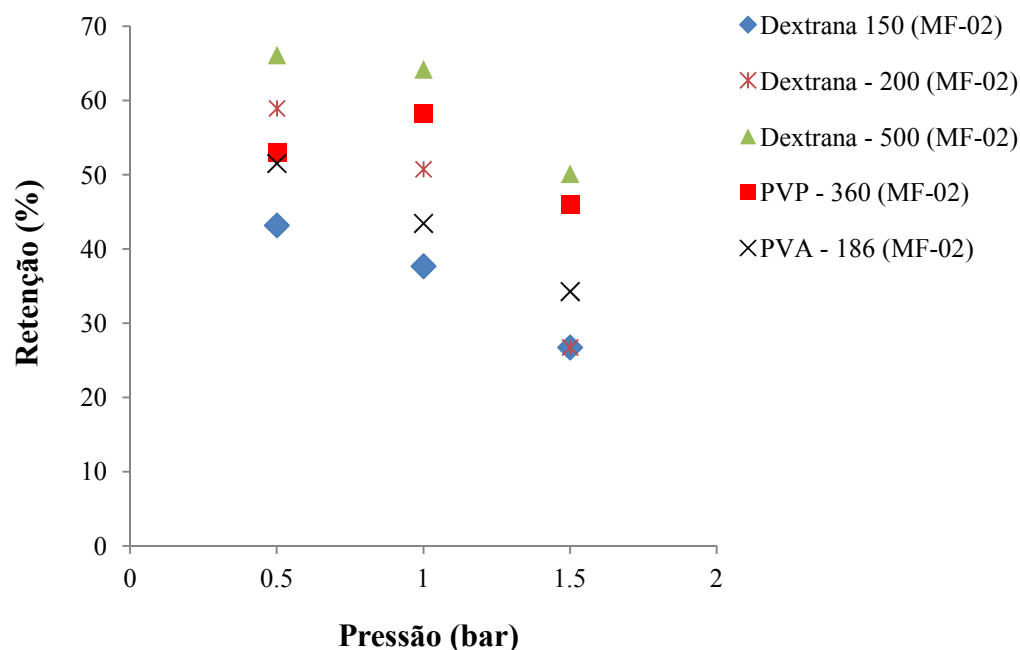


Figura 4.5: Retenção de dextrana com massa molar de 150 kDa, 200 kDa e 500 kDa, PVP com massa molar de 360 kDa e PVA com massa molar de 186 kDa versus pressão transmembrana para a membrana MF-02.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.5, a retenção diminui em função do aumento da pressão transmembrana. Os resultados apresentados na Figura 4.5 para a membrana MF-02 mostraram retenções da solução de dextrana com massa molar de 500 kDa superiores a 60% quando o sistema foi operado em pressões mais baixas. A solução de dextrana com massa molar de 150 kDa apresentou as menores retenções variando de 27% a 43%.

A Figura 4.6 apresenta os resultados de retenção em função da massa molar da solução para a membrana MF-02 quando em operação na pressão transmembrana de 1 bar.

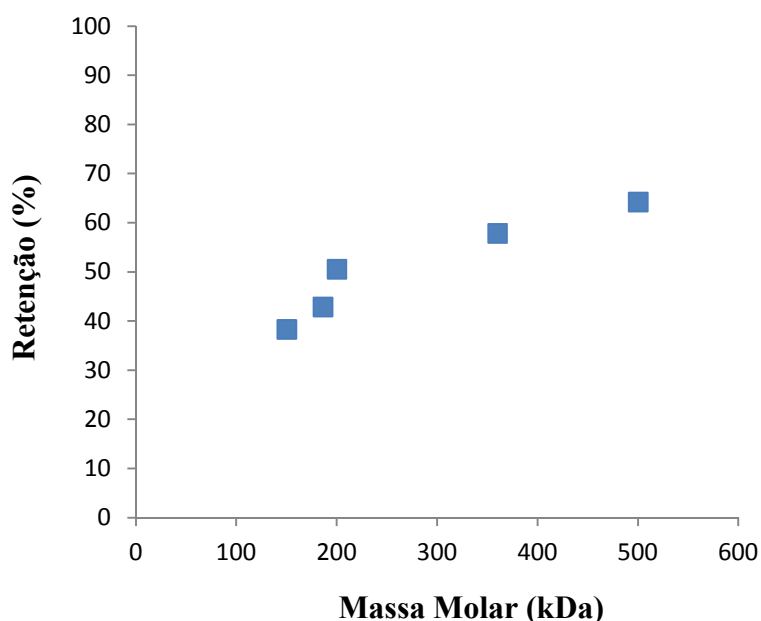


Figura 4.6: Retenção versus massa molar (dextrana com massa molar de 150 kDa, 200 kDa e 500 kDa, PVP com massa molar de 360 kDa e PVA com massa molar de 186 kDa) para membrana MF-02 em pressão transmembrana de 1 bar.

Os resultados apresentados na Figura 4.6 indicam que quanto maiores as massas molares dos solutos da solução maior é a retenção. O valor nominal da membrana MF-02, fornecido pelo fabricante, foi de 100 kDa. A MMC da membrana é determinada quando a retenção atinge 90%, no entanto, a máxima retenção obtida foi de 70% para a solução com massa molar de 500 kDa. Isso pode ser explicado pelo fato de os compostos utilizados nas soluções apresentarem uma distribuição de massas molares, e alguns solutos com massa molar menor podem ter permeado pela membrana. Além disso, as aferições feitas pelo fabricante podem ter ocorrido com outro soluto e, dependendo da tortuosidade dos poros da membrana e a forma da molécula de soluto (linear ou globular), podem apresentar retenções diferentes.

Os estudos realizados por BAKHSHAYESHI et al. (2011) mostraram que os coeficientes de retenção de dextrana reduziram significativamente com o aumento do fluxo de permeado, o qual está diretamente relacionado a pressão transmembrana aplicada. Isso ocorre, pois com o aumento do fluxo de permeado os efeitos da polarização por concentração se intensificam devido ao aumento da concentração de solutos próximo à superfície da membrana.

4.4 CARACTERIZAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DO LIXIVIADO

O lixiviado bruto coletado no ponto P1, sem sofrer nenhum tratamento físico-químico ou biológico, apresenta variações de suas características no tempo. Na Tabela 4.1 são apresentadas as variações de alguns parâmetros no lixiviado bruto, sem qualquer tratamento, medidos mensalmente na ETE do aterro sanitário, no período entre abril e dezembro de 2012.

Tabela 4.1: Variação dos parâmetros turbidez, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), DQO, DBO₅, nitrogênio amoniacal (NH) e nitrogênio total kjedhal (NTK) no lixiviado bruto de aterro sanitário.

Parâmetro	mínimo	máximo	média	Coefficiente de variação
Turbidez	63	175	138	37%
ST (mg·L ⁻¹)	7403	8145	7724	4%
SST (mg·L ⁻¹)	39	94	54	29%
SDT (mg·L ⁻¹)	7432	7889	7618	2%
DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)	2525	4187	3175	14%
DBO ₅ (mg O ₂ ·L ⁻¹)	1123	1989	1418	18%
NH (mg N-NH ₃ ·L ⁻¹)	674	774	737	4%
NTK (mg N·L ⁻¹)	748	874	821	5%

Analisando os parâmetros apresentados na Tabela 4.1, verificam-se valores bastante variáveis ao longo do período monitorado. As variações mais significativas são observadas nos parâmetros SST e turbidez. Estima-se que essa variação esteja relacionada às reações químicas e biológicas que ocorrem tanto no interior do aterro quanto na lagoa de acúmulo do lixiviado e que degradam a matéria orgânica presente.

O lixiviado apresenta biodegradabilidade, relação entre DBO e DQO, próxima a 0,5, característica de aterros jovens. Isso é devido a grande quantidade de compostos biodegradáveis e ácidos orgânicos voláteis resultantes da fermentação anaeróbica presente no efluente (RENOU et al., 2008). Lixiviados com compostos orgânicos de elevada distribuição de massas molares apresentam baixa biodegradabilidade (KJELDSEN et al., 2002), enquanto que com baixa distribuição de massas molares apresentam elevada biodegradabilidade (ZIYANG e YOUCAI, 2007; ZHAO et al., 2012).

Em relação aos compostos nitrogenados, o nitrogênio amoniacal apresentou concentração média de $737 \text{ mg N-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no período analisado. A amônia é um dos principais poluentes do lixiviado e sua geração continua por um longo período quando comparado a outros compostos orgânicos. As elevadas concentrações de compostos nitrogenados indicam um lixiviado com alta carga orgânica.

Devido a grande quantidade de sólidos e elevada turbidez nas amostras coletadas no decantador do sistemas de lodos ativados na ETE do aterro sanitário, ponto P2, foram realizados testes de jarros seguidos de filtração a vácuo do clarificado. Na Figura 4.7 são apresentadas amostras do lixiviado nas etapas do experimento: (a) início do experimento (antes da adição dos produtos químicos); (b) após 10 min da sedimentação dos sólidos e (c) após a filtração a vácuo do clarificado.

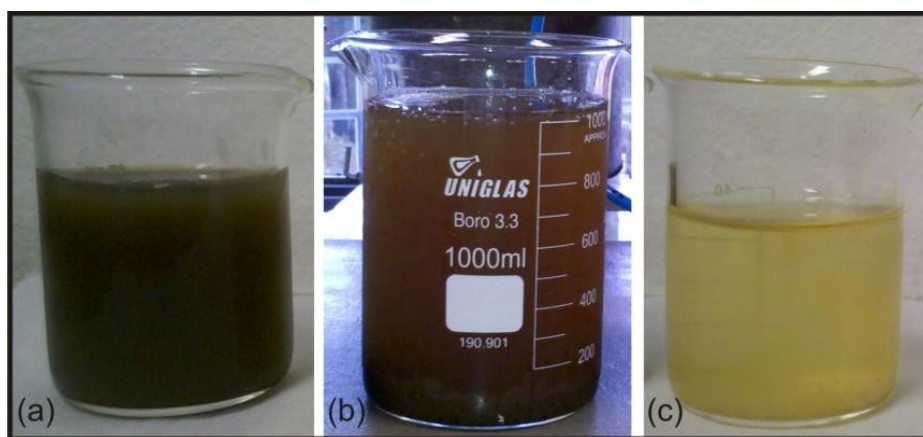


Figura 4.7: Testes de jarros realizados no pré-tratamento para o sistema de membranas, onde (a) lixiviado antes do experimento, (b) após a adição dos reagentes químicos e (c) após a filtração a vácuo.

O pré-tratamento realizado foi eficaz na remoção dos sólidos em suspensão e de parte da cor escura proveniente da ineficiência do sistema de lodos ativados, que não removeu os sólidos em sua totalidade.

4.4.1 PRÉ-TRATAMENTO DO LIXIVIADO

O pré-tratamento realizado no lixiviado, coletado no decantador do sistema de lodos ativados do aterro sanitário, visou à remoção de partículas em suspensão que não decantaram devido à ineficiência do atual tratamento.

Os testes de jarros realizados, variando a concentração de coagulante de 3-15 ppm e adicionando 0,01 ppm do floculante, mostraram que independente da turbidez e sólidos em suspensão iniciais, as taxas de remoções eram semelhantes. A concentração de coagulante que se mostrou mais eficiente no pré-tratamento foi de 10 ppm. A Tabela 4.2 apresenta as características do lixiviado antes e após o pré-tratamento para duas amostras diferentes.

Tabela 4.2: Variação dos parâmetros turbidez, DBO₅, DQO e SST antes e após a realização dos pré-tratamentos.

	Amostra 1		Amostra 2		
	Lixiviado bruto	Pré-tratamento 1	Lixiviado bruto	Pré-tratamento 1	Pré-tratamento 2
Turbidez (NTU)	90	42	140	78	35
DBO₅ (mg·L⁻¹)	99	98	469	137	64
DQO (mg·L⁻¹)	614	609	2559	680	529
SST (mg·L⁻¹)	50	19	200	95	14

O pré-tratamento-1 foi realizado nas duas amostras com 10 ppm de coagulante e 0,01 ppm de solução de floculante. Em média, as remoções de turbidez e sólidos suspensos foram de 48% e 57%, respectivamente. As taxas de remoções de DQO e DBO₅ foram maiores para a amostra 2, a qual apresentou concentrações iniciais quatro vezes maior que a amostra 1.

Em um segundo pré-tratamento (pré-tratamento-2) realizado com a amostra 2, foi adicionado 0,4 mg·L⁻¹ de carvão ativado no lixiviado clarificado, as taxas de remoções foram levemente superiores, no entanto, o sistema de filtração para a remoção do carvão não foi eficiente e o carvão remanescente no sistema poderia causar alterações no processo de MF. Dessa forma, optou-se por realizar o pré-tratamento apenas com a adição de coagulante e floculante.

4.5 COMPORTAMENTO DO FLUXO PERMEADO DE LIXIVIADO EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA NOS EXPERIMENTOS COM A MEMBRANA MF-02

Os testes com o lixiviado foram realizados apenas com a membrana MF-02 a qual apresentou maior retenção e maior permeabilidade. A Figura 4.8 apresenta o fluxo de permeado de lixiviado versus pressão transmembrana de operação correspondente. Os dados experimentais referentes a esta etapa são apresentados no Apêndice D e no Apêndice F. Os experimentos foram realizados em modo de operação com reciclo total e com velocidade de alimentação de $8,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

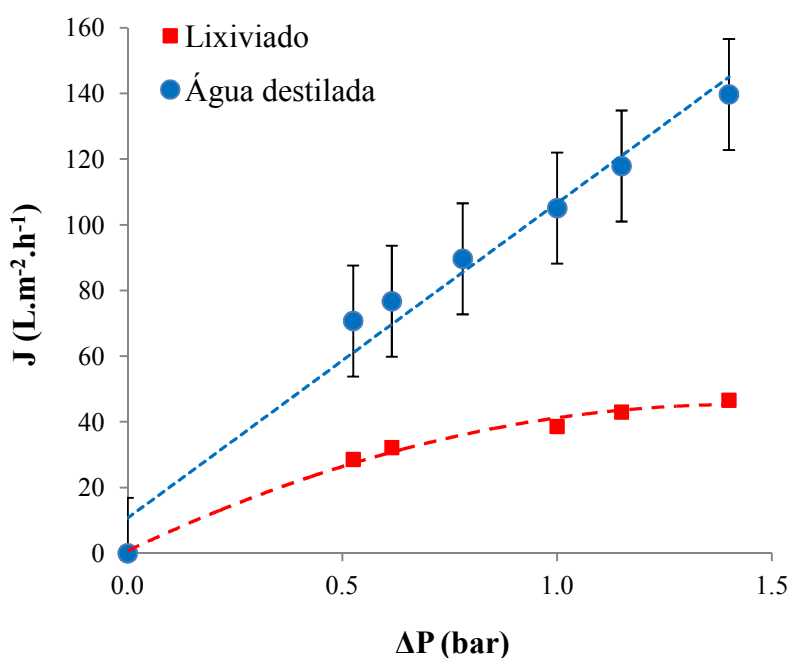


Figura 4.8: Fluxo de permeado de lixiviado e de água destilada através da membrana MF-02, realizado em triplicata, em função da variação da pressão transmembrana.

Pela análise do comportamento do fluxo permeado, na Figura 4.8, em pressões superiores a 0,5 bar foi observada a tendência à estabilização do fluxo. Assim, para que a operação do sistema não fosse comprometida pela formação de *fouling*, optou-se por trabalhar com pressões menores. A pressão de operação escolhida para os experimentos com o lixiviado foi de 0,5 bar, que representa a pressão crítica, onde existe menor tendência ao *fouling*.

O comportamento do fluxo de permeado de lixiviado avaliado em função do tempo de operação para a membrana MF-02 em pressão de 0,5 bar é apresentado na Figura 4.9.

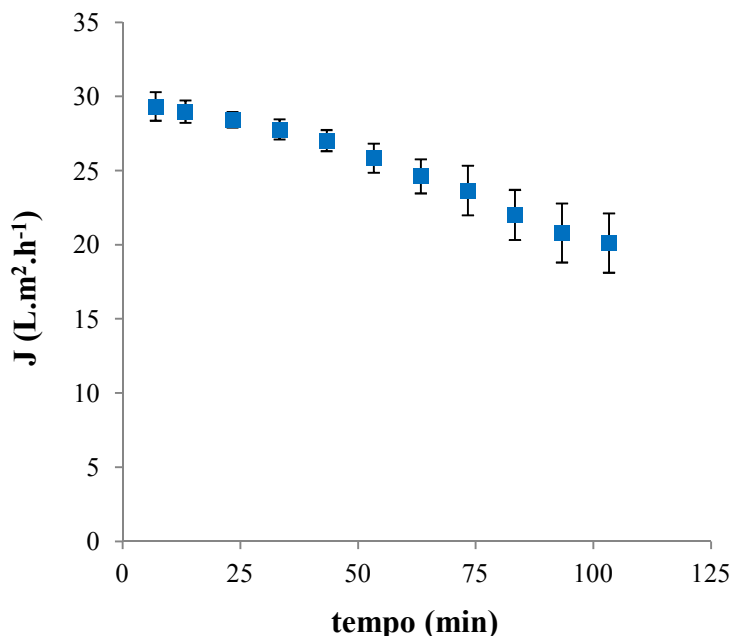


Figura 4.9: Fluxo permeado de lixiviado em função do tempo de experimento para a membrana MF-02 (25±3°C e 0,5 bar), as medidas de fluxo foram realizadas em triplicata.

O fluxo de permeado foi reduzido para 20 L·m⁻²·h⁻¹ após 1,7 h do início da operação do sistema, o que representa uma redução de fluxo de, aproximadamente, 30% evidenciando que existem interações entre o lixiviado e a membrana. Além disso, o aumento da concentração do lixiviado implica em um aumento da viscosidade, que por sua vez causa uma redução no fluxo permeado.

Os dados apresentados na Figura 4.9 confirmam o observado por vários autores. PI et al. (2009) observaram uma redução do fluxo permeado de lixiviado de 23,3% nos primeiros 54 min de operação, sendo reduzido a valores próximos a zero após 1,2 h de experimento; os autores utilizaram uma membrana de UF com MMC de 3 kDa em operação com pressão transmembrana de 7 bar. A redução no fluxo de permeado ao longo do tempo pode ser atribuída ao *fouling* na membrana. Segundo INCE et al. (2010), a redução do fluxo é devido a adsorção das substâncias presentes na solução, como os ácidos húmicos e fúlvicos, na superfície da membrana, que pode

ser agravado com o aumento da rugosidade e com as características hidrofílicas do material da membrana. De acordo com PARASHURAM et al. (2013), o fluxo de permeado também é influenciado por fatores como a massa molar do soluto, concentração da alimentação e a geometria do soluto (esférica ou linear). AYDINER (2010) destaca que a redução no fluxo de permeado está associada não somente à concentração da solução de alimentação, mas também ao processo de bloqueio de poros, interno e externo, da membrana.

4.6 DETERMINAÇÃO DO FATOR DE CONCENTRAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS COM A MEMBRANA MF-02

A Figura 4.10 apresenta o fluxo permeado de lixiviado em função do fator de concentração para a membrana MF-02.

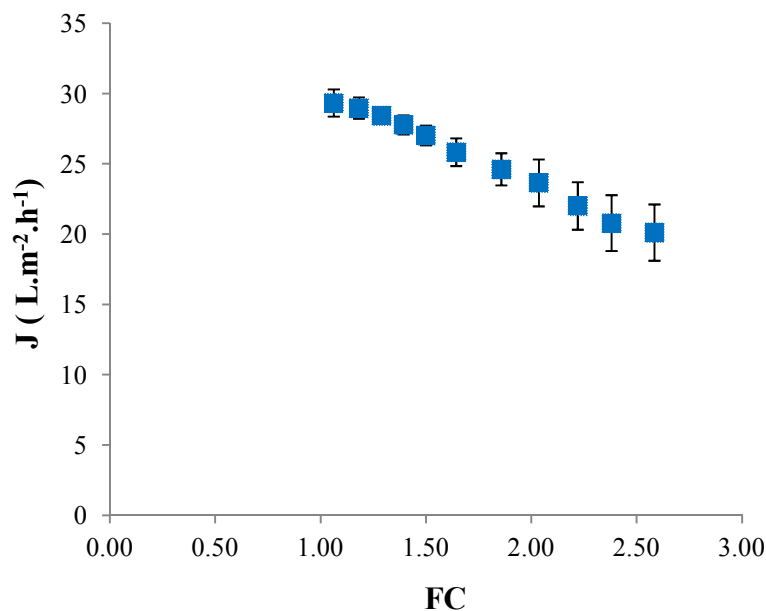


Figura 4.10: Fluxo de Permeado de lixiviado em função do fator de concentração da solução, para a membrana MF-02 (25 ±3°C e 0,5 bar), com medidas de fluxo realizadas em triplicata.

Conforme observado na Figura 4.10, o fluxo de permeado diminui à medida que a concentração da solução de alimentação aumenta. Segundo SIR et al. (2012) e AYDINER (2010) isso ocorre devido ao aumento da pressão osmótica causado pelo aumento da concentração da

solução e pelo acúmulo de moléculas de soluto na camada polarizada, localizada entre a superfície da membrana e a solução, aumentando a resistência à permeação.

O fluxo de permeado reduziu, em média, 30% quando foi atingido o fator de concentração de 2,5. Esse foi o fator de concentração máximo obtido durante os ensaios, devido às limitações da unidade experimental.

É importante salientar que os dados experimentais obtidos durante o estudo do fluxo de permeado de lixiviado em função do tempo e do fator de concentração são apresentados no Apêndice E.

4.7 ANÁLISE DO *FOULING* EM FUNÇÃO DA PERMEABILIDADE DA MEMBRANA MF-02

Com o objetivo de estudar as causas da redução do fluxo de permeado de lixiviado com o tempo de operação, foram realizados experimentos a fim de avaliar o *fouling*. Inicialmente avaliou-se o *fouling* a partir da permeabilidade à água destilada antes e após a passagem do lixiviado pelas membranas. Posteriormente foram estudadas as resistências do processo de MF.

A Figura 4.11 apresenta os fluxos permeados de água destilada obtidos antes e após o experimento com o lixiviado, para a membrana MF-02, bem como o fluxo de água destilada após as limpezas químicas.

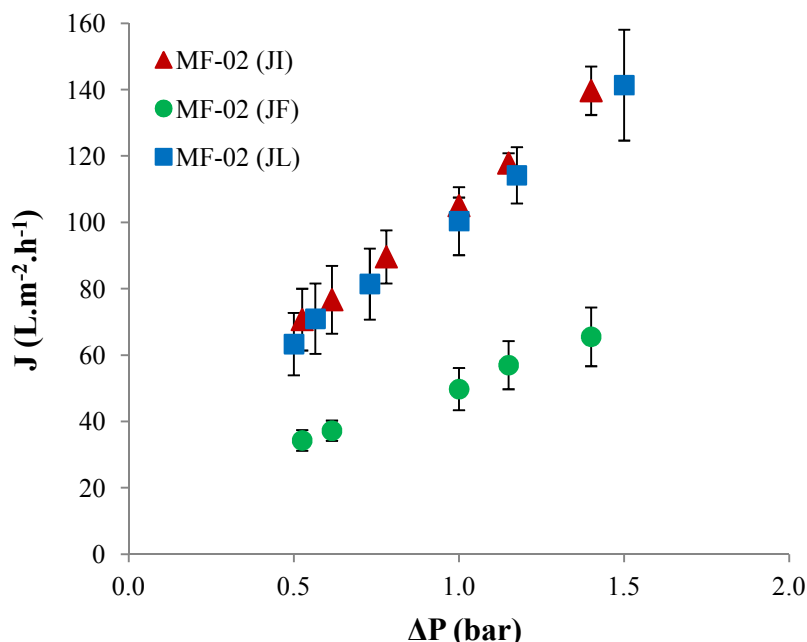


Figura 4.11: Fluxo de permeado de água destilada em função da pressão transmembrana antes (JI) e após (JF) os experimentos com o lixiviado e após as limpezas químicas (JL) para a membrana MF-02 ($25 \pm 3^\circ C$).

As medidas de fluxo permeado de água destilada foram realizadas após a compactação da membrana. A partir da comparação das curvas de água destilada antes (JI) e após (JF) a passagem do lixiviado pela membrana é possível observar o efeito do *fouling* ocorrido durante o processo de MF. Os experimentos com o lixiviado ocorreram em pressão de 0,5 bar e temperatura de $25 \pm 3^\circ C$. A diferença dos fluxos JI e JF observada na Figura 4.11 é exclusivamente devida ao *fouling*, pois não há interferência da polarização por concentração, uma vez que este fenômeno ocorre somente durante a operação do processo. Também não há influência do adensamento da microestrutura, pois a membrana já se encontrava compactada.

As permeabilidades à água antes, DWP_b , e após, DWP_a , o experimento com o lixiviado foram de $95,89 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ e $45,18 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$, respectivamente. Aplicando esses valores na Equação 2.19, o percentual de *fouling* da membrana estudada foi de 53%. Esse percentual de *fouling* pode estar associado à elevada quantidade de matéria orgânica presente no lixiviado, expressa em DQO, que pode causar incrustações na membrana e reduzir o fluxo de permeado. Segundo MÄNTTÄRI et al. (2006), altas tendências ao *fouling*, mesmo em operação com baixas

pressões, podem ser explicadas pelas baixas temperaturas do processo e devido a adsorção de moléculas na superfície da membrana.

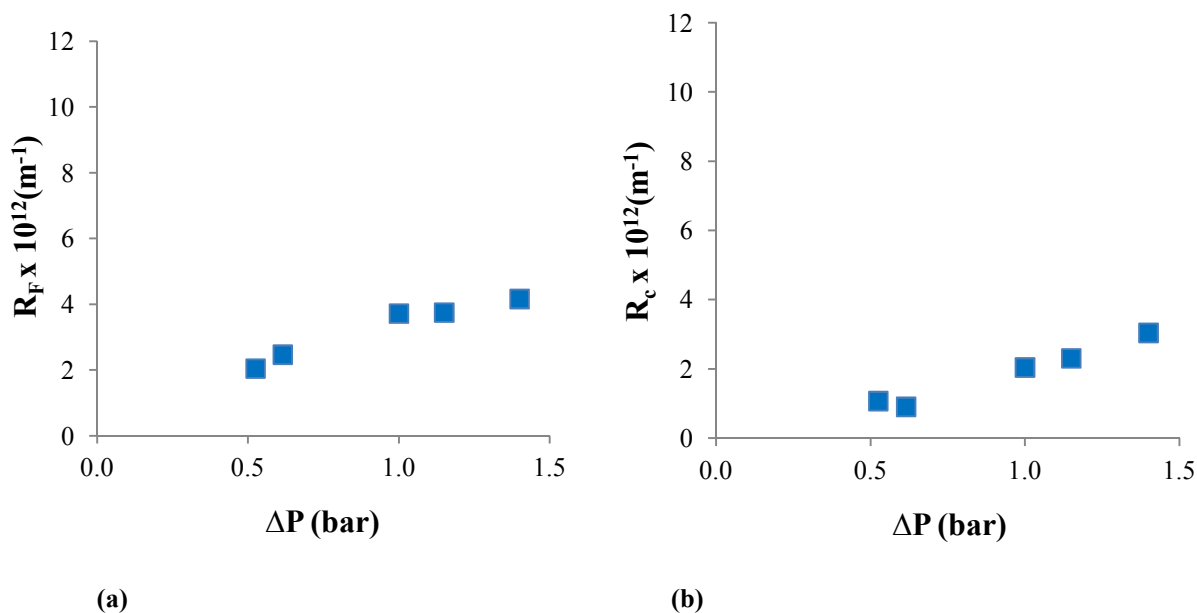
Foram medidos os fluxos de permeado de água destilada após as limpezas químicas (JL) com o objetivo de avaliar a existência ou não de *fouling* irreversível. Os resultados apresentados na Figura 4.11 comprovam que não há *fouling* irreversível, ou seja, o protocolo de limpezas químicas utilizado foi eficiente na remoção dos compostos que causam *fouling* na membrana.

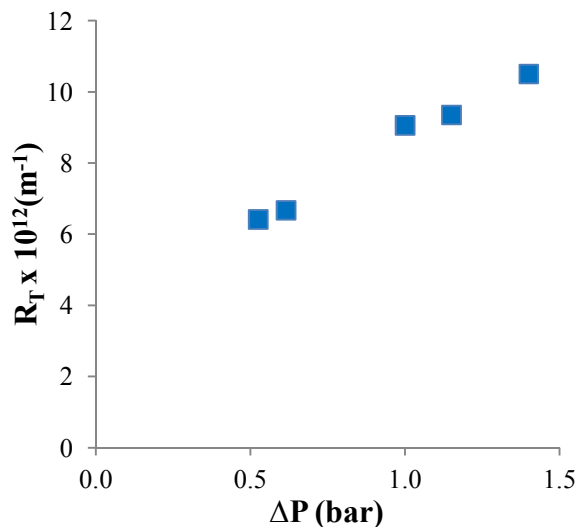
Os resultados obtidos durante o estudo do *fouling* na membrana MF-02 são apresentados no Apêndice F.

4.8 ANÁLISE DO *FOULING* EM FUNÇÃO DAS RESISTÊNCIAS PARA A MEMBRANA MF-02

A partir da determinação das resistências do processo foi possível determinar a parcela que representa a maior contribuição para a redução do fluxo permeado de lixiviado.

Para a determinação de R_M , R_T e R_F foram utilizados os dados de fluxo permeado de água destilada para a membrana nova, fluxo de permeado de lixiviado e fluxo de permeado de água destilada após o experimento com o lixiviado, respectivamente. A Figura 4.12a-c apresenta os valores de R_F , R_C e R_T para a membrana MF-02 em função da pressão.





(c)

Figura 4.12: Análise das resistências causadas por (a) *fouling*, (b) por polarização por concentração e (c) resistência total em função da pressão transmembrana para a membrana MF-02.

A R_F foi calculada a partir da Equação 2.17 e observa-se que ela aumentou em função da pressão, conforme observado na Figura 4.12a. A Figura 4.12b apresenta a variação da R_C em função da pressão no processo de MF, o qual foi calculado por meio da Equação 2.18 e se comportou de forma linear. A R_T é o somatório de todas as resistências do processo, foi calculado de acordo com a Equação 2.13, e está apresentada na Figura 4.12c.

Como discutido anteriormente, o aumento das resistências está relacionado ao aumento da quantidade de soluto próximo à superfície da membrana devido ao aumento de pressão, o que provoca o aumento da camada polarizada de concentração e o entupimento dos poros causando a redução do fluxo; sabe-se que uma polarização por concentração severa aumenta a tendência ao *fouling*. Uma alternativa para reduzir a R_F e a R_C é aumentando a velocidade de escoamento do fluido. Quanto maior a velocidade de escoamento, maior será a turbulência próximo à superfície da membrana, reduzindo a espessura da camada polarizada e aumentando o fluxo através da membrana (MORAVIA et al., 2013).

Na Figura 4.13 é apresentado um gráfico de barras para as diferentes resistências do processo de MF e os dados experimentais são apresentados no Apêndice H. Observa-se que a redução de fluxo permeado com a pressão transmembrana de 0,5 bar, é devido, principalmente, à

resistência intrínseca da membrana, a qual representa mais de 50% da resistência total. O resultado obtido no cálculo de R_M por meio da Equação 2.16 foi de $5,1.10^6 \text{ m}^{-1}$. Em elevadas pressões de operação (1,5 bar) verifica-se que a resistência causada pelo *fouling* contribui com aproximadamente 40% da resistência total, sendo reduzido de 32% para a pressão de 0,5 bar.

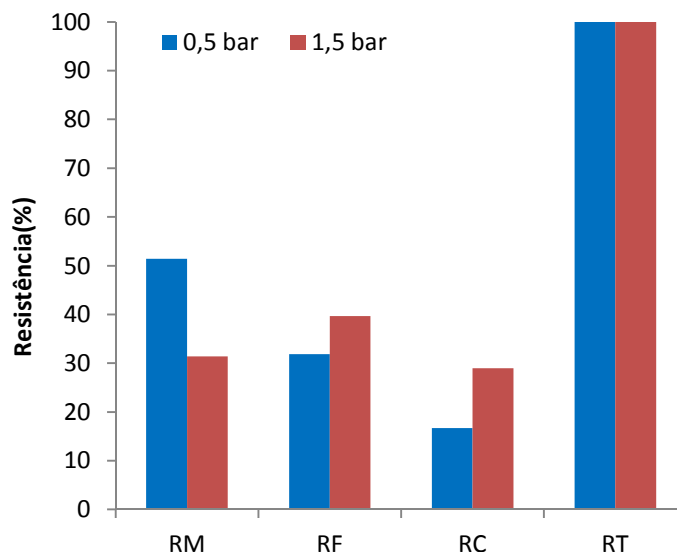


Figura 4.13: Análise de R_M , R_F , R_C e R_T para o processo de MF em condições de operação de $25\pm 3^\circ\text{C}$ e pressão transmembrana de 0,5 bar e 1,5 bar.

Resultados similares são apresentados por MORAVIA et al. (2013) em testes com MF para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, pré-tratado por processo *Fenton*. Os autores identificaram que a resistência da membrana contribuiu com 50% da resistência total, quando o sistema operou a 0,25 bar.

Segundo RAZI et al. (2012), o fator de resistência é uma função da compressão e da espessura da camada de *fouling*. Os autores observaram em seus estudos que com o aumento da pressão transmembrana as partículas se depositam mais facilmente nos poros da membrana seguido pelo aumento da compressão da camada próxima à sua superfície.

Não há na literatura muitos estudos sobre resistência em processos com membranas para o tratamento do lixiviado. AYDINER (2010) observou a resistência devido ao *fouling*, em membrana de NF de polietersulfona (MMC de 1000 Da), de 60%, 85% e 95% em diferentes

soluções contendo corante aniônico, NaCl e surfactante aniônico com elevada massa molar, respectivamente. Essa resistência foi atribuída pelo autor ao *fouling* externo da membrana, ou seja, ao depósito de compostos na superfície da membrana.

Os resultados obtidos por RAZI et al. (2012) para uma solução de suco de tomate mostram que a contribuição da resistência devido ao *fouling* reversível e à camada de torta foi de 81% em relação a resistência total enquanto que a resistência devido às propriedades intrínsecas da membrana de MF de PVDF (tamanho de poro de 0,45 μm) foi de 17%.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS MECANISMOS DE *FOULING* NAS MEMBRANAS DE MF PELO MODELO DE HERMIA

Com o objetivo de avaliar os mecanismos de *fouling* que estão ocorrendo predominantemente no processo de MF, as curvas experimentais de fluxo de permeado em função do tempo foram ajustados às equações linearizadas do Modelo de Hermia conforme descrito na Tabela 2.1.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os valores do coeficiente de correlação linear (R^2) e o coeficiente linear gerado no ajuste dos modelos de Hermia aos dados experimentais. Os experimentos com o lixiviado ocorreram em pressão de 0,5 bar, temperatura de $25\pm 3^\circ\text{C}$ e velocidade de escoamento de $8,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabela 4.3: Valores médios de R^2 e K_c gerados no ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia.

Bloqueio Total		Bloqueio Intermediário		Bloqueio Padrão		Camada de Torta	
R^2	K_c	R^2	K_c	R^2	K_c	R^2	K_c
0,973	-5.10^{-05}	0,960	2.10^{-06}	0,967	5.10^{-06}	0,944	2.10^{-07}

A Figura 4.14 apresenta os resultados do ajuste de dados experimentais à equação correspondente ao modelo de bloqueio total, ou seja, para o caso de n igual a 2; a Figura 4.15 apresenta o ajuste ao modelo de bloqueio de poros intermediário, para o caso de n igual a 1; a Figura 4.16 apresenta o ajuste dos dados experimentais à equação correspondente ao modelo de bloqueio padrão e a Figura 4.17 apresenta o ajuste dos dados experimentais ao modelo de

formação de torta. Nas figuras, cujos dados calculados são apresentados no Apêndice G, as linhas cheias correspondem ao modelo ajustado.

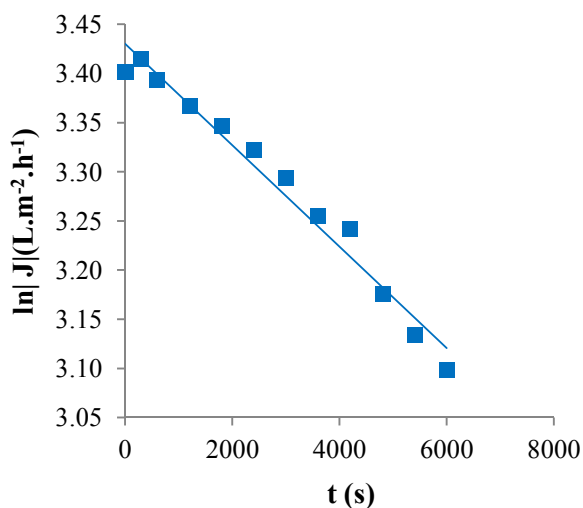


Figura 4.14: Bloqueio total: logaritmo natural do fluxo de lixiviado em função do tempo do experimento ajustados à Equação 2.25 (n=2) para a membrana MF-02.

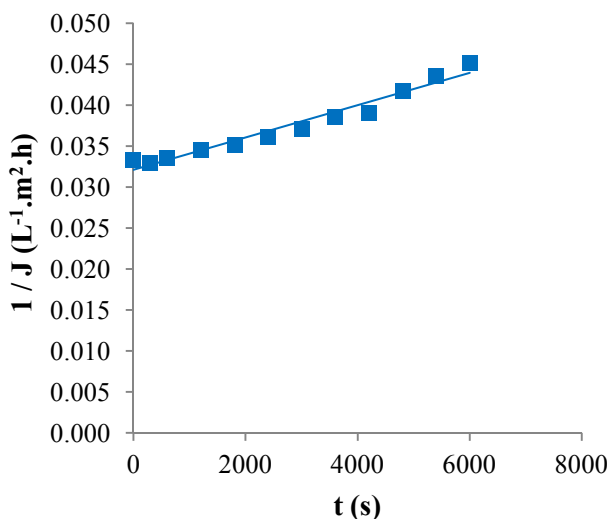


Figura 4.15: Bloqueio Intermediário: logaritmo natural do fluxo de lixiviado em função do tempo ajustados a Equação 2.23 (n=1) para a membrana MF-02.

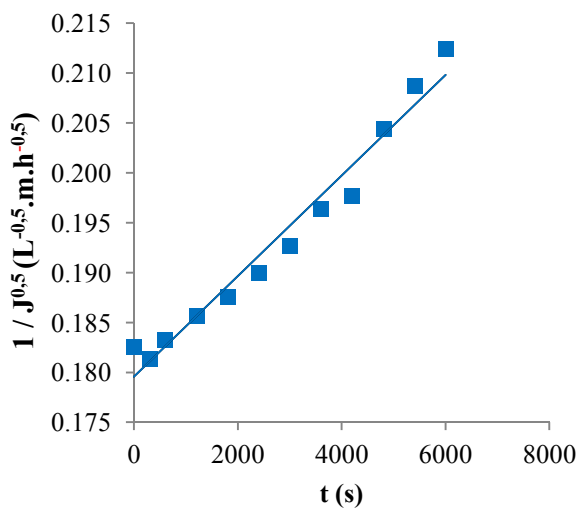


Figura 4.16: Bloqueio Padrão: fluxo de lixiviado em função do tempo ajustados a Equação 2.24 (n=1,5) para a membrana MF-02.

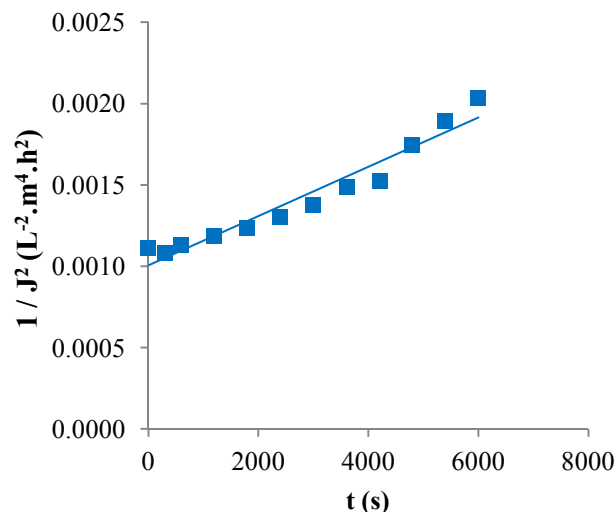


Figura 4.17: Camada de torta: fluxo de lixiviado em função do tempo ajustados a Equação 2.22 (n=0) para a membrana MF-02.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos indica que pode estar ocorrendo a combinação de mecanismos, isso pode ser confirmado visualmente através dos ajustes apresentados na Figura 4.14 à Figura 4.17 e através do coeficiente de correlação linear apresentados na Tabela 4.3.

De acordo com os estudos de LIM e BAI (2003), o ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do modelo de Hermia mostrou a predominância inicial dos mecanismos de bloqueio de poros, seguido pelo mecanismo de decaimento de fluxo devido à formação de torta. O sistema de MF, com membrana de PVDF, foi utilizado pelos autores para o tratamento de dois efluentes diferentes provenientes de processos de lodos ativados. Segundo HWANG et al. (2007), o bloqueio dos poros é influenciado por três fatores: quantidade de partículas que chegam à superfície da membrana; quantidade de partículas que se depositam na superfície da membrana e a taxa de filtração. Assim, quanto maior a quantidade de partículas que chegam à superfície da membrana ao mesmo tempo, menor a probabilidade das partículas migrarem pelos poros da membrana. Isso ocorre devido ao aglomerado produzido pelas partículas vizinhas na superfície da membrana que impedem que as menores se depositem no interior dos poros. Por outro lado, quando o número de partículas é menor ou quando a taxa de filtração é elevada, há grandes chances das partículas migrarem para o interior dos poros. VELA et al. (2008) também observaram que os modelos de bloqueio de poro devido à formação de torta e ao modelo de bloqueio intermediário foram os que apresentaram o melhor ajuste quando uma solução de PEG foi permeada em membranas cerâmicas de MF.

O ajuste dos dados experimentais obtidos por HWANG e LIAO (2012) em membranas de MF de policarbonato e PVDF apresentaram o melhor ajuste ao bloqueio de poros enquanto que o ajuste para a membrana de ester de celulose indicou maior tendência a formação de torta. Os autores observaram em seus estudos que o bloqueio intermediário de poros ocorre mais facilmente em sistemas que operam em baixas pressões, pois as pressões mais elevadas provocam arraste das partículas para o interior dos poros. Além disso, quanto maior o volume de permeado mais partículas serão transportadas para a superfície da membrana, dificultando a migração das novas partículas para o interior dos poros, uma vez que a massa de partículas

transportadas por área pode ser calculada como produto da concentração da solução pelo volume de permeado.

RAZI et al. (2012) perceberam através do ajuste de seus dados experimentais, obtidos em ensaios de MF com suco de tomate, às equações do modelo de Hermia que o mecanismo de fouling na membrana segue o modelo de camada de torta.

4.10 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE MF NA REMOÇÃO DE DQO E DBO

A DQO e a DBO₅ são parâmetros que representam a matéria orgânica presente no lixiviado. Os resultados de DQO e DBO₅, do lixiviado coletado no ponto P2, do pré-tratado em laboratório e do permeado do sistema de MF, são apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19, respectivamente.

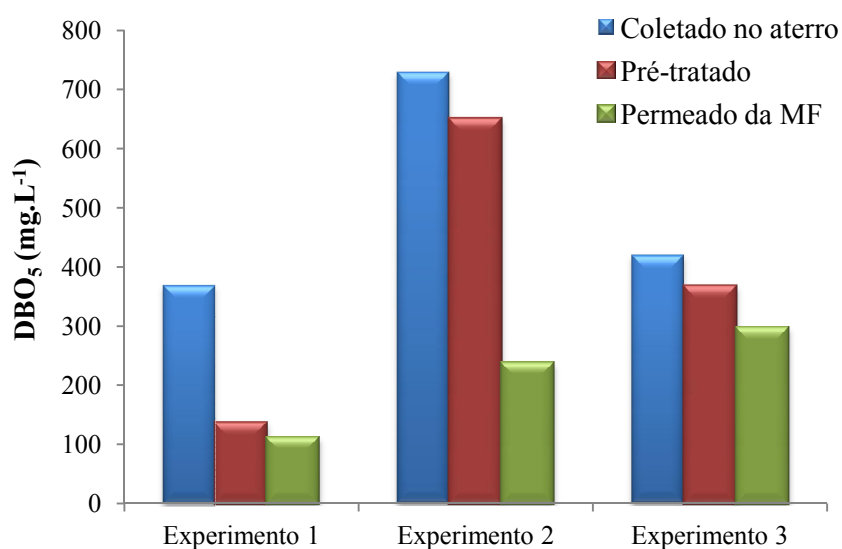


Figura 4.18: Resultado da DBO₅ no lixiviado coletado no aterro, pré-tratado e no permeado da MF para três amostras diferentes.

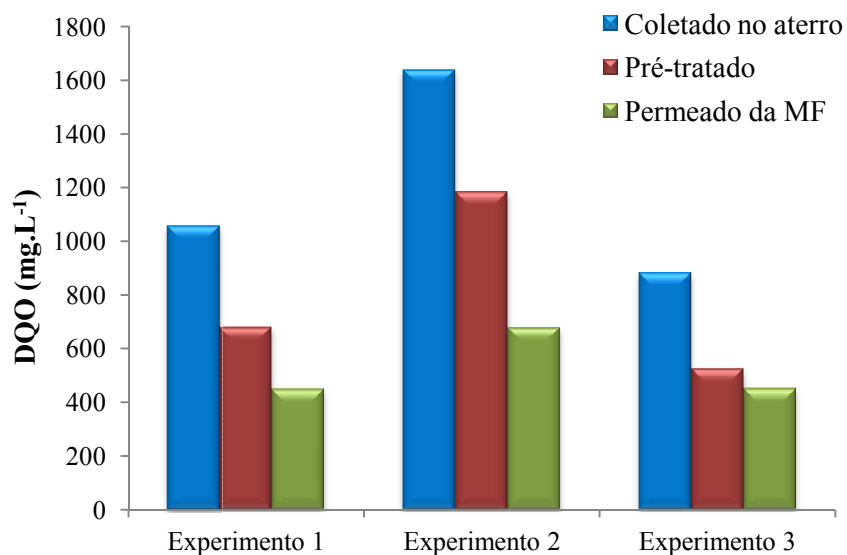


Figura 4.19: Resultado da DQO no lixiviado coletado no aterro, pré-tratado e no permeado da MF para três amostras diferentes .

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam os resultados de DBO₅ e DQO obtidos pelo pré-tratamento por coagulação e floculação e nos ensaios de MF, respectivamente. A remoção de DBO variou entre 18% e 63% enquanto que a DQO variou entre 14% e 43%.

A maior remoção pelas membranas, tanto em DBO₅ quanto em DQO, foi obtida quando a corrente de alimentação apresentou maior carga orgânica. Estudos anteriores mostraram que sistemas com maior carga orgânica na alimentação apresentam resultados maiores de retenção, bem como fluxos menores (SIR et al., 2012).

Resultados semelhantes foram obtidos por CAMPAGNA et al. (2013) estudando o lixiviado gerado no aterro sanitário. O sistema MBR, composto por uma sequência de membranas de UF, apresentou remoção de 84% da matéria orgânica presente no lixiviado, expressa em DQO.

INCE et al. (2010) propuseram um tratamento para o lixiviado de um aterro sanitário, com DQO inicial entre 1200 e 1600 mg·L⁻¹, através de um sistema de MF acoplado a adsorção com carvão ativado. A DQO ao final do processo, que utilizou 8 g·L⁻¹ de carvão ativado, foi de 700 mg DQO·L⁻¹. MARIAM e NGHIEM (2010) utilizaram em estudos o lixiviado de um aterro sanitário localizado na Austrália e alcançaram remoções, em termos de carbono orgânico total, entre 89% e 93% utilizando eletrocoagulação combinada com um sistema de NF.

4.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS MEMBRANAS DE MF

A Figura 4.20(a)-(b) apresenta as imagens da superfície da membrana MF-01, antes do uso. Cabe ressaltar que essa membrana já havia sido usada anteriormente em outros processos industriais.

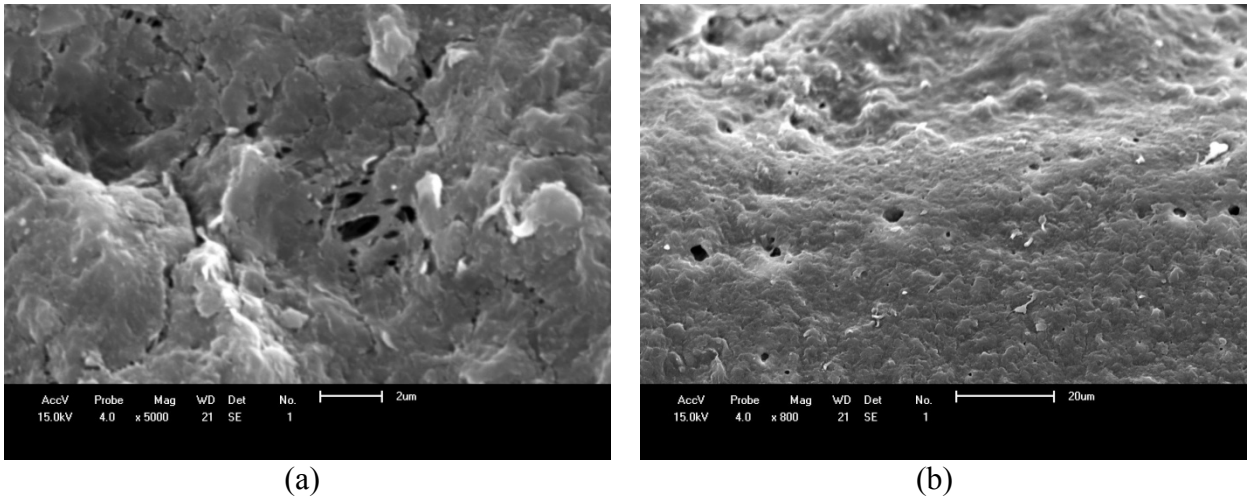


Figura 4.20: Imagens obtidas por MEV da membrana MF-01 (a) área danificada da superfície da membrana (5000x); (b) superfície da membrana (800x).

A Figura 4.20(a)-(b) apresenta a superfície externa da fibra onde são observadas diversas imperfeições. É possível identificar a presença de poros maiores, na ordem de $2\ \mu\text{m}$, um indicativo que podem haver partes danificadas, o que pode justificar as baixas retenções obtidas para essa membrana.

A Figura 4.21(a)-(b) apresenta as imagens da superfície da membrana e detalhes da seção transversal da membrana MF-02.

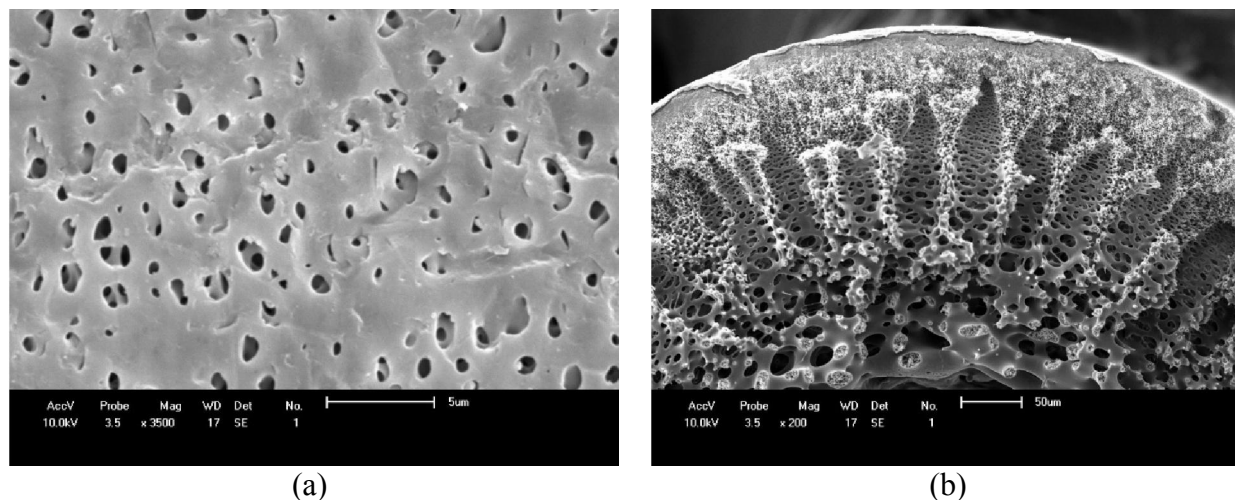


Figura 4.21: Imagens obtidas por MEV da membrana MF-02 (a) superfície da membrana nova (3500x); (b) detalhe da seção transversal da membrana nova (200x).

A membrana MF-02(a) apresenta muitos poros na superfície. A seção transversal revelou uma estrutura assimétrica, semelhante a uma esponja, com maior quantidade de poros próximos à superfície externa, com e uma camada seletiva bem definida. Além disso, observa-se que existe uma estrutura tipo *finger-like* que é bastante propícia ao adensamento.

4.12 TESTES DE OSMOSE INVERSA E ELETRODIÁLISE

Com o objetivo de remover a cor remanescente no permeado do processo de MF, foram realizados ensaios de OI e ED. A Figura 4.22 apresenta a fotografia das amostras de lixiviado após várias etapas de tratamento.

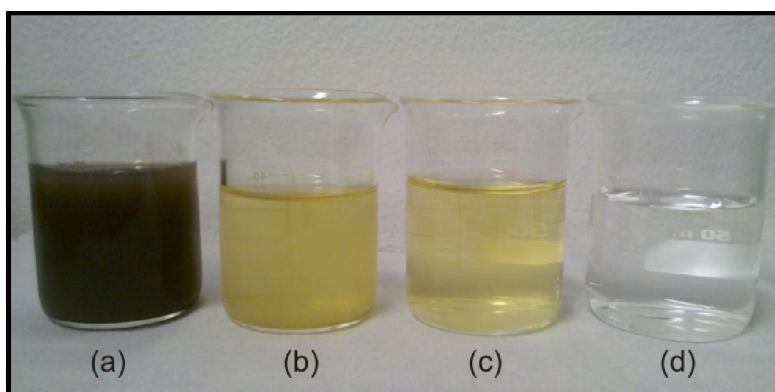


Figura 4.22: Aparência do lixiviado durante os vários estágios (a) bruto; (b) pré-tratado; (c) permeado MF e (d) permeado da OI.

Durante o processo de pré-tratamento a cor marrom escura do lixiviado bruto passou para amarelo claro. Após a MF a cor do efluente permaneceu amarela, no entanto, mais límpido, porém, somente após a OI foi possível remover a cor do efluente. O sistema de OI permitiu a remoção da cor que não foi removida pelo processo de MF. O sistema de ED testado não apresentou bons resultados, uma vez que após o ensaio não foram observadas alterações na cor do lixiviado, provavelmente porque os compostos em solução que conferem cor ao lixiviado não se ionizam com o campo elétrico aplicado ao sistema. MORAVIA et al. (2013) obtiveram resultados semelhantes quando aplicaram a MF em lixiviado de aterro sanitário, isto é, não foi possível remover a cor do efluente; vale ressaltar que neste estudo o lixiviado havia sido tratado inicialmente pelo processo Fenton. A cor só pode ser removida após o efluente passar pelo processo de NF. Estudos prévios de MARIAM e NGHIEM (2010) também mostraram a remoção de cor pela aplicação de NF, após um pré-tratamento por eletrocoagulação.

Os ensaios com o sistema de OI se mostraram eficientes, com remoção de 98% da matéria orgânica em termos de DQO.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Este estudo apresenta a avaliação da aplicação de PSM como polimento final no tratamento do lixiviado do aterro sanitário Rincão das Flores de Caxias do Sul. Foram construídos dois módulos de membranas de MF: Módulo MF-01 com membrana de PVDF e módulo MF-02 de poli(éter imida), além da montagem do sistema em escala de bancada, os quais consistiram em etapas fundamentais para este trabalho.

As membranas estudadas mostraram uma estrutura assimétrica altamente compactável. O fluxo de água da membrana MF-01 reduziu de $18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para aproximadamente $10 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ou seja, uma redução percentual de 44%. Para as mesmas condições operacionais, o fluxo de água da membrana MF-02 reduziu de $296 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para $187 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, o que representa uma redução de 37%. Estes ensaios tiveram o objetivo de determinar o tempo necessário para que ambas as membranas não estivessem suscetíveis a variações no fluxo devido ao adensamento de sua estrutura microporosa quando submetidas a altas pressões.

Os resultados experimentais mostraram que o fluxo de permeado de água aumenta linearmente com o aumento de pressão transmembrana para ambas as membranas de MF estudadas. Isso comprova que as membranas estavam compactadas.

Acredita-se que a baixa permeabilidade hidráulica apresentada pela membrana MF-01 somado as baixas retenções estão associados as suas características hidrofóbicas. Além disso, devido a usos anteriores na indústria, algumas regiões dessa membrana podem ter sido

danificadas, reduzindo a retenção. Por esses motivos, esta membrana não foi utilizada nos testes com o lixiviado.

A membrana MF-02, no entanto, apresentou elevada permeabilidade hidráulica, a qual é atribuída a suas características hidrofílicas e a elevada porosidade verificada na análise por MEV. As retenções em operação com pressão transmembrana de 0,5 bar foram de 43%, 59%, 66%, 53% e 52% para as dextranas com massas molares de 150, 200 e 500 kDa, PVP e PVA, respectivamente. Foi observada, ainda, a redução da retenção com o aumento da pressão transmembrana devido ao aumento da polarização por concentração.

A caracterização do lixiviado bruto mostrou que o mesmo apresenta características bastante variáveis em função das reações químicas e biológicas que ocorrem tanto no interior do aterro quanto na lagoa de acúmulo do lixiviado e que degradam a matéria orgânica presente. Dentre as principais características podem ser citadas as elevadas cargas orgânica ($3175 \text{ mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$) e de sólidos ($7724 \text{ mg ST} \cdot \text{L}^{-1}$). O pré-tratamento mostrou-se eficiente promovendo a clarificação do lixiviado pela adição de coagulantes e floculantes.

Foi observada uma grande diferença entre os fluxos de permeado obtidos com água pura e com o lixiviado no processo com a membrana MF-02. A diferença está provavelmente associada às incrustações da membrana, conforme verificado na análise das resistências e do *fouling* do processo. O percentual médio de *fouling* observado durante os ensaios com o lixiviado foi de 53%, enquanto que, a maior resistência inerente ao processo é devido à resistência da membrana, maior que 50%.

O protocolo de limpeza aplicado às membranas mostrou-se eficiente, pois foi possível recuperar o fluxo inicial de água, isto é um indicativo de que não há *fouling* irreversível e que as interações solução-membrana são fracas.

Na avaliação do mecanismo de formação de *fouling*, por meio do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Hermia, observou-se a ocorrência dos mecanismos combinados.

Nos testes de remoção de cor o permeado do sistema passou por um processo de OI, o qual além da remoção de cor reduziu a matéria orgânica, possibilitando seu descarte sem causar danos ao meio ambiente. Os testes realizados com membranas de ED não apresentaram bons

resultados, pois os compostos em solução que conferem cor ao lixiviado não se ionizam com o campo elétrico aplicado ao sistema.

Com base nos resultados obtidos, o emprego de PSM como polimento no tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Caxias do Sul mostrou-se como uma alternativa tecnicamente viável, com rejeição média total de 98% de matéria orgânica expressa em DQO e 100% da turbidez.

5.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos realizados neste trabalho levantaram algumas questões que precisam ser investigadas para que a implementação dos PSM em aterros sanitários possa ser realizada com maior confiabilidade; estas estão listadas a seguir.

- Estudo da análise econômica da implementação, na planta de tratamento de lixiviado do aterro sanitário, do sistema de MF e OI. Esta análise deve avaliar a possibilidade de reutilização do efluente tratado na lavagem dos gases gerados no aterro.
- Utilização de membranas com diferentes MMC para a remoção de substâncias tóxicas a fim de se obter o padrão de ecotoxicidade estabelecido pela legislação do Estado do Rio Grande do Sul para lançamento de efluentes tratados em corpos hídricos superficiais bem como o estudo de quais poluentes conferem cor ao lixiviado.
- Estudo de técnicas de minimização de *fouling* e polarização por concentração nas membranas: ultrassom, retrolavagem, membranas carregadas positiva ou negativamente, entre outros.

BIBLIOGRAFIA

AGHAMOHAMMADI, N.; AZIZ, H.B.A.; ISA, M.H.; ZINATIZADEH, A.A. *Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology*. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 3570-3578, 2007.

AHMED, F.N.; LAN, C.Q. *Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review*. *Desalination*, v. 287, p. 41-54, 2012.

AL-AMOUDI, A.; LOVITT, R.W. *Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency*. *Journal of Membrane Science*, v. 303, p. 4-28, 2007.

ASAKURA, H.; MATSUTO, T.; TANAKA, N. *Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan*. *Waste Management*, v. 24, p. 613-622, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *Apresentação de Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - Classificação - NBR-8419*, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *Resíduos sólidos - classificação - NBR-10.004*, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *Resíduo Sólido Urbano – Aterro Sanitário de pequeno – Diretrizes para localização, projeto, implantação, operação e encerramento - NBR-15849*, 2010.

AYDINER, C. *A novel approach based on distinction of actual and pseudo resistances in membrane fouling: "Pseudo resistance" concept and it's implementation in nanofiltration of single solutions*. Journal of Membrane Science, v. 361, p. 96-112, 2010.

AZIZ, H.A.; ALIAS, S.; ADLAN, M.N.; ASAARI, F.A.H.; ZAHARI, M.S.M. *Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes*. Bioresource Technology, v. 98, p. 218-220, 2007.

AZIZ, S.Q.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M.S.; BASHIR, M.J.K.; UMAR, M. *Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study*. Journal of Environmental Management, v. 91, p. 2608-2614, 2010.

BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R.W. *Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications*. Journal of Membrane Science, v. 281 p. 42–69, 2006.

BAKSHAYESHI, M.; ZHOU, H.; OLSEN, C.; YUAN, W.; ZYDNEY, S.L. *Understanding dextran retention data for hollow fiber ultrafiltration membranes*. Journal of Membrane Science, v. 385-386, p. 243-250, 2011.

BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M.I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J.A. *Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration*. Desalination, v. 250, p. 623-628, 2010.

BELFORT, G.; DAVIS, R.H.; ZYDNEY, A. L. *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration*. Journal of Membrane Science, v. 96, p. 1-58, 1994.

BENÍTEZ, F.J.; ACERO, J.L.; LEAL, A.I. *Application of microfiltration and ultrafiltration processes to corl processing wastewaters and assessment of the membrane fouling*. Separation and Purification Technology, v. 50, p. 354-364, 2006.

BOOTHE, D.D.H.; SMITH, M.C.; GATTIE, D.K.; DAS, K.C. *Characterization of microbial populations in landfill leachate and bulk samples during aerobic bioreduction*. Advances in Environmental Research, v. 5, p. 285-294, 2001.

BORGES, L. *Lixões, aterros sanitários e incineradores*. Autossustentável. 2010. Disponível em: http://www.autossustentavel.com/2010/05/lixoes-aterros-sanitarios-e_30.html. Acesso em 30 jul. 2012.

BORSI, I.; CARETTI, C.; FASANO, A.; HEIJNEN, M.; LUBELLO, C. *Optimization of hollow fibers membrane wastewater treatment: An experimental study*. *Desalination*, v. 302, p. 80-86, 2012.

CAMPAGNA, M.; ÇAKMAKCI, M.; YAMAN, F.B.; ÖZKAYA, B. *Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane*. *Waste Management*, v. 33, p. 866-870, 2013.

CARESANA, F.; COMODI, G.; PELAGALLI, L.; PIERPAOLI, P.; VAGNIS, S. *Energy production from landfill biogas: An italian case*. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 4331-4339, 2011.

CHERYAN, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. 2nd Edition. CRC press LLC, Florida, 1998.

CHI-SHENG, W.; LEE, E. *Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes*. *Journal of Membrane Science*, v. 154, p. 251-259, 1999.

CHON, K.; CHO, J.; SHON, H.K. *A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: Removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants*. *Bioresource Technology*, v. 141, p. 109-116, 2013.

CHONG, T.H.; WONG, F.S.; FANE, A.G. *Implications of critical flux and cake enhanced osmotic pressure (CEOP) on colloidal fouling in reverse osmosis: Experimental observations*. *Journal of Membrane Science*, v. 314, p. 101-111, 2008.

CLEMENT, B.; MERLIN, G. *The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed*. *The Science of the Total Environment*, v. 170, p. 71-79, 1995.

DAGNEW, M.; PARKER, W.; SETO, P. *Anaerobic membrane bioreactors for treating waste activated sludge: Short term membrane fouling characterization and control tests*. *Journal of Membrane Science*, v. 421-422, p. 103-110, 2012.

DINIZ, L.M.; ANDRADE, L.H.; MANSSULA, T.L.; ROCHA, E.P.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C.; MACHADO, M. *Advanced oxidation process associated with membrane separation for the treatment of sanitary landfill leachate*. *Procedia Engineering*, v. 44, p. 1951-1955, 2012.

DRESZER, C.; VROUWENVELDER, J.S.; PAULITSCH-FUCHS, A.H.; ZWIJNENBURG, A.; KRUIHOF, J.C.; FLEMMING, H.C. *Hydraulic resistance of biofilm*. *Journal of Membrane Science*, v. 429, p. 436-447, 2013.

FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J.A.; GUPTA, B.B. *Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling*. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 259-272, 1995.

FLECK, E. *Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. Cap. 3. Caracterização de Membranas. COOPPE, UFRJ, 2006.

HERMIA, J. *Constant Pressure Blocking Filtration Laws-Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids*. *Trans. Institute of Chemical Engineering*, v. 60, p. 183-187, 1982.

HERZBERG, M.; ELIMELECH, M. *Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure*. *Journal of Membrane Science*, v. 295, p. 11-20, 2007.

HOWELL, J.A. *Sub-critical flux operation of microfiltration*. *Journal of Membrane Science*, v. 107, p. 165-171, 1995.

HWANG, K.J.; LIAO, C.Y.; TUNG, K.L. *Analysis of particle fouling during microfiltration by use of blocking models*. *Journal of Membrane Science*, v. 287, p. 287-293, 2007.

HWANG, K.J.; SZ, P. *Effect of membrane pore size on the performance of cross-flow microfiltration of BSA/dextran mixtures*. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 272-279, 2011.

HWANG, K.J.; LIAO, C.Y.E. *Effects of membrane morphology and operating conditions on microfiltration particle fouling*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 43, p. 46-52, 2012.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa nacional de saneamento básico*. Apresentada em 2008. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 01 jan. 2012.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa de Informações Básicas Municipais – Perfil dos Municípios (Munic) de 2011*. Disponível em: <http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias>. Acesso em 29 ago. 2013.

INCE, M.; SENTURK, E.; ENGIN, G.O.; KESKINLER, B. *Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration–PAC hybrid process*. Desalination, v. 255, p. 52-60, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL. *Gestão Integrada de Resíduos Sólidos: manual gerenciamento integrado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: IBAM, 200p., 2001.

JIN, L.; ONG, S.L.; NG, H.Y. *Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors*. Journal of Membrane Science, v. 427, p. 250-258, 2013.

JOHARI, A.; AHMED, S.I.; HASHIM, H.; ALKALI, H.; RAMLI, M. *Economic and environmental benefits of landfill gas from municipal solid waste in Malaysia*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 2907-2912, 2012.

JUANG, L.C.; TSENG, D.H.; LIN, H.Y. *Membrane process for water reuse from the effluent of industrial park wastewater treatment plant: a study on flux and fouling of membrane*. Desalination, v. 202, p. 302-309, 2007.

KENT, F.; FARAHBAKHS, K.; MAHENDRAN, B.; JAKLEWICZ, M.; LISS, S.; ZHOU, H. *Water reclamation using reverse osmosis: Analysis of fouling propagation given tertiary membrane filtration and MBR pretreatments*. Journal of Membrane Science, v. 382, p. 328-338, 2011.

KHERADMAND, S.; KARIMI-JASHNI, A.; SARTAJ, M. *Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system*. Waste Management, v. 30, p. 1025-1031, 2010.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M.; ROOKER, A.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. *Present and long-term composition Of MSW landfill leachate: a review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 32 (4), p. 297-336, 2002.

KOSHY, L.; PARIS, E.; LING, S.; JONES, T.; BÉRUBÉ, K. *Bioreactivity of leachate from municipal solid waste landfills — assessment of toxicity*. Science of the Total Environment, v. 384, p. 171-181, 2007.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. *The effect of landfill age on municipal leachate composition*. Bioresource Technology, v. 99, p. 5981-5985, 2008.

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, p. 80–100, 2006.

LEE, S.J.; DILAVER, M.; PARK, P.K.; KIM, J.H. *Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models*. Journal of Membrane Science, v.432, p. 97–105, 2013.

LI, W.; HUA, T.; ZHOU, Q.; ZHANG, S.; LI, F. *Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption*. Desalination, v. 264, p. 56-62, 2010.

LIM, A.L.; BAI, R. *Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater*. Journal of Membrane Science, v. 216, p. 279-290, 2003.

LIU, C.; CAOTHUEN, S.; HAYES, J.; CAOTHUY, T. *Membrane chemical cleaning: from art to science*, in: Proc. AWWA2000 Water Quality Technology Conference, Denver Co., 2001, citado por PORCELLI, N.; JUDD, S. *Chemical cleaning of potable water membranes: A review*. Separation and Purification Technology, v. 71, p.137–143, 2010.

LO, I.M.C. *Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills*. Environmental International, v. 22, p. 433-442, 1996.

LOMBARDI, L.; CARNEVALE, E., *Economic evaluations of an innovative biogas upgrading method with CO₂ storage*. Energy (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.02.066>.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A.C. *Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*. Chemosphere, v. 54, p. 1005-1010, 2004.

MACHADO, R.M.D.; HANEDA, R.N.; TREVISAN, B.P.; FONTES, S.R. *Effect of enzymatic treatment on the cross-flow microfiltration of açai pulp: Analysis of the fouling and recovery of phytochemicals*. Journal of Food Engineering, v. 113, p. 442-452, 2012.

MADAENI, S.S.; ESLAMIFARD, M.R. *Recycle unit wastewater treatment in petrochemical complex using reverse osmosis process*. Journal of Hazardous Materials, v. 174, p. 404-409, 2010.

MÄNTTÄRI, M.; VIITIKKO, M.; NYSTRÖM, M. *Nanofiltration of Biologically treated effluents from the pulp and paper industry*. Journal of Membrane Science, v. 272, p. 152-160, 2006.

MARIAM, T.; NGHIEM, L.D. *Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes*. Desalination, v. 250, p. 677-681, 2010.

MASSE, L.; MASSÉ, D.I.; PELLERIN, Y. *The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review*. Biosystems Engineering, v. 98, p. 371-380, 2007.

MIDDLEWOOD, P.G.; CARSON, J.K. *Extraction of amaranth starch from an aqueous medium using microfiltration: Membrane fouling and cleaning*. Journal of Membrane Science, v. 411–412, p. 22–29, 2012.

MORAIS, J.L. *Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário*. Tese de Doutorado. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MORAVIA, W.G.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, A.C. *Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system*. Waste Management, v. 33, p. 89-101, 2013.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd Edition. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.

NAKAMURA, K.; ORIME, T.; MATSUMOTO, K. *Response of zeta potential to cake formation and pore blocking during the microfiltration of latex particles*. Journal of Membrane Science, v. 401-402, p. 274-281, 2012.

OCHANDO-PULIDO, J.M.; RODRIGUEZ-VIVES, S.; MARTINEZ-FEREZ, A. *The effect of permeate recirculation on the depuration of pretreated olive mill wastewater through reverse osmosis membranes*. Desalination, v. 286, p.145-154, 2012.

PALECEK, S.P.; ZYDNEY, A.L. *Hydraulic permeability of protein deposits formed during microfiltration: effect of solution pH and ionic strength*. Journal of Membrane Science, v. 95, p. 71-81, 1994.

PAPADIAS, D.D.; AHMED, S.; KUMAR, R. *Fuel quality issues with biogas energy e An economic analysis for a stationary fuel cell system*. Energy, v. 44, p. 257-277, 2012.

PARASHURAM, K.; MAURYA, S.K.; RANA, H.H.; SINGH,P.S.; RAY, P.; REDDY, A.V.R. *Tailoring the molecular weight cut off values of polyacrylonitrile based hollow fibre ultrafiltration membranes with improved fouling resistance by chemical modification*. Journal of Membrane Science, v. 425-426, p. 251-261, 2013.

PI, K.W.; LI, Z.; WAN, D.J.; GAO, L.X. *Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process*. Process Safety and Environmental Protection, v. 87, p. 191-196, 2009.

PIECHOTA, G.; HAGMANN, M.; BUCZKOWSKI, R. *Removal and determination of trimethylsilanol from the landfill gas*. Bioresource Technology, v.103, p.16-20, 2012.

PORCELLI, N.; JUDD, S. *Chemical cleaning of potable water membranes: A review*. Separation and Purification Technology, v. 71, p.137–143, 2010.

RAFIZUL, I.M.; ALAMGIR, M. *Characterization and tropical seasonal variation of leachate: Results from landfill lysimeter studied*. Waste Management, v. 32, p. 2080-2095, 2012.

RASI, S.; LEHTINEN, J.; RINTALA, J. *Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants*. Renewable Energy, v. 35, p. 2666-2673, 2010.

RAZI, B.; AROUJALIAN, A.; FATHIZADEH, M. *Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification*. Food and Bioproducts Processing, v. 90, p. 841-848, 2012.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. *Landfill leachate treatment: Review and opportunity*. Journal of Hazardous Materials, v. 150, p. 468-493, 2008.

RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. *Crossflow microfiltration – state of the art*. Separation and Purification Technology, v. 26, p. 19-31, 2002.

RODRIGUES, F.S.F., *Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico*. Dissertação de mestrado. COPPE/UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

RUBIO-ROMERO, J.C.; ARJONA-JIMÉNEZ, R.; LÓPEZ-ARQUILLOS, A. *Profitability analysis of biogas recovery in Municipal Solid Waste landfills*. Journal of Cleaner Production, v. 55, p. 84-91, 2013.

SILVA, A.C.; DEZOTTI, M; SANT'ANNA Jr, G.L. *Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate*. Chemosphere, v. 55, p. 207-214, 2004.

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.

SIR, M.; PODHOLA, M.; PATOCKA, T.; HONZAJKOVA, Z.; KOCUREK, P.; KUBAL, M.; KURAS, M. *The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate*. Journal of Hazardous Materials, v. 207-208, p. 86-90, 2012.

SOUTO, G.D.B. *Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)*. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

TANG, F.; HU, H.; WU, Q.; TANG, X.; SUN, Y.; SHI, X.; HUANG, J. *Effects of chemical agent injections on genotoxicity of wastewater in microfiltration-reverse osmosis membrane process for wastewater reuse*. Journal of Hazardous Materials, v. 260, p. 231-237, 2013.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S., *Integral Solid Waste Management Engineering Principles and Management Issues*. 1st Edition. Irwin/McGraw- Hill, USA, 1993.

THEMELIS, N.J.; ULLOA, P.A. *Methane generation in landfills*. Renewable Energy, v. 32, p. 1243-1257, 2007.

VELA, M.C.V.; BLANCO, S.A.; GARCÍA, J.L.; RODRIGUEZ, E.B. *Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG*. Separation and Purification Technology, v. 62, p. 491-500, 2008.

VERMAAS, D.A.; KUNTENG, D.; SAAKES, M.; NIJMEIJER, K. *Fouling in reverse electrodialysis under natural conditions*. Water Research, v. 47, p. 1289-1298, 2013.

VICKERS, J.C. Introduction. In: AWWA. *Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water*, 53rd Edition. American Water Works Association, p. 1-7, 2005.

WAEGER, F.; DELHAYE, T.; FUCHS, W. *The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents*. Separation and Purification Technology, v. 73, p. 271-278, 2010.

WANG, P.; WANG, Z.; WU, Z.; MAI, S. *Fouling behaviours of two membranes in a submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment*. Journal of Membrane Science, v. 382, p. 60-69, 2011.

WU, T.Y.; MOHAMMAD, A.W.; JAHIM, J.M.D.; ANUAR, N. *Palm oil mill effluent (POME) treatment and bioresources recovery using ultrafiltration membrane: Effect of pressure on membrane fouling*. *Biochemical Engineering Journal*, v. 35, p. 309–317, 2007.

ZHANG, X.; FAN, L.; RODDICK, F. *Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystisaeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane*. *Journal of Membrane Science*, v. 425-426, p. 23-29, 2013.

ZHAO, R.; NOVAK, J.T.; GOLDSMITH, C.D., *Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: a size distribution study*. *Water Research*, v. 46, p. 3837-3848, 2012.

ZIYANG, L., YOUCAI, Z., *Size-fractionation and characterization of refuse landfill leachate by sequential filtration using membranes with varied porosity*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147 p. 257–264, 2007.

APÊNDICE A

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE OS TESTES DE PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS MF-01 E M-02

MF - 01 - Experimento 1			MF - 02 - Experimento 1		
ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1,5	172	9,5	1,4	82	137,2
1,3	180	9,1	1,2	95	118,5
1,0	225	7,3	1,0	110	102,3
0,7	320	5,1	0,8	135	83,3
0,5	463	3,5	0,6	170	66,2
			0,5	185	60,8
MF - 01 - Experimento 2			MF - 02 - Experimento 2		
ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1,5	161	10,2	1,4	42	134,0
1,3	180	9,1	1,2	49	114,7
1,0	235	7,0	1,0	53	106,2
0,7	300	5,5	0,8	57	98,6
0,5	389	4,2	0,6	65	86,6
			0,5	71	79,3
MF - 01 - Experimento 3			MF - 02 - Experimento 3		
ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1,5	136	12,0	1,4	57	148,0
1,3	180	9,1	1,2	70	120,6
1,0	227	7,2	1,0	79	106,8
0,7	290	5,6	0,8	97	87,0
0,5	364	4,5	0,6	109	77,4
			0,5	117	72,1
MF - 01 - Média			MF - 02 - Média		
ΔP (bar)	J_M ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	Desvio Padrão	ΔP (bar)	J_M ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	Desvio Padrão
1,5	10,6	1,31	1,4	139,7	7,3
1,3	9,1	0,00	1,2	117,9	3,0
1,0	7,2	0,16	1,0	105,1	2,4
0,7	5,4	0,27	0,8	89,7	8,0
0,5	4,1	0,49	0,6	76,7	10,2
			0,5	70,7	9,3

APÊNDICE B

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE OS TESTES DE COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS MF-01 E MF-02

MF-01 - Experimento 1			MF-02 - Experimento 1		
ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1,5	99	16,5	1,5	19	295,6
1,5	93	17,6	1,5	20	281,3
1,5	95	17,2	1,5	20	280,2
1,5	99	16,5	1,5	19	295,2
1,5	102	16,0	1,5	20	281,0
1,5	110	14,9	1,5	20	281,0
1,5	116	14,1	1,5	20	280,5
1,5	121	13,5	1,5	21	267,3
1,5	125	13,1	1,5	21	266,9
1,5	127	12,9	1,5	22	255,3
			1,5	21	267,9
			1,5	21	268,0
MF-01 - Experimento 2			MF-02 - Experimento 2		
ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1,5	143	11,4	1,5	23	244,1
1,5	153	10,7	1,5	22	254,8
1,5	154	10,6	1,5	23	244,4
1,5	162	10,1	1,5	23	244,2
1,5	165	9,9	1,5	23	244,6
1,5	162	10,1	1,5	23	244,1
1,5	161	10,2	1,5	24	234,4
1,5	158	10,4	1,5	22	255,5
1,5	161	10,2	1,5	23	244,7
1,5	161	10,2	1,5	24	234,2
			1,5	24	234,0
MF-01 - Experimento 3			MF-02 - Experimento 3		
ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1,5	110	14,9	1,5	26	237,9
1,5	114	14,3	1,5	25	246,7
1,5	125	13,1	1,5	26	237,6
1,5	130	12,6	1,5	27	229,0
1,5	133	12,3	1,5	28	220,6
1,5	135	12,1	1,5	27	228,8
1,5	135	12,1	1,5	28	220,5
1,5	135	12,1	1,5	30	206,0
1,5	136	12,0	1,5	30	206,2
			1,5	27	228,6

APÊNDICE C

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE OS TESTES DE RETENÇÃO DAS MEMBRANAS MF-01 E MF-02

Instruções para interpretação dos tags: MF2 é a indicação da membrana de MF, 150 é a massa molar da solução utilizada. As extensões $_1_5$ significa a pressão transmembrana do módulo no momento da coleta da amostra, nesse caso a 1,5 bar. C1 é a amostra de concentrado um (1 de 2) retirada do sistema no mesmo momento que foi recolhida a amostra de permeado P1.

TAG	Concentração (mg·L ⁻¹)	Desvio Padrão	Média
MF01_150_1_5_P1	0,298	0,066	0,360
MF01_150_1_5_P2	0,446		
MF01_150_1_5_P3	0,320		
MF01_150_1_5_P4	0,375		
MF01_150_1_5_C1	0,453	0,018	0,458
MF01_150_1_5_C2	0,482		
MF01_150_1_5_C3	0,459		
MF01_150_1_5_C4	0,439		
MF01_150_1_0_P1	0,405	0,011	0,404
MF01_150_1_0_P2	0,388		
MF01_150_1_0_P3	0,415		
MF01_150_1_0_P4	0,406		
MF01_150_1_0_C1	0,445	0,020	0,458
MF01_150_1_0_C2	0,474		
MF01_150_1_0_C3	0,475		
MF01_150_1_0_C4	0,437		
MF01_150_0_5_P1	0,453	0,025	0,428
MF01_150_0_5_P2	0,399		
MF01_150_0_5_P3	0,443		
MF01_150_0_5_P4	0,415		
MF01_150_0_5_C1	0,472	0,027	0,461
MF01_150_0_5_C2	0,490		
MF01_150_0_5_C3	0,456		
MF01_150_0_5_C4	0,426		

TAG	Concentração (mg·L⁻¹)	Desvio Padrão	Média
MF01_70_P1_5_P1	0,314	0,038	0,341
MF01_70_1_5_P2	0,368		
MF01_70_1_5_C1	0,380	0,018	0,367
MF01_70_1_5_C2	0,355		
MF01_70_1_0_P1	0,359	0,017	0,371
MF01_70_1_0_P2	0,383		
MF01_70_1_0_C1	0,393	0,005	0,396
MF01_70_1_0_C2	0,400		
MF01_70_0_5_P1	0,350	0,020	0,336
MF01_70_0_5_P2	0,322		
MF01_70_0_5_C1	0,400	0,003	0,402
MF01_70_0_5_C2	0,403		

TAG	Concentração (mg·L⁻¹)	Desvio Padrão	Média
MF02_150_1_5_P1	0,305	0,024	0,322
MF02_150_1_5_P2	0,339		
MF02_150_1_5_C1	0,435	0,007	0,440
MF02_150_1_5_C2	0,445		
MF02_150_1_0_P1	0,250	0,014	0,260
MF02_150_1_0_P2	0,270		
MF02_150_1_0_C1	0,410	0,016	0,422
MF02_150_1_0_C2	0,433		
MF02_150_0_5_P1	0,242	0,014	0,252
MF02_150_0_5_P2	0,262		
MF02_150_0_5_C1	0,429	0,021	0,444
MF02_150_0_5_C2	0,459		

TAG	Concentração (mg·L⁻¹)	Desvio Padrão	Média
MF02_200_1_5_P1	0,366	0,047	0,333
MF02_200_1_5_P2	0,300		
MF02_200_1_5_C1	0,452	0,006	0,456
MF02_200_1_5_C2	0,460		
MF02_200_1_0_P1	0,216	0,022	0,232
MF02_200_1_0_P2	0,247		
MF02_200_1_0_C1	0,470	0,002	0,469
MF02_200_1_0_C2	0,467		
MF02_200_0_5_P1	0,181	0,021	0,196
MF02_200_0_5_P2	0,211		
MF02_200_0_5_C1	0,479	0,001	0,480
MF02_200_0_5_C2	0,481		

TAG	Concentração (mg·L⁻¹)	Desvio Padrão	Média
MF02_500_1_5_P1	0,238	0,009	0,232
MF02_500_1_5_P2	0,225		
MF02_500_1_5_C1	0,460	0,007	0,465
MF02_500_1_5_C2	0,470		
MF02_500_1_0_P1	0,179	0,020	0,164
MF02_500_1_0_P2	0,150		
MF02_500_1_0_C1	0,470	0,014	0,460
MF02_500_1_0_C2	0,450		
MF02_500_0_5_P1	0,157	0,012	0,149
MF02_500_0_5_P2	0,140		
MF02_500_0_5_C1	0,440	0,000	0,440
MF02_500_0_5_C2	0,440		

TAG	Concentração (mg·L⁻¹)	Desvio Padrão	Média
MF02_360_1_5_P1	0,245	0,008	0,251
MF02_360_1_5_P2	0,257		
MF02_360_1_5_C1	0,470	0,007	0,465
MF02_360_1_5_C2	0,460		
MF02_360_1_0_P1	0,195	0,008	0,201
MF02_360_1_0_P2	0,207		
MF02_360_1_0_C1	0,475	0,003	0,477
MF02_360_1_0_C2	0,479		
MF02_360_0_5_P1	0,236	0,020	0,222
MF02_360_0_5_P2	0,208		
MF02_360_0_5_C1	0,475	0,001	0,476
MF02_360_0_5_C2	0,476		

TAG	Concentração (mg·L⁻¹)	Desvio Padrão	Média
MF02_186_1_5_P1	0,320	0,028	0,300
MF02_186_1_5_P2	0,280		
MF02_186_1_5_C1	0,455	0,004	0,453
MF02_186_1_5_C2	0,450		
MF02_186_1_0_P1	0,254	0,042	0,224
MF02_186_1_0_P2	0,194		
MF02_186_1_0_C1	0,374	0,025	0,392
MF02_186_1_0_C2	0,41		
MF02_186_0_5_P1	0,189	0,026	0,208
MF02_186_0_5_P2	0,226		
MF02_186_0_5_C1	0,422	0,013	0,431
MF02_186_0_5_C2	0,440		

APÊNDICE D

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DE FLUXO DE PERMEADO DE LIXIVIADO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA PARA MEMBRANA M-02

MF-02 - Experimento 1			MF-02 - Experimento 3		
ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1,4	119	47,3	1,4	174	48,5
1,2	124	45,4	1,2	190	44,4
1,0	141	39,9	1,0	140	40,2
0,6	166	33,9	0,8	165	34,1
0,5	185	30,4	0,6	183	30,8
			0,5	210	26,8
MF-02 - Experimento 2			MF-02 - Média		
ΔP (bar)	t(s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	J_M ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	Desvio Padrão
1,4	128	44,0	1,4	46,6	2,3
1,2	144	39,1	1,2	43,0	3,4
1,0	158	35,6	1,0	38,6	2,6
0,6	176	32,0	0,6	32,2	1,6
0,5	197	28,6	0,5	28,6	1,8

APÊNDICE E

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DE FLUXO DE PERMEADO DE LIXIVIADO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPERIMENTO E FATOR DE CONCENTRAÇÃO PARA MEMBRANA M-02

MF-02 - Experimento 1				
P (bar)	t total (min)	V_P removido	FC (V_i / V_i-V_p)	J (L·m⁻²·h⁻¹)
0,5	5	0,2	1,0	30,4
0,5	10	0,6	1,1	29,8
0,5	20	0,9	1,2	29,0
0,5	30	1,3	1,3	28,4
0,5	40	1,6	1,5	27,7
0,5	50	2,0	1,6	26,9
0,5	60	2,5	2,0	25,9
0,5	70	2,7	2,1	25,6
0,5	80	2,9	2,3	23,9
0,5	90	3,0	2,4	23,0
0,5	100	3,2	2,7	22,2
MF-02 - Experimento 2				
P (bar)	t total (min)	V_P removido	FC (V_i / V_i-V_p)	J (L·m⁻²·h⁻¹)
0,5	8	0,3	1,1	28,6
0,5	15	0,9	1,2	28,3
0,5	25	1,3	1,3	28,0
0,5	35	1,5	1,4	27,1
0,5	45	1,7	1,5	26,3
0,5	55	2,0	1,6	25,6
0,5	65	2,3	1,8	23,9
0,5	75	2,6	2,0	22,6
0,5	85	2,8	2,1	20,8
0,5	95	3,0	2,3	19,1
0,5	105	3,2	2,5	18,2
M-02 - Experimento 3				
P (bar)	t total (min)	V_P removido	FC (V_i / V_i-V_p)	J (L·m⁻²·h⁻¹)
0,5	8	0,4	1,1	29,0
0,5	15	0,9	1,2	28,9
0,5	25	1,4	1,3	28,3
0,5	35	1,7	1,5	27,9
0,5	45	1,9	1,6	27,0
0,5	55	2,2	1,7	25,0
0,5	65	2,4	1,8	23,9
0,5	75	2,7	2,0	22,8
0,5	85	3,0	2,3	21,2
0,5	95	3,1	2,4	20,3
0,5	105	3,2	2,5	20,0

MF-02 - Média				
J_{MÉDIO} (L·m⁻²·h⁻¹)	Desvio Padrão	t_{médio} (min)	FC (Vi / Vi-Vp)	Desvio Padrão
29,3	1,0	7,0	1,1	1,1
29,0	0,8	13,3	1,2	1,2
28,4	0,5	23,3	1,3	1,3
27,8	0,7	33,3	1,4	1,4
27,0	0,7	43,3	1,5	1,5
25,8	1,0	53,3	1,6	1,6
24,6	1,1	63,3	1,9	1,9
23,7	1,7	73,3	2,0	2,0
22,0	1,7	83,3	2,2	2,2
20,8	2,0	93,3	2,4	2,4
20,1	2,0	103,3	2,6	2,6

APÊNDICE F

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DOS TESTES DE *FOULING* EM FUNÇÃO DA PERMEABILIDADE DA MEMBRANA MF-02

Fluxo de permeado de água destilada antes do experimento com o lixiviado			Fluxo de permeado de água destilada após o experimento com o lixiviado		
MF-02 - Experimento 1			MF-02 - Experimento 1		
P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)
1,4	0,023	137	1,4	0,041	76
1,2	0,026	118	1,2	0,048	65
1,0	0,031	102	1,0	0,055	57
0,8	0,038	83	0,8	0,063	50
0,6	0,047	66	0,6	0,077	41
0,5	0,051	61	0,5	0,083	38
MF-02 - Experimento 2			MF-02 - Experimento 2		
P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)
1,4	0,012	134	1,4	0,027	59
1,2	0,014	115	1,2	0,029	53
1,0	0,015	106	1,0	0,034	47
0,8	0,016	99	0,6	0,044	35
0,6	0,018	87	0,5	0,049	32
0,5	0,020	79			
MF-02 - Experimento 3			MF-02 - Experimento 3		
P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)
1,4	0,016	148	1,4	0,025	63
1,2	0,019	121	1,2	0,030	53
1,0	0,022	107	1,0	0,034	46
0,8	0,027	87	0,6	0,044	36
0,6	0,030	77	0,5	0,047	33

Fluxo de permeado de água destilada após a limpeza básica			Fluxo de permeado de água destilada após a limpeza ácida		
MF-02 - Experimento 1			MF-02 - Experimento 1		
P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)
1,5	0,023	103	1,5	0,018	130
1,2	0,029	80	1,2	0,022	105
1,0	0,035	67	1,0	0,026	89
0,7	0,042	56	0,7	0,034	70
0,6	0,050	47	0,6	0,039	60
0,5	0,056	42	0,5	0,044	53
MF-02 - Experimento 2			MF-02 - Experimento 2		
P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)
1,5	0,013	125	1,5	0,012	134
1,2	0,015	106	1,2	0,014	115
1,0	0,016	95	1,0	0,015	104
0,7	0,020	78	0,7	0,017	91
0,6	0,023	68	0,6	0,019	82
0,5	0,026	61	0,5	0,022	72
MF-02 - Experimento 3			MF-02 - Experimento 3		
P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	P (bar)	t total (min)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)
1,4	0,013	125	1,5	0,010	161
1,2	0,016	100	1,2	0,013	122
1,0	0,017	92	1,0	0,014	108
0,6	0,021	74	0,7	0,019	84
0,5	0,024	65	0,6	0,022	71
			0,5	0,024	65
MF-02 - Média			MF-02 - Média		
P (bar)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	Desvio Padrão	P (bar)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	Desvio Padrão
1,5	118	13	1,5	141	17
1,2	95	14	1,2	114	8
1,0	85	16	1,0	100	10
0,7	69	12	0,7	81	11
0,6	60	11	0,6	71	11
0,5	54	10	0,5	63	9

APÊNDICE G

DADOS CALCULADOS A PARTIR DO AJUSTE ÀS EQUAÇÕES LINEARIZADAS DO MODELO DE HERMIA

t (min)	t(s)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	ln(J _p)	1 / J _p	1 / (J ^{0.5})	1 / (J ²)
0	0	30	3,4148	0,0329	0,1813	0,0011
5	300	30	3,4148	0,0329	0,1813	0,0011
10	600	30	3,3935	0,0336	0,1833	0,0011
20	1200	29	3,3673	0,0345	0,1857	0,0012
30	1800	28	3,3469	0,0352	0,1876	0,0012
40	2400	28	3,3221	0,0361	0,1899	0,0013
50	3000	27	3,2931	0,0371	0,1927	0,0014
60	3600	26	3,2555	0,0386	0,1964	0,0015
70	4200	26	3,2417	0,0391	0,1977	0,0015
80	4800	24	3,1757	0,0418	0,2044	0,0017
90	5400	23	3,1341	0,0435	0,2087	0,0019
100	6000	22	3,0982	0,0451	0,2124	0,0020

t (min)	t(s)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	ln(J _p)	1 / J _p	1 / (J ^{0.5})	1 / (J ²)
0	0	29	3,3522	0,0350	0,1871	0,0012
8	480	29	3,3522	0,0350	0,1871	0,0012
15	900	28	3,3420	0,0354	0,1881	0,0013
25	1500	28	3,3320	0,0357	0,1890	0,0013
35	2100	27	3,2978	0,0370	0,1923	0,0014
45	2700	26	3,2694	0,0380	0,1950	0,0014
55	3300	26	3,2417	0,0391	0,1977	0,0015
65	3900	24	3,1757	0,0418	0,2044	0,0017
75	4500	23	3,1178	0,0443	0,2104	0,0020
85	5100	21	3,0371	0,0480	0,2190	0,0023
95	5700	19	2,9486	0,0524	0,2289	0,0027
105	6300	18	2,8989	0,0551	0,2347	0,0030

t (min)	t(s)	J (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	ln(J _p)	1 / J _p	1 / (J ^{0.5})	1 / (J ²)
0	0	29,00	3,3673	0,0345	0,1857	0,0012
8	480	29,00	3,3673	0,0345	0,1857	0,0012
15	900	28,86	3,3625	0,0346	0,1861	0,0012
25	1500	28,28	3,3421	0,0354	0,1881	0,0013
35	2100	27,85	3,3269	0,0359	0,1895	0,0013
45	2700	27,05	3,2976	0,0370	0,1923	0,0014
55	3300	25,00	3,2190	0,0400	0,2000	0,0016
65	3900	23,95	3,1760	0,0418	0,2043	0,0017
75	4500	22,78	3,1258	0,0439	0,2095	0,0019
85	5100	21,23	3,0556	0,0471	0,2170	0,0022
95	5700	20,32	3,0115	0,0492	0,2218	0,0024
105	6300	20,03	2,9971	0,0499	0,2235	0,0025

APÊNDICE H

DADOS CALCULADOS A PARTIR DAS EQUAÇÕES DE RESISTÊNCIAS DA MEMBRANA MF-02

MF-02 - Experimento 1				
ΔP (bar)	$J_{\text{água}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) - após o experimento	$J_{\text{água}}$ ($m \cdot s^{-1}$)	R_F (m^{-1})	
1,4	76	2,1E-05	2,9E+12	
1,2	65	1,8E-05	2,6E+12	
1,0	57	1,6E-05	2,5E+12	
0,8	50	1,4E-05	1,9E+12	
0,6	41	1,1E-05	1,7E+12	
0,5	38	1,1E-05	1,3E+12	
R_M (m^{-1})	3,6E+12			
MF-02 - Experimento 2				
ΔP (bar)	$J_{\text{água}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) - após o experimento	$J_{\text{água}}$ ($m \cdot s^{-1}$)	R_F (m^{-1})	
1,4	59	1,6E-05	4,8E+12	
1,2	53	1,5E-05	4,0E+12	
1,0	47	1,3E-05	3,9E+12	
0,6	35	9,8E-06	2,5E+12	
0,5	32	8,9E-06	2,2E+12	
R_M (m^{-1})	3,9E+12			
MF-02 - Experimento 3				
ΔP (bar)	$J_{\text{água}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) - após o experimento	$J_{\text{água}}$ ($m \cdot s^{-1}$)	R_F (m^{-1})	
1,4	63	1,7E-05	4,2E+12	
1,2	53	1,5E-05	4,1E+12	
1,0	46	1,3E-05	4,1E+12	
0,6	36	1,0E-05	2,4E+12	
0,5	33	9,2E-06	2,0E+12	
R_M (m^{-1})	3,6E+12			
MF-02 - Média				
ΔP (bar)	$J_{\text{água}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) - após o experimento	$J_{\text{água}}$ ($m \cdot s^{-1}$)	R_F (m^{-1})	
1,4	66	1,8E-05	4,2E+12	
1,2	57	1,6E-05	3,7E+12	
1,0	50	1,4E-05	3,7E+12	
0,6	37	1,0E-05	2,5E+12	
0,5	34	9,5E-06	2,0E+12	

MF-02 - Experimento 1			
ΔP (bar)	$J_{\text{lixiviado}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	$J_{\text{lixiviado}}$ ($m \cdot s^{-1}$)	R_T (m^{-1})
1,4	47	1,3E-05	1,0E+13
1,2	45	1,3E-05	8,9E+12
1,0	40	1,1E-05	8,8E+12
0,6	34	9,4E-06	6,3E+12
0,5	30	8,4E-06	6,0E+12

MF-02 - Experimento 2			
ΔP (bar)	$J_{\text{lixiviado}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	$J_{\text{lixiviado}}$ ($m \cdot s^{-1}$)	R_T (m^{-1})
1,4	44	1,2E-05	1,1E+13
1,2	39	1,1E-05	1,0E+13
1,0	36	9,9E-06	9,8E+12
0,6	32	8,9E-06	6,7E+12
0,5	29	7,9E-06	6,4E+12

MF-02 - Experimento 3			
ΔP (bar)	$J_{\text{lixiviado}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	$J_{\text{lixiviado}}$ ($m \cdot s^{-1}$)	R_T (m^{-1})
1,4	48	1,3E-05	1,0E+13
1,2	44	1,2E-05	9,0E+12
1,0	40	1,1E-05	8,7E+12
0,8	34	9,5E-06	8,0E+12
0,6	31	8,5E-06	7,0E+12
0,5	27	7,4E-06	6,8E+12

MF-02 - Média			
ΔP (bar)	$J_{\text{lixiviado}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	$J_{\text{lixiviado}}$ ($m \cdot s^{-1}$)	R_T (m^{-1})
1,4	47	1,3E-05	1,1E+13
1,2	43	1,2E-05	9,4E+12
1,0	39	1,1E-05	9,1E+12
0,6	32	8,9E-06	6,7E+12
0,5	29	7,9E-06	6,4E+12

APÊNDICE I

DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES AOS EXPERIMENTOS DE OI

Água antes do experimento			
P (bar)	t (h)	V (L)	J (L·m⁻²·h⁻¹)
10	0,043	0,01	38
9	0,045	0,01	36
8	0,052	0,01	31
7	0,060	0,01	27

Lixiviado			
P (bar)	t (h)	V (L)	J (L·m⁻²·h⁻¹)
10	0,099	0,01	16
9	0,114	0,01	14
8	0,136	0,01	12
7	0,193	0,01	8

Água após o experimento			
P (bar)	t (h)	V (L)	J (L·m⁻²·h⁻¹)
10	0,056	0,01	29
9	0,057	0,01	28
8	0,065	0,01	25
7	0,075	0,01	22

Lixiviado			
P (bar)	t (h)	t (min)	J (L·m⁻²·h⁻¹)
8	0,142	50	11,4
8	0,142	70	11,4
8	0,148	100	11,0
8	0,148	130	10,9
8	0,150	160	10,8
8	0,153	190	10,6
8	0,153	220	10,6
8	0,160	250	10,1
8	0,164	280	9,9
8	0,169	310	9,6
8	0,172	340	9,4