

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia



Utilização de
Coagulação/Floculação/Sedimentação e
Nanofiltração no Tratamento de Lixiviado
de Aterro Sanitário Estabilizado

Marcela Carrera de Castro
Marina Felipe dos Santos

Projeto de Final de Curso

Orientadora
Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Setembro de 2010

**UTILIZAÇÃO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO E
NANOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO
ESTABILIZADO**

Marcela Carrera de Castro
Marina Felipe dos Santos

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia
Química.

Aprovado por:

Roberto Bentes de Carvalho, D. Sc.

Barbara Rodrigues Geraldino de Andrade, M. Sc.

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo, D. Sc.

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2010

Castro, Marcela Carrera; Santos, Marina Felipe.

Utilização de coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração no tratamento de lixiviado de aterro sanitário estabilizado.

Marcela Carrera de Castro, Marina Felipe dos Santos.

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

1. Lixiviado de Aterro Sanitário. 2. Coagulação/Floculação. 3. Nanofiltração. 4.

Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Dedicatória

A Deus, pela força e inspiração
em todos os momentos.
À família, em especial a
minha mãe, pela
amizade e companheirismo.

Marcela

Dedicatória

Dedico este trabalho aos que
estão, e sempre estiveram
ao meu lado, ajudando a
tornar o meu sonho real.
Aos que amo.

Marina

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao nosso lado.

Aos nossos pais, pelo apoio cotidiano e pelo incentivo à educação, necessária para obtenção desta conquista.

Aos verdadeiros amigos, pelo apoio e incentivo.

À professora Juacyara Carbonelli Campos, pela orientação, atenção e amizade, que tanto contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare), pelo auxílio nas dificuldades experimentais.

Aos colegas do Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LabPol), pela contribuição nos ensaios de ecotoxicidade, em especial à Barbara.

À Companhia Municipal de Limpeza Urbana (COMLURB) pelo fornecimento das amostras de lixiviado.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química.

UTILIZAÇÃO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO ESTABILIZADO

Marcela Carrera de Castro
Marina Felipe dos Santos
Setembro, 2010

Orientadora: Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

A tecnologia de aterros sanitários é o método mais amplamente utilizado para a disposição de resíduos sólidos urbanos. No aterro, o resíduo sólido sofre uma série de reações físico-químicas e biológicas, sendo o lixiviado um produto dessas reações. O tratamento do lixiviado depende de suas características. Apenas o processo biológico não atinge os níveis de descarte permitidos, devido à presença de matéria orgânica recalcitrante.

Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a remoção de matéria orgânica recalcitrante do lixiviado obtido no Aterro Metropolitano de Gramacho, localizado no município de Duque de Caxias (RJ). Para isto utilizou-se como tratamento o processo de coagulação/floculação/sedimentação (CF) seguido da filtração em membrana de nanofiltração (NF).

No processo de CF, foram utilizados parâmetros otimizados de pH, concentração de coagulante (FeCl_3), velocidade e tempo de misturas rápida e lenta e tempo de decantação. Foram obtidas as remoções médias de 43% de COT, 47% de DQO e diminuição de 64% da absorvância em 254 nm.

Utilizando-se o lixiviado pré-tratado do *jar test*, testou-se a permeabilidade de duas membranas de NF: NP010 e NP030 (membranas importadas, marca Nadir). A membrana NP010 apresentou maior permeabilidade em água (13 L/h.m².bar). Portanto, esta foi a membrana escolhida para os demais testes (filtrações em 3, 5, 6 e 7 bar). A membrana NP030 apresentou permeabilidade muito baixa (1 L/h.m².bar), e portanto foi utilizada somente na pressão de 8 bar.

Os resultados da etapa de NF foram analisados segundo o fluxo de permeado, remoção de COT e DQO e diminuição da absorvância a 254 nm. Com relação ao fluxo, a membrana NP010, a pressões mais elevadas (6 e 7 bar) permite fluxos elevados no início, estabilizando-se após um tempo em cerca de 20 L/hm², maiores que os valores estabilizados para as pressões de 3 e 5 bar (15 L/hm²). A membrana NP030 apresentou fluxo baixo durante toda a filtração a 8 bar (15 L/hm²), sem apresentar queda do mesmo durante o período de filtração.

Com relação à eficiência do processo combinado (coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração), as remoções médias obtidas nos experimentos foram: 67% de COT, 81% de DQO e diminuição de 78% de absorvância a 254 nm. Os valores no efluente tratado foram de 223 mg/L de COT e 448 mg/L de DQO, mostrando elevada eficiência para a remoção de matéria orgânica recalcitrante.

ÍNDICE

Capítulo I – INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo II – OBJETIVOS.....	3
Capítulo III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
III.1 Lixiviado de Aterro Sanitário.....	4
<i>III.1.1 Características do lixiviado.....</i>	<i>4</i>
<i>III.1.2 Fases de um aterro sanitário.....</i>	<i>5</i>
<i>III.1.3 Lixiviados “novos” e “velhos”.....</i>	<i>7</i>
<i>III.1.4 Processos para o tratamento de lixiviados.....</i>	<i>9</i>
III.2 Processo de Coagulação/ Floculação/Sedimentação.....	10
III.3 Processos de Separação por Membranas.....	12
<i>III.3.1 Membranas comerciais.....</i>	<i>14</i>
<i>III.3.2 Processos.....</i>	<i>15</i>
<i>III.3.3 Nanofiltração como processo combinado.....</i>	<i>16</i>
<i>III.3.4 Fatores que influenciam o desempenho dos processos.....</i>	<i>19</i>
<i>III.3.4.1 Polarização por concentração.....</i>	<i>19</i>
<i>III.3.4.2 “Fouling”.....</i>	<i>20</i>
III.4 Ecotoxicidade.....	21
<i>III.4.1 Ecotoxicidade aguda.....</i>	<i>22</i>
<i>III.4.2 Organismos padronizados.....</i>	<i>23</i>
Capítulo IV - MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
IV.1 Caracterização da amostra.....	24
IV.2 Processo de Coagulação/Floculação/Sedimentação.....	26
IV.3 Nanofiltração.....	27
<i>IV.3.1 Determinação das permeabilidades das membranas.....</i>	<i>30</i>
<i>IV.3.2 Determinação de “fouling”.....</i>	<i>31</i>
<i>IV.3.3 Etapa de filtração.....</i>	<i>32</i>

IV. 4 Ensaio de ecotoxicidade.....	32
IV.4.1 Organismo padronizado: <i>Danio rerio</i>	33
IV.4.2 Tratamento de dados.....	34
 Capítulo V - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
V.1 Caracterização da amostra.....	35
V.2 Processo de Coagulação/Floculação/Sedimentação.....	36
V.3 Nanofiltração.....	38
V.3.1 Determinação das permeabilidades das membranas.....	38
V.3.2 Determinação de “fouling”.....	40
V.4 Processo combinado (coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração).....	42
V.4.1 Resultados de fluxos de permeados da nanofiltração	42
V.4.2 Qualidade do permeado.....	48
V.4.2.1 Acompanhamento de COT do permeado durante a operação.....	48
V.4.2.2 Resultados globais para os permeados obtidos.....	50
V.4.2.3 Avaliação do tratamento combinado.....	51
V. 5 Ecotoxicidade.....	54
V. 6 Sugestão de tratamento combinado.....	56
 Capítulo VI – CONCLUSÃO.....	59
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
 ANEXOS.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1: Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	15
Figura III.2: Comportamento do fluxo com o tempo a alta e baixa pressões, como consequência da polarização por concentração.....	20
Figura IV.1: Aparelho de <i>Jar-Test</i> utilizado para realizar a coagulação/floculação/sedimentação.....	26
Figura IV.2: Módulo de filtração em bancada acoplado ao banho termostático.....	28
Figura IV.3: Fluxograma de processo do sistema de nanofiltração utilizado.....	29
Figura IV.4: Organismo teste <i>Danio rerio</i>	33
Figura V.1: Lixiviado durante o tratamento por coagulação/floculação.....	36
Figura V.2: Lixiviado após o tratamento por coagulação/floculação/sedimentação.....	37
Figura V.3: Remoção de cor no lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação em relação ao lixiviado bruto.....	38
Figura V.4: Teste de permeabilidade da membrana NP030 em água microfiltrada.....	39
Figura V.5: Teste de permeabilidade da membrana NP010 em água microfiltrada.....	39
Figura V.6: Teste de permeabilidade da membrana NP010 em água microfiltrada, após imersão no lixiviado bruto.....	40

Figura V.7: Teste de permeabilidade da membrana NP010 em água microfiltrada após operação do sistema com lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação.....	41
Figura V.8: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP010, à pressão de 3 bar.....	43
Figura V.9: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP010, à pressão de 5 bar.....	43
Figura V.10: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP010, à pressão de 6 bar.....	44
Figura V.11: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP010, à pressão de 7 bar.....	44
Figura V.12: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP030, à pressão de 8 bar.....	45
Figura V.13: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação nos ensaios de nanofiltração realizados.....	45
Figura V.14: Acúmulo de solutos na superfície da membrana NP010 após filtração.....	46
Figura V.15: Adsorção de solutos na membrana NP010 após filtração.....	47

Figura V.16: Resultados de COT do permeado em função do tempo de operação, para os ensaios com a membrana NP010 a pressões de 5, 6 e 7 bar.....	49
Figura V.17: Aspecto visual do lixiviado bruto, após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração.....	54
Figura V.18: Combinação de tratamentos sugerida para lixiviados com características recalcitrantes e com elevadas concentrações de amônia.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1: Características do lixiviado dos aterros brasileiros (Adaptado de Souto, 2009).....	5
Tabela III.2: Principais PSM utilizados no tratamento de água e esgoto (Adaptado de Amorim, 2007).....	16
Tabela IV.1: Metodologia APHA utilizada para determinação de parâmetros da amostra.....	25
Tabela IV.2: Condições utilizadas no processo de coagulação/floculação/sedimentação.....	27
Tabela IV.3: Dados técnicos das membranas de nanofiltração utilizadas.....	28
Tabela V.1: Caracterização das amostras de lixiviado do Aterro de Gramacho estudadas.....	35
Tabela V.2: Caracterização da amostra de lixiviado após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação.....	37
Tabela V.3: Resultados dos testes de permeabilidade.....	41
Tabela V.4: Valores de parâmetros obtidos após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração.....	50
Tabela V.5: Valores de parâmetros obtidos nos experimentos.....	51
Tabela V.6: Valores de parâmetros obtidos nos experimentos, em termos percentuais.....	52
Tabela V.7: Remoções obtidas após tratamento por nanofiltração em relação ao lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação.....	53

Tabela V.8: Remoções obtidas após tratamento por coagulação/floculação/ sedimentação e nanofiltração em relação ao lixiviado bruto.....	53
Tabela V.9: Resultados do ensaio de ecotoxicidade para o lixiviado de Gramacho.....	54

Capítulo I – INTRODUÇÃO

O crescimento urbano, a industrialização e a decorrente elevação dos patamares de consumo vêm provocando o aumento da geração de resíduos sólidos, principalmente nas regiões metropolitanas. Muitos dos produtos consumidos são considerados supérfluos e descartáveis. Assim, a demanda por tratamento adequado dos resíduos é elevada, sendo uma problemática para as cidades não preparadas.

A tecnologia de aterros sanitários é o método mais amplamente utilizado para a disposição de resíduos sólidos urbanos. A decomposição desses resíduos por reações físico-químicas e biológicas gera um líquido denominado chorume, lixiviado ou percolado. O chorume é um líquido escuro, de odor desagradável, e normalmente sua composição é variada e complexa, e depende de vários fatores, como o tipo de rejeito aterrado, o nível de compactação, as variações pluviométricas sazonais e o estágio de estabilização do aterro (LACONI *et al.*, 2006, *apud* INCE *et al.*, 2010). No lixiviado normalmente estão contidos matéria orgânica de difícil degradação, nitrogênio amoniacal, dentre outros contaminantes. Se o aterro receber rejeito industrial também podem estar presentes outras substâncias tóxicas, provenientes da disposição dos resíduos industriais e comerciais, que podem ser perigosas (MORAIS, 2005). Portanto, o tratamento do lixiviado dependerá de suas características.

O descarte de lixiviado deve ser feito respeitando os níveis ambientais adequados, para que não haja comprometimento da qualidade das águas dos cursos hídricos e dos lençóis freáticos. A poluição das águas causa redução do teor de oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, alteração da fauna e flora aquáticas (CHRISTENSEN *et al.*, 2001; FENT, 2003; *apud* SILVA, 2009).

O Município do Rio de Janeiro conta com o Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho (AMG), implantado em 1978, como um dos destinos finais de resíduos domiciliares. O aterro opera há 32 anos, e recebe diariamente cerca de 8.800 toneladas de lixo, proveniente dos municípios do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, São João de Meriti, Nilópolis, Belford Roxo, Queimados e Mesquita (COMLURB, 2010).

Os aterros mais novos normalmente realizam o tratamento do lixiviado por meio biológico, sendo a eficácia elevada. Porém, aterros mais antigos, como o de Jardim Gramacho, necessitam de tratamento mais complexo. Apenas o tratamento biológico não alcança os limites permitidos de descarte devido às características recalcitrantes da matéria orgânica no lixiviado (KURNIAWAN *et al.*, 2006, *apud* SILVA, 2009). Os demais tratamentos, que podem estar combinados com o processo biológico, são de natureza física ou química.

Nesse contexto, este projeto visa estudar uma combinação de tratamentos, físico-químico e físico, buscando minimizar o impacto ao meio ambiente do lixiviado gerado no Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho. Além dos parâmetros tradicionais de qualidade de efluentes, neste trabalho também foi avaliada a ecotoxicidade do efluente tratado, através de bioensaios utilizando peixes (*Danio rerio*). A meta a ser atingida é que o lixiviado tratado alcance o limite de DQO de descarte em corpos receptores exigido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (menor do que 200 mg/L, FEEMA, 2007).

Capítulo II - OBJETIVOS

O presente projeto teve como objetivo avaliar a combinação de processos para tratamento do lixiviado oriundo do Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho (RJ).

Objetivos Específicos

1. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação-sedimentação como primeira etapa de tratamento do lixiviado;
2. Avaliação das permeabilidades hidráulicas de duas membranas de nanofiltração diferentes, bem como do *fouling* ocorrido na membrana de maior permeabilidade;
3. Avaliação da aplicação do processo de nanofiltração como etapa posterior ao processo de coagulação-floculação-sedimentação;
4. Avaliação de diferentes pressões de operação no fluxo de permeado e na qualidade do permeado gerado;
5. Avaliação de ecotoxicidade do efluente tratado;
6. Avaliação do processo combinado proposto.

Capítulo III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 Lixiviado de Aterro Sanitário

III.1.1 Características do lixiviado

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido potencialmente poluidor, escuro e de odor desagradável, formado através de reações físico-químicas e biológicas que ocorrem nos resíduos sólidos dispostos no aterro. A umidade do resíduo e a chuva também fazem parte da composição do lixiviado. A chuva entra pela superfície do aterro e lava o resíduo disposto, gerando aumento no volume de lixiviado (SOUTO, 2009). O lixiviado pode apresentar em sua composição um largo espectro de poluentes, dependendo, no entanto, das características do material confinado nas células de disposição (MOURA, 2008).

Se não for corretamente tratado e descartado para o meio ambiente de forma controlada, o lixiviado pode causar efeitos prejudiciais aos lençóis freáticos e às águas superficiais localizadas nas proximidades do aterro (SALEM *et al.*, 2008).

As características físicas, químicas e biológicas dos lixiviados variam e dependem de muitos fatores como o tipo de rejeito no aterro, o método de aterragem, o nível de compactação, as variações pluviométricas sazonais e o estágio de estabilização do aterro (LACONI *et al.*, 2006, *apud* Ince *et al.*, 2010).

Souto (2009) compilou e processou os dados de parâmetros de lixiviados obtidos de 40 aterros brasileiros. A tabela III.1 foi adaptada deste trabalho.

Tabela III.1: Características do lixiviado dos aterros brasileiros

	Mínimo	Máximo
pH	4,4	9,2
DBO (mg/L)	1	55000
DQO (mg/L)	20	100000
Cloreto (mg/L)	20	6900
ST (mg/L)	200	45000
NTK (mg/L)	0,6	5000

FONTE: Adaptado de Souto, 2009.

Pode-se observar que as variações nas características do lixiviado produzido nos aterros brasileiros são consideráveis. Reinhart e Al-Yousfi (1996) *apud* Moura (2008), afirmam que a composição dos lixiviados pode variar consideravelmente de um local para outro, como também em um mesmo local e entre épocas do ano.

A vazão e as características do lixiviado estão intrinsecamente relacionadas, de forma que, ao se considerar os limites do volume dos resíduos aterrados e os fatores citados anteriormente, é possível realizar a estimativa da produção de lixiviados e a concentração dos poluentes através de balanços hídricos e de massa. A compreensão desses balanços e a identificação das principais rotas metabólicas de transformação microbiana do substrato orgânico permitem dimensionar as unidades de tratamento de lixiviado (LIBÂNIO, 2002).

III.1.2 Fases de um aterro sanitário

A dinâmica de um aterro passa por mudanças ao longo do tempo. Sabe-se que tanto os gases quanto o lixiviado emitido pelo aterro também variam. Esta variação apresenta padrões bem definidos, permitindo a divisão dos aterros em fases

(SOUTO 2009). Reichert (1999) *apud* Souto (2009) propôs uma divisão em três fases, que delimitam contextos com necessidades de tratamento diferentes:

- Fase ácida (aterro “jovem”);
- Fase metanogênica (aterro “velho”);
- Fase de maturação (aterro após ter sua operação encerrada).

Durante a vida útil de um aterro a fase ácida e a fase metanogênica ocorrem simultaneamente. O que pode ocorrer é o predomínio de uma fase sobre a outra, dependendo da idade do aterro. Em cada fase a suscetibilidade das substâncias químicas à lixiviação é modificada, alterando a composição do lixiviado (MOURA, 2008), conforme descrito nos próximos parágrafos.

Na fase ácida predomina a ação de microorganismos acidogênicos, que convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, amônia, hidrogênio, compostos orgânicos parcialmente degradados, como os ácidos orgânicos (principalmente o ácido acético) e um pouco de calor (Mc BEAN *et al.*, 1995, *apud* SOUTO, 2009). Grandes quantidades de matéria orgânica se dissolvem na água de percolação, resultando em altas concentrações de DBO e DQO. As razões DBO/DQO são altas (EHRIG, 1983, *apud* SOUTO, 2009), o que indica que grande parte dos materiais solúveis é facilmente biodegradável.

A fase metanogênica é o período de atividade biológica mais intensa do aterro (Mc BEAN *et al.*, 1995, *apud* SOUTO, 2009). Todos os grupos microbianos participam da degradação dos resíduos, portanto, a matéria orgânica é convertida na maior extensão possível, produzindo um lixiviado composto quase que exclusivamente de materiais

recalcitrantes e outros restos do processo de decomposição, como a amônia (SOUTO, 2009).

Após terminada a operação do aterro (fase de maturação) a tendência de longo prazo é a diminuição da concentração de diversos componentes, já que a massa de resíduos é finita. À medida que os componentes se esgotam, a velocidade de liberação dos mesmos no lixiviado tende a se estabilizar, com as flutuações sendo amortecidas à medida que o aterro envelhece (Mc BEAN *et al*, 1995, *apud* SOUTO, 2009).

III.1.3 Lixiviados “novos” e “velhos”

De acordo com Souto (2009), as diferenças marcantes nas características do lixiviado oriundo da fase ácida e da fase metanogênica levaram os engenheiros a reconhecer dois tipos de lixiviado, o “novo” e o “velho”. Os lixiviados “novos” são passíveis de formas de tratamento biológico, já que sua concentração orgânica é elevada, mas facilmente biodegradável. Os lixiviados “velhos” devem ter tratamento diferenciado, pois são compostos quase que exclusivamente por materiais recalcitrantes e outros restos do processo de decomposição, como a amônia.

Para Moraes (2005), o termo “recalcitrância” é dado à dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias na natureza. Como os microrganismos são os principais agentes dos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, sua incapacidade de degradar ou transformar essas substâncias é o indício de sua recalcitrância ou persistência no meio ambiente.

Ainda de acordo com Morais (2005), as substâncias recalcitrantes podem oferecer dificuldade à biodegradação em decorrência de diversos fatores, dentre os quais pode-se citar:

- Estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- Ação tóxica de compostos químicos sobre os microrganismos responsáveis pela degradação inativando o metabolismo celular dessas espécies;
- Interações entre compostos químicos gerando produtos não acessíveis à biodegradação.

Alguns autores afirmam que a recalcitrância dos lixiviados velhos está associada à presença de compostos de elevada massa molecular com estruturas muito complexas, como é o caso das substâncias húmicas (URASE *et al.*, 1997). Segundo Luigi Cardillo (ABLP, 2006) as substâncias húmicas são responsáveis pela coloração marrom escuro característica dos lixiviados, enquanto que o forte odor pode ser atribuído ao nitrogênio amoniacal.

O nome genérico “substâncias húmicas” é dado à parte da matéria orgânica depositada no aterro que não foi degradada a ponto de ser mineralizada (FLECK, 2003, *apud* SOUTO, 2009). Os ácidos fúlvicos e os ácidos húmicos fazem parte deste grupo. Os ácidos fúlvicos têm massas moleculares entre 200 e 2000 Daltons e os ácidos húmicos acima de 2000 Daltons (DI BERNARDO e DANTAS, 2005, *apud* SOUTO, 2009). De maneira geral, as substâncias húmicas são parcialmente aromáticas, de natureza polieletrólita, e não exibem mais as características químicas e físicas associadas a compostos orgânicos de estruturas bem definidas (PICCOLO e CONTE, 2001, *apud*

MORAIS, 2005). Porém, ainda não existe na literatura um consenso quanto à estrutura espacial destas substâncias.

III.1.4 Processos para o tratamento de lixiviados

A alta concentração de matéria orgânica, de nitrogênio amoniacal e de outros componentes tóxicos, as características particulares de cada lixiviado gerado e demais fatores que afetam a sua composição tornam difícil o tratamento dos mesmos, havendo muitas vezes a necessidade de utilizar-se combinação de duas ou mais técnicas de tratamento (TATSI *et al.*, 2003, *apud* MORAIS, 2005).

Alguns métodos de tratamento físico e físico-químico que têm sido utilizados para remoção da matéria orgânica e de nitrogênio do lixiviado são: adsorção, precipitação, oxidação, *air stripping*, evaporação e filtração em membranas. Segundo Manahan (1999) citado por MORAIS (2005), estes métodos de tratamento físico-químicos envolvem principalmente a remoção de sólidos e espumas proporcionando a clarificação do efluente. No entanto, mesmo quando o processo empregado proporciona uma redução no volume, a disposição das novas fases geradas continua sendo um problema que envolve custos e geração de impacto ambiental (MORAIS, 2005).

Os processos biológicos são os processos mais amplamente aplicados para o tratamento de lixiviados de aterros, principalmente devido ao seu baixo custo. Quando jovem, o lixiviado apresenta substâncias de baixa massa molar (TATSI *et al.* 2003, *apud* MORAIS, 2005). Nestas condições a matriz pode ser tratada adequadamente por processos biológicos convencionais. Para os lixiviados velhos, estes tipos de tratamentos são inviáveis, devido à baixa fração biodegradável e às altas concentrações de nitrogênio

amoniacoal. Os sistemas fundamentados em processos biológicos objetivam, segundo Metcalf e Eddy (2003), a remoção de sólidos coloidais não sedimentáveis, a estabilização da matéria orgânica e a remoção de nutrientes, como nitrogênio e fósforo. São exemplos de alguns tipos desses sistemas de tratamento: recirculação do lixiviado no aterro, lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, reatores anaeróbios e lagoas facultativas (MORAIS, 2005).

Como tratamento químico pode-se realizar a oxidação, utilizando-se como oxidantes o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), permanganato (MnO_4^-) ou oxigênio (O_2) (ECKENFELDER, 1989). De acordo com Pacheco *et al.* (2004) citado em Cheibub (2009), os processos oxidativos avançados têm sido considerados uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos com características do lixiviado de aterro: volumes relativamente pequenos, elevada DQO, baixa DBO, além da presença de espécies coloridas, recalcitrantes e tóxicas. Tais processos são muito eficazes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação, como as substâncias húmicas (SILVA, 2009). No Brasil os POA ainda são pouco aplicados ao tratamento de lixiviados de aterro sanitários (CASTILHOS JR., 2006, *apud* CHEIBUB, 2009). Os custos destes processos são elevados.

A seguir serão descritas as técnicas escolhidas como objetivo para este trabalho.

III.2 Processo de Coagulação/ Floculação/ Sedimentação

É uma das técnicas físico-químicas mais empregadas atualmente no tratamento de lixiviado de aterros (SILVA, 2009).

A coagulação é um processo muito utilizado por promover a clarificação de efluentes industriais contendo partículas coloidais e sólidos em suspensão. Os colóides são apresentados por partículas que tem uma faixa de tamanho de 1 nm (10^{-7} cm) a 0,1 nm (10^{-8} cm) e causam cor e turbidez. Os colóides possuem propriedades elétricas que criam uma força de repulsão que impede a aglomeração e a sedimentação. Os coagulantes mais comumente usados em tratamento de efluentes são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto férrico (FeCl_3) (ECKENFELDER, 1989).

Quando o coagulante é adicionado ao efluente ocorre a hidrólise, polimerização e a reação com a alcalinidade, formando hidróxidos comumente chamados de gel, compostos de íons positivos. Como as partículas coloidais e em suspensão possuem cargas negativas em sua superfície, os íons formados na hidrólise desestabilizarão as cargas destas partículas, reduzindo o potencial zeta próximo à zero, denominado ponto isoelétrico, permitindo a aproximação e aglomeração das partículas e, como consequência a formação dos flocos (TCHOBANOGLIOUS, 1991).

A floculação é um processo físico que ocorre logo em seguida à coagulação e se baseia na ocorrência de choques entre as partículas formadas anteriormente, de modo a produzir outras de maior volume e densidade, agora chamadas de flocos. Esses flocos que são gerados pela associação do material suspenso coloidal e o coagulante hidrolisado podem ser separados do meio aquoso por meio de sedimentação, que consiste na ação de força gravitacional sobre essas partículas, as quais sedimentam em uma unidade chamada decantador (ECKENFELDER, 1989).

Segundo Nunes (2004) a formação de bons flocos ocorre quando se aplica uma dosagem adequada de coagulantes. Quando se aplica pequena dosagem não se atinge o

ponto isoelétrico, e, quando se aplica alta dosagem pode ocorrer a reversão dos sinais das cargas, reestabilizando-as. Os coagulantes podem sofrer influência do pH, da temperatura e de outros fatores do meio.

Geralmente, a técnica de coagulação-floculação utilizando FeCl_3 é efetiva para remover compostos orgânicos e metais pesados, levando a melhora na remoção da DQO. A desvantagem desta técnica inclui o alto custo operacional devido ao alto consumo de reagentes químicos, a geração de lodo e controle de pH (KURNIAWAN *et al.*, 2006, *apud* SILVA, 2009).

Treboeuet *et al.* (2001) demonstraram a efetividade do processo de coagulação/floculação/sedimentação como etapa prévia à nanofiltração. Neste estudo filtrou-se lixiviado em filtro de polipropileno (remoção de partículas de tamanho superior à 10 μm), e assim a ocorrência de *fouling* na membrana de nanofiltração não diminuiu, ao contrário do processo de coagulação/floculação/sedimentação, que removeu partículas menores e diminuiu o *fouling* na membrana.

III.3 Processos de Separação por Membranas

Por possuírem altas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica refratária e outros compostos recalcitrantes, os lixiviados de aterro sanitário devem passar por tratamentos adequados antes de serem descartados no meio. Estudos (PARRA *et al.*, 2001; TABRIZI *et al.*, 2004) mostram que, para o tratamento deste efluente, a aplicação de processos biológicos não é suficiente para atender à legislação vigente de descarte. Portanto, emprega-se comumente processos combinados. Neste contexto, os processos

de separação por membranas (PSM) têm se mostrado promissores no tratamento deste tipo de efluente.

A exemplo do emprego dos PSM como processo combinado temos, no Brasil, o tratamento de lixiviado da Central de Tratamento de Resíduos de Candeias/PE e do próprio Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ), que contam com uma unidade de nanofiltração como etapa final do tratamento do efluente, capaz de remover moléculas orgânicas de alta massa molar e sais, gerando um efluente isento de cor e atendendo à legislação para descarte (GIORDANO *et al.*, 2009).

Os PSM podem ser entendidos como um grupo de métodos que servem para concentrar, fracionar ou purificar líquidos e gases, obtendo-se duas fases de composição distintas, e baseiam-se na permeabilidade seletiva de um ou mais componentes através de uma membrana, utilizados de maneira crescente em uma ampla variedade de indústrias, tais como as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias (HABERT *et al.*, 2006).

Como vantagens dos PSM em relação aos demais processos, pode-se citar o fato de ser um processo físico, não envolvendo reações químicas, a seletividade, a operação à temperatura ambiente, a facilidade de escalonamento e combinação com outros processos, dentre outros. Este tipo de processo envolve custo inicial de instalação elevado, mas é bastante viável a longo prazo. A utilização de plantas em maior escala é capaz de tratar maior quantidade de efluente, proporcionando um volume final maior de permeado. Além disso, evita-se flutuações de concentração do permeado bem como proporciona o aumento da vida útil das membranas, se operadas em condições adequadas (MARTTINEN *et al.*, 2002).

III.3.1 Membranas comerciais

As membranas comerciais são, em geral, preparadas a partir de materiais poliméricos. O acetato de celulose foi o primeiro material de alto desempenho descoberto para uso na osmose inversa (BAKER, 2004). São de fácil confecção, possuem elevada resistência mecânica, ao cloro e outros oxidantes, apesar de serem sensíveis a pHs alcalinos, à degradação biológica e à temperatura.

Outra importante classe de polímeros são as poliamidas que possuem propriedades permosseletivas e melhores estabilidades química e térmica. Porém, possuem a desvantagem de serem susceptíveis à degradação por oxidantes (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas podem ser classificadas como densas ou porosas, isotrópicas ou anisotrópicas. No caso das membranas empregadas neste estudo (nanofiltração), são classificadas como porosas e anisotrópicas (BAKER, 2004). Neste tipo de membrana, a “pele” filtrante, que não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ($<0,05 \mu\text{m}$), que é a responsável pela seletividade da membrana. A região abaixo da “pele” apresenta poros progressivamente maiores e tem como função principal fornecer resistência mecânica à “pele” filtrante e pouca resistência ao fluxo de solvente (HABERT *et al.*, 2006).

Para escolher adequadamente a membrana a ser usada para um certo tipo de efluente, é necessário conhecer as características do mesmo e ter em mente o conceito de retenção nominal (*cut off*). A retenção nominal é referida na literatura para caracterizar a membrana com base no tamanho dos solutos e significa o valor da massa molar a partir da qual o soluto é rejeitado pela membrana em mais de 90% (HABERT *et al.*, 2006).

III.3.2 Processos

O processo de separação ocorre através da aplicação de uma força motriz que promove o fluxo de solvente e/ou soluto através de uma membrana em contato com uma solução. Para membranas porosas, esta força é o gradiente de pressão. No processo, são geradas duas correntes: uma constituída por compostos de alta massa molar chamada “concentrado”, que fica retida pela membrana e outra, composta por moléculas menores que o tamanho médio dos poros, que são capazes de atravessar a membrana, chamada “permeado” (ORDÓNEZ, 2005). A Figura III.1 ilustra, de forma esquemática o processo.

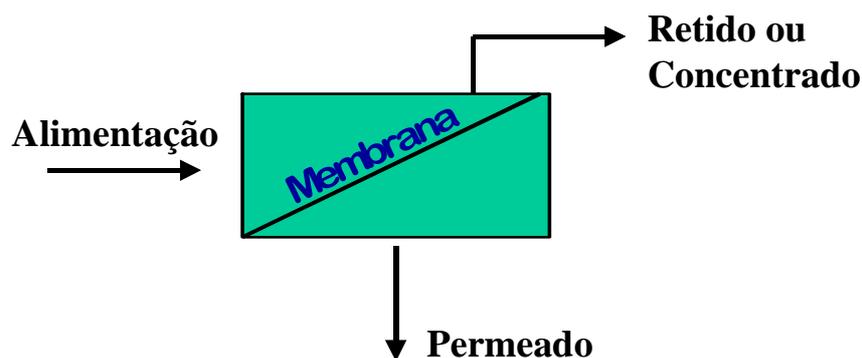


Figura III.1: Representação esquemática do processo de separação por membranas.

Os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz têm sido muito usados no tratamento de efluentes, quando se tem em vista o enquadramento do efluente tratado. Neste estudo, será abordado o processo de nanofiltração (NF). A Tabela III.2 ilustra exemplos desses PSM.

Tabela III.2: Principais PSM utilizados no tratamento de água e esgoto.

Processo	Pressão (Bar)	Poros (μm)	Materiais retidos
Osmose inversa	15 ----- 80	< ----- 0,001	Íons, praticamente toda a matéria orgânica, compostos inorgânicos, produtos químicos sintéticos.
Nanofiltração	5 ----- 25	0,001 ----- 0,002	Dureza, compostos orgânicos (subprodutos de desinfecção, pesticidas, cor, etc.) íons divalentes e trivalentes.
Ultrafiltração	1 ----- 7	0,001 ----- 0,1	Material removido na MF, colóides, todos os vírus, compostos orgânicos de alto peso molecular (acima de 500g/mol).
Microfiltração	0,5 ----- 2	0,1 ----- 5	Protozoários, bactérias, alguns vírus, turbidez, sólidos suspensos.

FONTE: Adaptado de Amorim (2007).

III.3.3 Nanofiltração como processo combinado

A nanofiltração (NF) é um processo de separação por membranas intermediário entre a osmose inversa e a ultrafiltração, cuja principal força motriz responsável pela separação é a diferença de pressão (HABERT *et al.*, 2006).

O processo de NF é muito similar à osmose inversa, porém, as membranas utilizadas, ao contrário daquelas usadas na osmose inversa, permitem a passagem de espécies iônicas e moléculas de baixa massa molar.

O princípio básico da NF é semelhante aos demais processos com membranas, onde a solução a ser tratada circula sob pressão em contato com uma membrana microporosa. Sob efeito desta pressão o solvente (geralmente água), juntamente com

sais, íons monovalentes e moléculas de baixa massa molar, atravessam a membrana, e dão origem ao permeado, enquanto as moléculas de maior massa molar ficam retidas.

As membranas de NF são constituídas por uma subcamada de alta porosidade com espessura entre 100 e 300µm. Devido a estes fatores, esta camada oferece pouca resistência ao solvente. Em geral estas membranas possuem tamanho de poros (abaixo da “pele”) na faixa de 5 a 10 Å e são capazes de reter espécies moleculares com massa molar variando entre 500 e 2000 Daltons. Por serem “mais abertas”, conferem baixa rejeição a sais e fluxo elevado de permeado (HABERT *et al.*, 2006).

Uma das vantagens do uso da NF é a possibilidade de operação a pressões mais baixas, tendo com isto, diferentes aplicações.

A respeito da eficiência e do desempenho do processo de NF, pode-se avaliá-los através de alguns parâmetros (JULIANO, 2004). Por exemplo:

Fluxo permeado ($J_p=L/h.m^2$): O fluxo permeado é definido como a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo em uma determinada área de membrana.

Redução ou Rejeição de DQO: através da análise de DQO do efluente bruto e do permeado do processo de NF pode-se avaliar sua redução, em termos de percentagem. Este parâmetro é importante uma vez que elucida a quantidade de matéria orgânica presente e os possíveis efeitos desta sobre o meio.

Redução de cor: a redução de cor pode ser monitorada através da leitura de absorvância em espectrofotômetro. A coloração advém dos compostos coloidais presentes no efluente.

Devido às boas características do efluente final do processo combinado de tratamento de lixiviado utilizando nanofiltração, vários estudos vem sendo realizados:

Chaudhari e Murthy (2010) utilizaram NF para tratamento de duas amostras de lixiviado, onde avaliou-se a performance do processo através do fluxo de permeado a diferentes pressões a fim de obter a melhor rejeição de íons. Observou-se que a uma vazão de alimentação constante, a rejeição aumentou com o aumento da pressão e diminuiu com o aumento da concentração da alimentação. A faixa de pressão estudada foi de 4 a 20atm. A respeito da DQO, os valores iniciais para a amostra A e B eram de 56521 e 109205, respectivamente. Os valores finais situaram-se na faixa de 1678 - 26532mg/L para a amostra A e 3073 - 58204mg/L para a amostra B. Observou-se que o aumento da pressão de operação aumentava a rejeição em termos de DQO.

Ince *et al.* (2010) trataram lixiviado através de processo combinado de NF (NP 010 e NP 030) e MF-PAC (*powdered activated carbon*). Observaram que a membrana de NF de menor tamanho de poro (NP030) forneceu menor valor para o DQO final. Porém constataram que, ao usar somente NF, não foi atingido o valor de DQO permitido para descarte (700mg/L). Já com o processo combinado, a DQO final foi adequada.

Trebouet *et al.* (2001) utilizaram tratamento físico-químico (correção de pH, pré-filtração, e coagulação com $FeCl_3$) e NF no lixiviado. Os tratamentos físico-químicos não melhoraram a performance (retenção e fluxo de permeado) da membrana utilizada, pois o

pH e a presença de certos íons alteraram as cargas da superfície membrana utilizada. A NF foi suficiente para eliminar a matéria orgânica recalcitrante, já que os permeados apresentaram valores de DQO menores que os requeridos para descarte.

Moravia (2010) tratou o lixiviado de Belo Horizonte com NF pós-POA (Fenton), com o objetivo de enquadramento para o descarte e obteve rejeição de cor de 99,6%, 99,4% de ST (Sólidos Totais), 98,4% de DQO, 91,6% de NTK (Nitrogênio Total de Kjeldahl), 100% de fósforo total, 100% de alcalinidade e 83,0% de cloretos. O efluente final estava apto ao descarte, com exceção do nitrogênio.

III.3.4 Fatores que influenciam o desempenho dos processos

III.3.4.1 Polarização por concentração

O termo “polarização por concentração” significa o acúmulo de macromoléculas de soluto sobre a superfície de uma membrana, devido ao processo convectivo que ocorre sobre a mesma, durante o PSM. Devido ao gradiente de concentração formado, gera-se um fluxo de soluto contrário ao da passagem de solvente pela membrana (HABERT *et al.*, 2006). Este fenômeno é apresentado na Figura III.2.

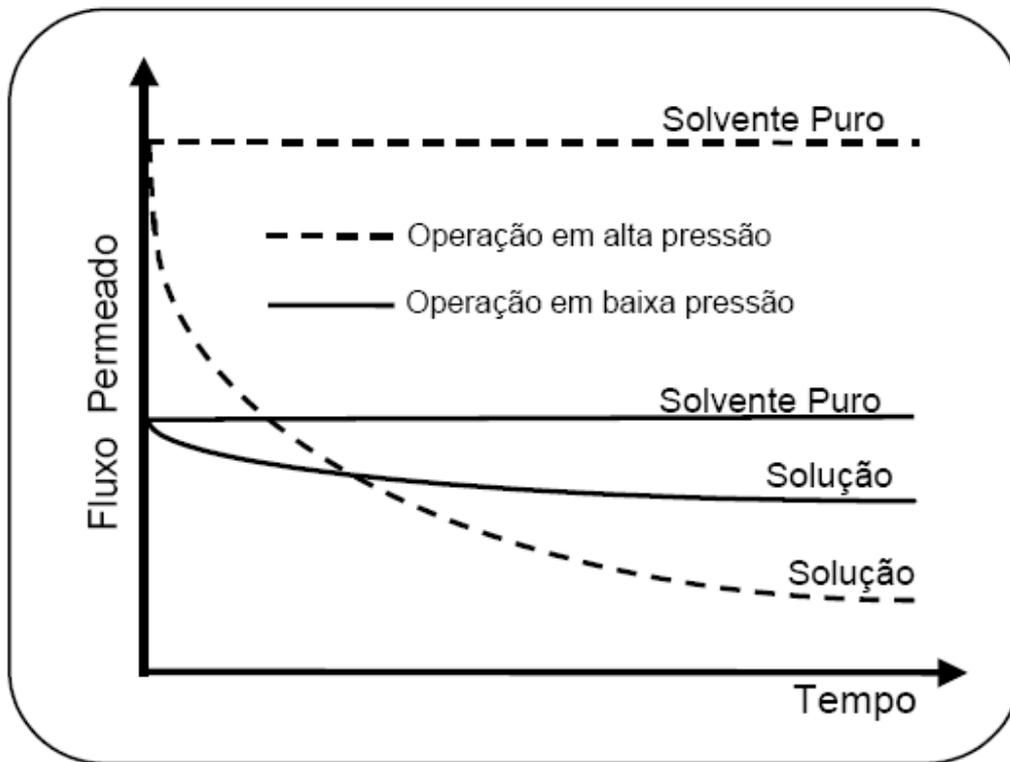


Figura III.2: Comportamento do fluxo com o tempo a alta e baixa pressões, como consequência da polarização por concentração. FONTE: Habert *et al.*, 2006.

III.3.4.2 Fouling

Fouling refere-se à deposição, após certo tempo de operação, de alguns componentes da alimentação na superfície da membrana ou dentro de seus poros. Quando o entupimento dos poros ocorre de forma parcial ou totalmente, diz-se que ocorreu incrustação, dificultando o fluxo através da membrana. A incrustação pode ser agravada pelo tipo de escoamento, frontal ou tangencial, que potencializa ou não, respectivamente, a ocorrência de incrustação.

Além disso, o fenômeno de *fouling* é caracterizado também pela associação dos

fenômenos da camada de gel (adsorção de partículas na superfície da membrana) e da colmatção (bloqueio dos poros). A camada em gel formada atua como uma segunda membrana filtrante, chamada “membrana dinâmica secundária” (NOBREGA *et al.*, 2005).

De acordo com Jiraratananon e Chanachai (1996), a camada de gel é formada por uma parte móvel (reversível) e outra estacionária (irreversível), fortemente aderida à superfície da membrana.

A presença dessa camada de gel e o fenômeno de polarização por concentração conferem resistência à passagem do permeado. Com isso, o fluxo diminui com o tempo de operação (SONG, 1998, *apud* JULIANO, 2004). Além disso, a composição química da membrana e as interações soluto-membrana são os determinantes da natureza e extensão do *fouling*.

Dois métodos foram sugeridos por Jönsson e Jönsson (1995) para minimização do *fouling*: turbulência sobre a superfície da membrana para diminuir a espessura da camada extra filtrante ou operação a baixa pressão.

III.4 Ecotoxicidade

Com o intuito de complementar a caracterização de um de um efluente complexo ou um agente químico, costuma-se realizar ensaios biológicos de ecotoxicidade. Este consiste em expor organismos padrões ao composto em estudo e, através da resposta desses organismos, estimar o potencial tóxico do composto e o efeito deste ao ser lançado ao corpo receptor. Além disso, estes efeitos podem ser classificados como

agudos ou crônicos, de acordo com o tempo em que começam a ser observados os efeitos sobre os organismos.

No caso do lixiviado, a amônia e a matéria orgânica recalcitrante são os compostos mais propensos a causarem ecotoxicidade, como evidenciam alguns resultados encontrados na literatura (CLEMENT *et al.*, 1995, apud PIRBAZARI *et al.*, 1996). A amônia em sua forma livre é mais tóxica, enquanto que na forma iônica é levemente tóxica para os organismos (CLEMENT *et al.*, 1995; MUNKITTRICK *et al.*, 1991; P. SPRANG *et al.*, 1996).

III.4.1 Ecotoxicidade aguda

Neste trabalho, foram realizados ensaios biológicos para avaliar a ecotoxicidade aguda do lixiviado. Esta pode ser avaliada através da resposta severa e rápida (0 a 48h) dos organismos ao serem expostos a um composto potencialmente tóxico. Uma das respostas que podem ser observadas é a letalidade. A letalidade pode ser expressa através da CL50(%), parâmetro que corresponde à concentração que causa a letalidade de 50% da população testada (GHERARDI-GOLDSTEIN *et al.*, 1990).

Outra forma de expressar a ecotoxicidade é através do conceito de UT (Número de Unidades de Toxicidade ou Fator de Diluição), definido pela fórmula: $UT = 100 / CENO$ (Concentração de Efeito Não Observado). O CENO corresponde à maior concentração de um efluente líquido industrial que não cause efeito letal em peixes, num prazo de 48 horas, em testes de ecotoxicidade, expressa em porcentagem de efluente líquido industrial na solução (FEEMA, 1993). De acordo com FEEMA (1990), o valor de UT deve ser inferior a 8.

III.4.2 Organismos padronizados

Os organismos teste utilizados neste estudo foram peixes *Danio rerio*, mais conhecidos como paulistinhas. Por serem organismos que se enquadram no nível superior da cadeia trófica do ecossistema aquático e pelo fato de terem seu comportamento migratório influenciado pela contaminação das águas, são organismos de grande interesse econômico (ZAGATTO, 2000). Além disso, por serem também a principal via de contaminação de metais pesados pelo homem e por terem sido considerados organismos resistentes (FEEMA, 1993), os peixes são indicados para a realização de testes de ecotoxicidade aguda.

Capítulo IV - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas a parte experimental deste trabalho e as metodologias analíticas empregadas nas análises realizadas.

As amostras de lixiviado foram coletadas na lagoa de acumulação do Aterro Metropolitano de Gramacho, em 22 de fevereiro de 2010 e em 16 de julho de 2010. As amostras foram armazenadas em bombonas de polietileno e mantidas sob refrigeração a temperatura de 4°C. A primeira amostragem foi utilizada para otimizar as condições operacionais da nanofiltração, e a segunda para realização dos ensaios de ecotoxicidade.

A fase experimental deste estudo foi realizada no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare) da Escola de Química da UFRJ, entre fevereiro e agosto de 2010.

IV.1 Caracterização da amostra

A amostra foi caracterizada de acordo com metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Na Tabela IV.1 são encontrados os métodos e equipamentos utilizados para a determinação dos parâmetros da amostra de lixiviado estudada.

Tabela IV.1: Metodologia APHA utilizada para determinação de parâmetros da amostra

Parâmetro	Metodologia APHA	Equipamentos utilizados
Absorvância 254 nm	5910 B	Espectrofotômetro Shimadzu
Amônia	4500 - NH ₃ - D	Leitor: Orion 4star
Cloreto	4500-Cl- B	Bureta automática: Titrette Class A, 50 mL
COT	5310 C	Analizador: HiperToc
DQO	5220 D	Reator/digestor: HACH; Espectrofotômetro: HACH
pH	4500 - H+ B	Medidor de pH: Quimis
Sólidos	2540 B/D	Balança: Ohaus; Estufa: Gehaka; Mufla: Quimis.

Para calcular as remoções obtidas nos processos utilizados foi utilizada a Equação 01:

$$\text{Remoção(\%)} = \frac{V_i - V_f}{V_i} \times 100 \quad (01)$$

Onde, Vi e Vf representam, respectivamente, os valores inicial e final do parâmetro avaliado.

A medição dos valores de DQO, COT e de absorvância a 254 nm foi realizada para evidenciar a recalcitrância do lixiviado. DQO significa “demanda química de oxigênio”, e representa a quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições definidas. COT é o “carbono orgânico total”, um indicador de presença de matéria orgânica, e absorvância

em 254 nm é um indicativo de presença de substâncias aromáticas, que absorvem na região do ultravioleta.

IV.2 Processo de Coagulação/Floculação/Sedimentação

O processo de coagulação/floculação/sedimentação foi realizado em teste de jarros (*Jar-Test*, Modelo Nova Ética), conforme ilustra a Figura IV.1, com capacidade para tratamento de 12 litros.



Figura IV.1: Aparelho de *Jar-Test* utilizado para realizar a coagulação/floculação/sedimentação

Nesta etapa do trabalho foram utilizados os valores otimizados de concentração de coagulante e pH descritos em Cheibub (2009). As condições estão descritas na Tabela IV.2.

Tabela IV.2: Condições utilizadas no processo de coagulação/floculação/sedimentação

pH	4,0
Concentração de coagulante	1300 mg/L
Velocidade de mistura rápida	150 rpm
Tempo de mistura rápida	30 segundos
Velocidade de mistura lenta	15 rpm
Tempo de mistura lenta	20 minutos
Tempo de decantação	30 minutos

A solução de coagulante cloreto férrico foi previamente preparada dissolvendo 20g de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca VETEC, em 1000mL de água deionizada.

Ao final, o clarificado foi recolhido, armazenado sob refrigeração a temperatura de 4°C e caracterizado através dos mesmos parâmetros do lixiviado bruto.

IV.3 Nanofiltração

A filtração em membranas foi realizada utilizando-se um módulo de filtração em bancada de capacidade de 5 litros e área circular efetiva de membrana de 77,7 cm² (PAM Membranas Seletivas), um banho termostático (marca Nova Ética) e duas membranas importadas, da marca Nadir. O banho termostático foi utilizado para controlar a temperatura em 20°C, pois durante a operação do módulo a temperatura do efluente no tanque se elevava significativamente. A Tabela IV.3 mostra os principais dados de caracterização das membranas, fornecidos pelo fabricante.

Tabela IV.3: Dados técnicos das membranas de nanofiltração utilizadas

Parâmetro	Membrana NP010	Membrana NP030
Retenção nominal de Na_2SO_4 (%)	25-40	80-95
Fluxo de água pura (L/hm ²)	>200	>40
Retenção nominal (g/mol)	1.000	400
Material	Poliétersulfona	Poliétersulfona
Faixa de pH operacional	0-14	0-14
Temperatura máxima (°C)	95	95
Carga da superfície	Negativa	negativa

Condições experimentais: 40 bar, 20°C. FONTE: Adapt ado de Gesamtkatalog (2006) e Ince *et al* (2010).

A Figura IV.2 ilustra o módulo de filtração acoplado ao banho termostático .

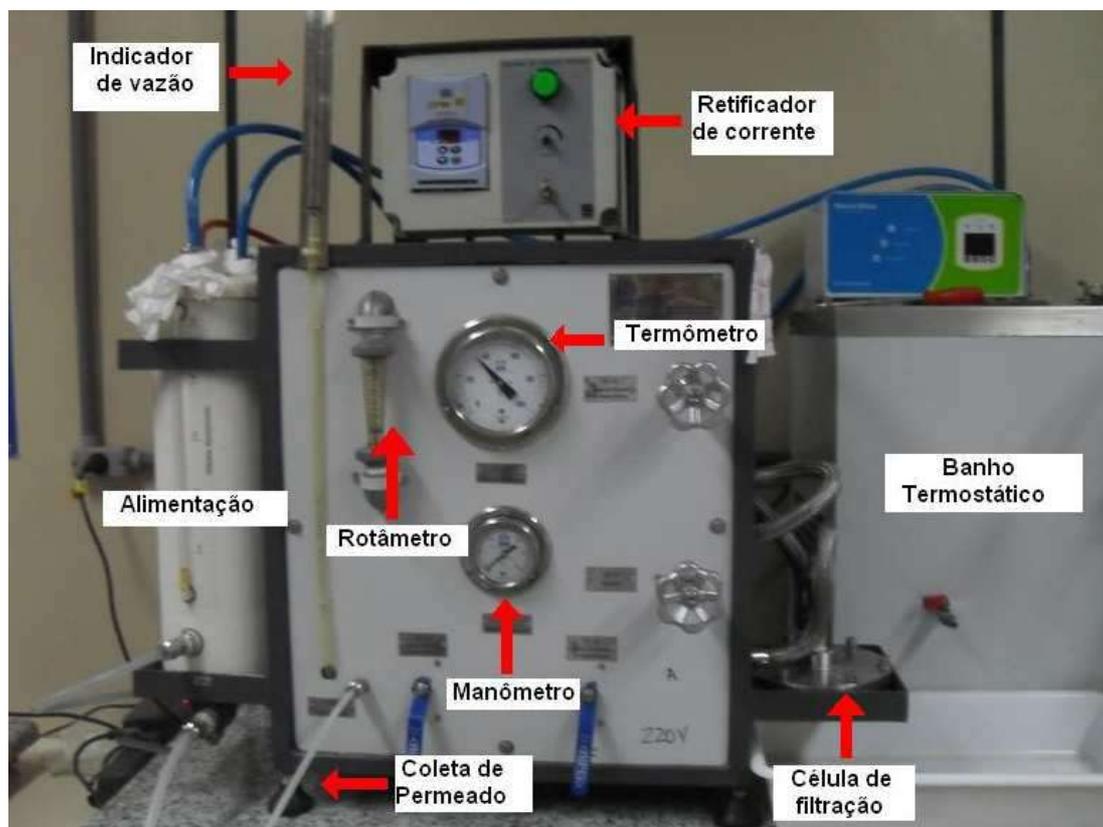
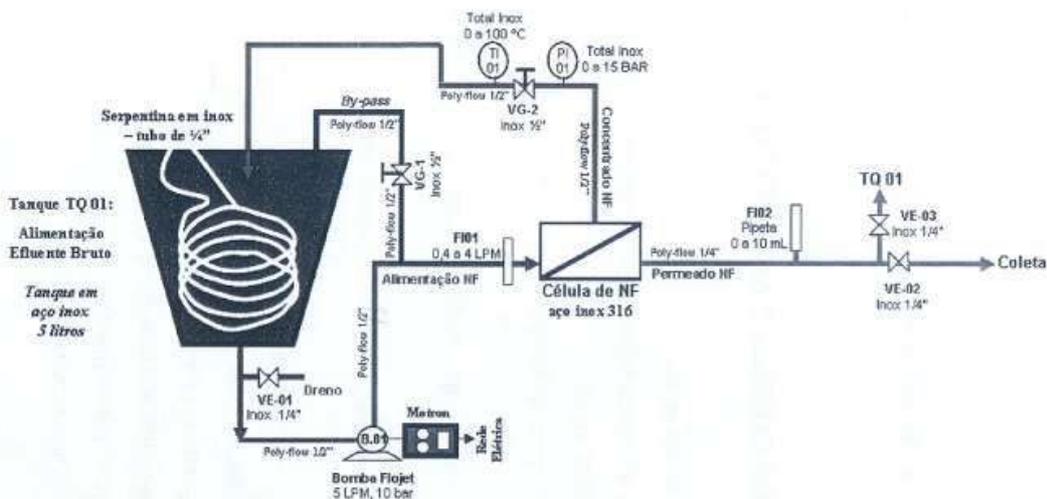


Figura IV.2: Módulo de filtração em bancada acoplado ao banho termostático

Antes de sua utilização, o módulo de filtração foi lavado com 2 litros de ácido sulfúrico diluído (3 mol/L), utilizando-se pressão baixa, com intuito de retirar todo o resíduo presente no interior do mesmo. Recolheu-se o ácido e lavou-se o sistema com água destilada em abundância.

A Figura IV.3 representa o fluxograma de processo do sistema de nanofiltração utilizado, segundo o fabricante.

Fluxograma do Sistema de Nanofiltração



Obs.: Este fluxograma não tem escala por tratar-se de fluxograma de processo.

Válvula esfera	FI Rotímetros
Bomba Permon	PI Manômetros
	Válvulas globos, para controle de vazão e ajuste de pressão

Fluxograma de Processo no. FP123042008	Este fluxograma não poderá ser reproduzido total ou parcialmente sem prévia autorização da PAM
Eng. Responsável: Roberto Bentes	
Data: 23/04/2008	PAM Membranas Seletivas Ltda
Revisão: 2.0	Rua Hélio de Almeida, s/n, Prédio da Incubadora de Empresas
Escala: sem escala	COPPE/UFRJ - Ilha do Fundão - Tel. 021 2590-3428 (R. 205)
Cliente: Escola de Química / UFRJ	
Sistema de Nanofiltração	

Figura IV.3: Fluxograma de processo do sistema de nanofiltração utilizado. FONTE: PAM Membranas Seletivas, 2008

O efluente é alimentado ao tanque TQ 01 e bombeado pela B 01 para a célula de NF. O permeado obtido pode ter 3 diferentes destinos: medição de fluxo através da pipeta FI 02, recirculação para o tanque TQ 01 ou coleta. O concentrado da célula de NF é recirculado ao tanque TQ 01. Na linha onde o concentrado retorna ao tanque TQ 01 estão presentes os instrumentos de indicação de pressão (PI 01) e de temperatura (TI 01). Suas leituras podem ser realizadas no painel frontal do equipamento. Nesta mesma linha está presente a válvula VG-2, para controle de vazão e ajuste de pressão. As demais válvulas presentes no painel frontal do equipamento são: VG-1 (*by-pass* da alimentação à célula de NF ao tanque TQ 01), VE-02 (coleta de permeado) e VE-03 (retorno de permeado ao tanque TQ 01).

IV.3.1 Determinação das permeabilidades das membranas

Para caracterizar as membranas, foi medida a permeabilidade inicial das mesmas, através da seguinte metodologia: deixou-se água destilada e microfiltrada (em sistema Millipore) circular no sistema por 2 horas à pressão de 7 bar, para que houvesse adensamento da estrutura porosa das membranas (compactação das membranas). Em seguida, variou-se as pressões de 1 em 1 bar, e mediu-se o fluxo em cada pressão, utilizando vazão constante de aproximadamente 120 L/h. Com os valores de fluxo e pressão, ajustou-se uma reta, onde o coeficiente angular era a permeabilidade hidráulica. A membrana que apresentou maior valor de permeabilidade hidráulica foi escolhida para continuação dos ensaios.

Para medir o fluxo de permeado utilizou-se um cronômetro e a pipeta volumétrica do sistema de nanofiltração. No tempo escolhido para a medida fechou-se a válvula de coleta de permeado, permitindo assim a passagem de permeado pela pipeta. Mediu-se o

tempo necessário para que o líquido preenchesse certo volume da pipeta. Utilizou-se a Equação 02 para calcular o fluxo de permeado.

$$\text{Fluxo} = \frac{\text{Volume(L)}}{\text{tempo(horas)} \times \text{área(m}^2\text{)}} \quad (02)$$

IV.3.2 Determinação de “fouling”

A determinação do *fouling* foi realizada apenas na membrana escolhida após o teste de permeabilidade hidráulica.

Para avaliar o grau de adsorção dos contaminantes presentes no líquido bruto e conseqüentemente o *fouling* causado por ele, a membrana escolhida teve sua permeabilidade medida após ficar mergulhada no líquido com agitação por 24 horas. Comparou-se a permeabilidade inicial e após o contato com o líquido bruto.

Para avaliar o *fouling* completo, isto é, a adsorção, o bloqueio de poros, o acúmulo de material sobre a membrana, colocou-se o sistema em operação com líquido tratado por coagulação/floculação/sedimentação e mediu-se a permeabilidade da membrana escolhida após a filtração.

IV.3.3 Etapa de filtração

A membrana que apresentou maiores permeabilidades foi utilizada para tratar o lixiviado oriundo do processo de coagulação/floculação/sedimentação. O sistema foi rinsado previamente com água deionizada para limpeza. A membrana foi compactada com água deionizada por 2 horas, à pressão de 7 bar. Foram filtrados 2 litros de lixiviado pré-tratado, nas pressões de 3, 5, 6 e 7 bar, sendo que, para cada filtração realizada utilizou-se uma membrana diferente. Em todos os ensaios manteve-se a vazão constante em aproximadamente 120 L/h. Monitorou-se o fluxo de permeado durante as filtrações. Para fins de comparação de evolução de fluxo de permeado, a membrana NP030, a princípio descartada no ensaio de permeabilidade, foi utilizada para filtrar o lixiviado pré-coagulado na pressão de 8 bar.

IV. 4 Ensaios de ecotoxicidade

Foram realizados bioensaios de ecotoxicidade para avaliar a ecotoxicidade aguda do lixiviado bruto e tratado, seguindo a metodologia descrita em ABNT (2004), implementada pelo Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LabPol) em 2001, com adaptações.

Os ensaios consistiram na exposição de peixes *Danio rerio* a diferentes diluições do lixiviado, em sistema estático, por um período de 48 horas. Além disso, para cada ensaio, utilizou-se um controle somente com água. Para fins de controle, monitoraram-se os valores de pH, oxigênio dissolvido e condutividade no início, após 24h e ao fim do ensaio. A resposta observada em cada ensaio foi a letalidade dos organismos. De posse do valor deste parâmetro, utilizou-se software específico e calculou-se a CL50(%) após

48h, segundo o método de Trimmed-Sperman-Karber (HAMILTON *et al.*, 1977). A ecotoxicidade de cada lixiviado foi avaliada de acordo com o valor da CL50(%). O detalhamento dos ensaios de ecotoxicidade estão no Anexo 1.

IV.4.1 Organismo padronizado: *Danio rerio*

Os peixes de água doce submetidos ao teste, mais conhecidos como paulistinhas ou peixes zebra, tinham um comprimento de 2,5 a 3,5cm e foram adquiridos em piscicultura dotada de capacidade técnica para fornecê-los e aclimatados em laboratório. A Figura IV.4 mostra o organismo utilizado no ensaio de ecotoxicidade.



Figura IV.4: Organismo teste *Danio rerio*.

Foram realizados testes com diferentes concentrações da amostra, através de diluição com água reconstituída (água mole) a um volume final de 2000mL em bécheres de volume maior que este. Além disso, utilizou-se um bécher contendo água reconstituída e os organismos, como controle. Em cada bécher foram adicionados 10 peixes e os

efeitos foram observados por um período de 24 a 48 horas, em regime estático. A ecotoxicidade foi medida em termos de efeitos sobre a letalidade CL50 (%).

IV.4.2 Tratamento de dados

Para obter o valor da CL50 (%) e avaliar a ecotoxicidade aguda, os resultados obtidos foram submetidos a testes estatísticos empregando-se o método de ajuste Sperman-Karber, com um intervalo de 95% de confiança (HAMILTON *et al.*, 1977).

Capítulo V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Caracterização da amostra

Os valores médios obtidos na caracterização das amostras de lixiviado encontram-se na Tabela V.1. Ressalta-se que ambas as amostragens apresentaram características bem semelhantes.

Tabela V.1: Caracterização das amostras de lixiviado do Aterro de Gramacho estudadas

Parâmetro	Valores
pH	8,4
Cloreto (mg/L)	3862
COT (mg/L)	671
DQO (mg/L)	2437
N-NH ₃ (mg/L)	2595
ST (mg/L)	8385
SST (mg/L)	250
Abs 254 nm	14,67

As amostras apresentam elevada concentração de matéria orgânica, e, por serem originárias de um aterro antigo (com mais de 30 anos de operação) apresentam características muito recalcitrantes, ou seja, de difícil remoção. Os altos teores de amônia determinam a característica tóxica do lixiviado. Portanto, é recomendado que este tipo de lixiviado passe por tratamentos capazes de reduzir a concentração das substâncias recalcitrantes para que, então, este possua características menos poluentes e danosas ao meio ambiente. Outro parâmetro que corrobora o fato do lixiviado ser bastante

recalcitrante é o valor da absorvância a 254 nm, que é um indicativo da presença de substâncias aromáticas, que absorvem na região do ultravioleta.

V.2 Processo de Coagulação/Floculação/Sedimentação

O principal objetivo do processo de coagulação/floculação/sedimentação é a remoção de parte do material orgânico recalcitrante e de parte do material particulado. Estes materiais contribuem para a ocorrência de *fouling* nas membranas.

A Figura V.1 mostra o lixiviado bruto no início do processo de coagulação/floculação, e a Figura V.2 mostra o lixiviado após o tratamento por coagulação/floculação/sedimentação.



Figura V.1: Lixiviado durante o tratamento por coagulação/floculação



Figura V.2: Lixiviado após o tratamento por coagulação/floculação/sedimentação.

O clarificado obtido do processo de coagulação/floculação/sedimentação foi caracterizado e apresentou as concentrações e remoções mostradas na Tabela V.2.

Tabela V.2: Caracterização da amostra de lixiviado após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e eficiências de remoção

Parâmetro	Valores	Remoções (%)
pH	4,5	-
Cloreto (mg/L)	3892	-1
COT (mg/L)	383	43
DQO (mg/L)	1300	47
N-NH ₃ (mg/L)	2319	11
ST (mg/L)	8550	-2
SST (mg/L)	83	67
Abs 254 nm	5,36	64

Condições experimentais: Concentração de coagulante (FeCl₃): 1300 mg/L, pH: 4

Os resultados estão próximos aos obtidos no trabalho de Cheibub (2009), onde a remoção de DQO e a diminuição da absorvância em 254 nm (nas mesmas concentrações de coagulante e pH) foram de 53% e 56%, respectivamente.

A Figura V.3 mostra a redução de cor no lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação, representada pela remoção de material orgânico recalcitrante e material particulado.



Figura V.3: Remoção de cor no lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação em relação ao lixiviado bruto

V.3 Nanofiltração

V.3.1 Determinação das permeabilidades das membranas

O valor de permeabilidade de membranas é considerado uma referência para medidas de polarização por concentração, *fouling* e para avaliar a evolução dos processos de limpeza. Os resultados dos testes de permeabilidade encontram-se nos gráficos das Figuras V.4 e V.5.

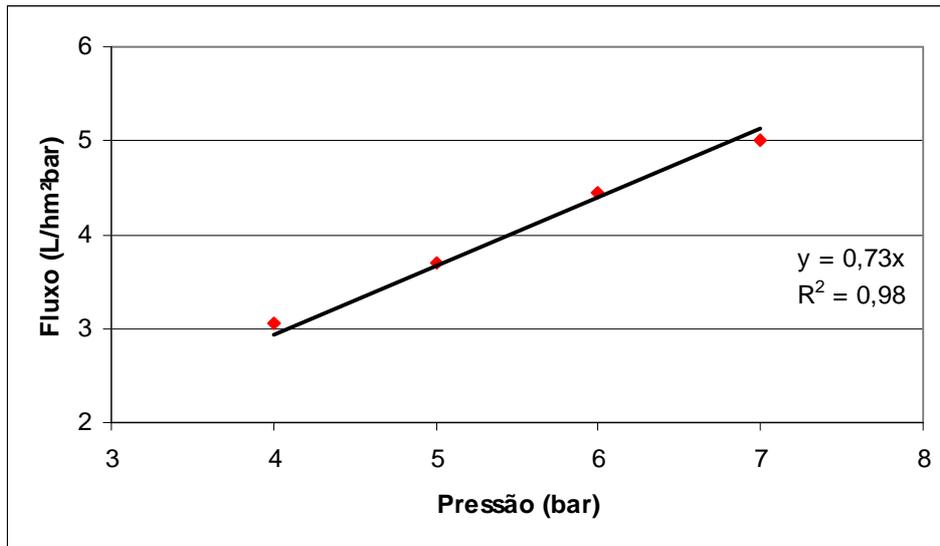


Figura V.4: Teste de permeabilidade da membrana NP030 em água microfiltrada

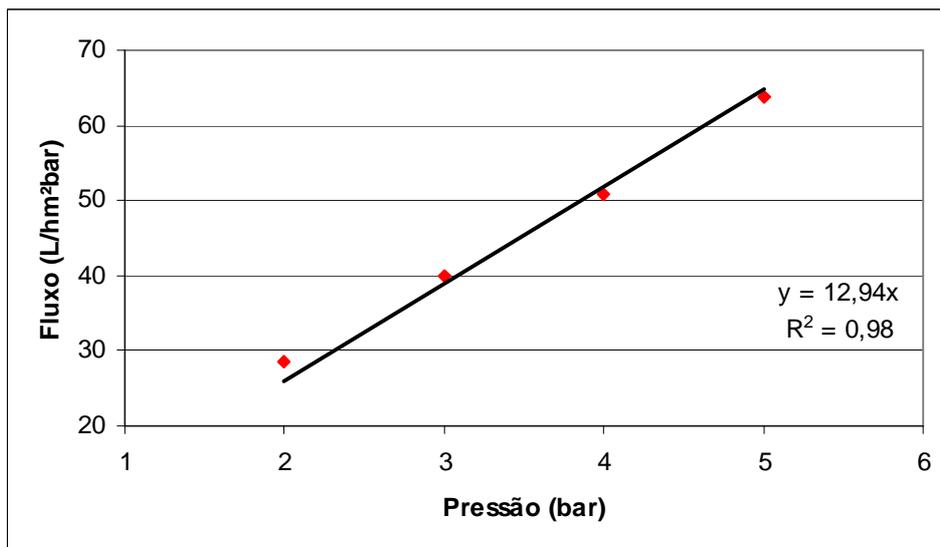


Figura V.5: Teste de permeabilidade da membrana NP010 em água microfiltrada

De acordo com o fabricante, a membrana NP030 apresenta poros menores que a membrana NP010. Sendo assim, os valores obtidos de permeabilidade inicial em água microfiltrada, 0,73 e 12,94 L/hm²bar para as membranas NP030 e NP010, respectivamente, estão coerentes, pois quanto menor é o tamanho dos poros mais difícil é a passagem de solvente.

O valor de permeabilidade apresentado pela membrana NP030 (0,73 L/hm²bar) foi muito baixo, e por isso esta membrana não foi utilizada na filtração do efluente para avaliação do seu comportamento em diferentes pressões. Ela foi utilizada somente a pressão de 8 bar (pressão máxima escolhida para filtração, que não ultrapasse o limite do sistema, 10 bar), para fins de comparação com os resultados obtidos com a outra membrana, NP010.

V.3.2 Determinação de “fouling”

As Figuras V.6 e V.7 mostram, respectivamente, os resultados dos testes realizados para determinação da permeabilidade após a adsorção dos poluentes na membrana (*fouling* por adsorção) e após a operação do sistema, a 6 bar, com o lixiviado pré-tratado (*fouling* total).

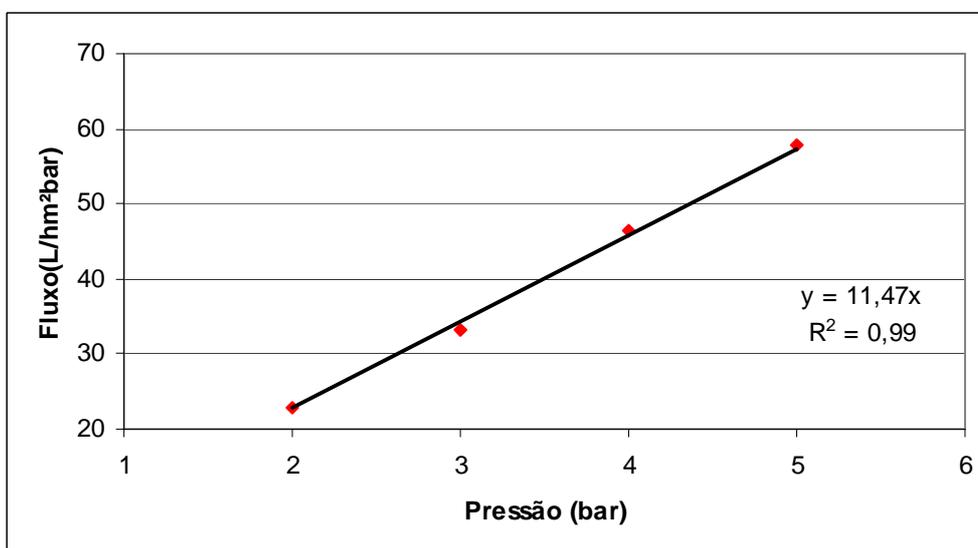


Figura V.6: Teste de permeabilidade da membrana NP010 em água microfiltrada, após imersão no lixiviado bruto

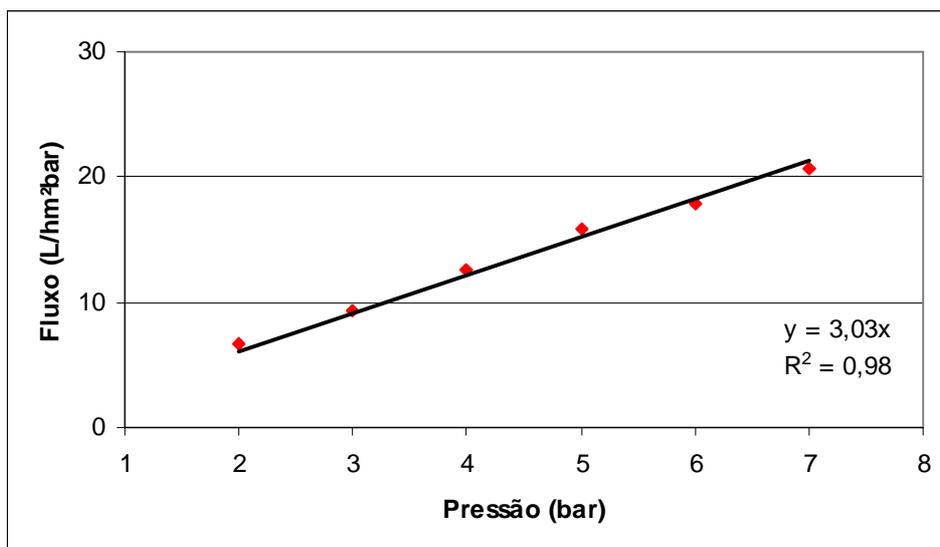


Figura V.7: Teste de permeabilidade da membrana NP010 em água microfiltrada, após operação do sistema com lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação

Para facilitar a comparação, as medidas de permeabilidade realizadas estão na Tabela V.3.

Tabela V.3: Resultados dos testes de permeabilidade

Teste de permeabilidade	Permeabilidade hidráulica (L/hm²bar)	
	NP030	NP010
Inicial em água	0,7	12,9
Em água, após imersão no lixiviado bruto	-	11,5
Em água, após operação do sistema com lixiviado pré-tratado	-	3,0

A queda no valor de permeabilidade da membrana NP010 de 12,9 L/hm²bar para 11,5 L/hm²bar após imersão no lixiviado (aproximadamente 11%) indica que houve *fouling* por adsorção de moléculas do lixiviado na membrana. Utilizando-se lixiviado pré-tratado

por coagulação/floculação/sedimentação na operação do sistema a 6 bar, a permeabilidade hidráulica da membrana NP010 foi de 3,0 L/hm²bar (queda de aproximadamente 76% em relação à permeabilidade inicial), o que indica que durante o processo de nanofiltração no efluente houve um significativo processo de *fouling* devido à provavelmente bloqueio de poros e acúmulo de material sobre a membrana. No trabalho de Chaudari e Murthy (2010) a permeabilidade inicial em água destilada na membrana de nanofiltração utilizada (NF-300, retenção nominal de 300 g/mol) foi de 13,1 L/hm²bar, e, após realizar filtrações em lixiviados de diferentes concentrações, e, a diferentes vazões, todos os experimentos resultaram em queda (aproximadamente 50%) na permeabilidade das membranas.

Sendo assim, faz-se necessário a utilização de técnicas de retrolavagem (desde que o módulo de filtração utilizado a permita) e limpezas químicas para restauração do fluxo de permeado na membrana. Zhu *et al* (1998) concluíram que a maioria dos agentes de limpeza usados nas membranas aumentam o fluxo de permeado após ter ocorrido o *fouling* e, alguns deles, restauram o fluxo para aproximadamente 95% do original.

V.4 Processo combinado (coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração)

V.4.1 Resultados de fluxos de permeados da nanofiltração

A membrana mais permeável (NP010) foi utilizada para filtrar o lixiviado oriundo do processo de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes pressões. A membrana menos permeável (NP030) foi utilizada para filtrar o mesmo lixiviado numa única pressão, apenas para efeitos comparativos. A evolução dos fluxos de permeados durante os ensaios está apresentada nas Figuras V.8 a V.12:

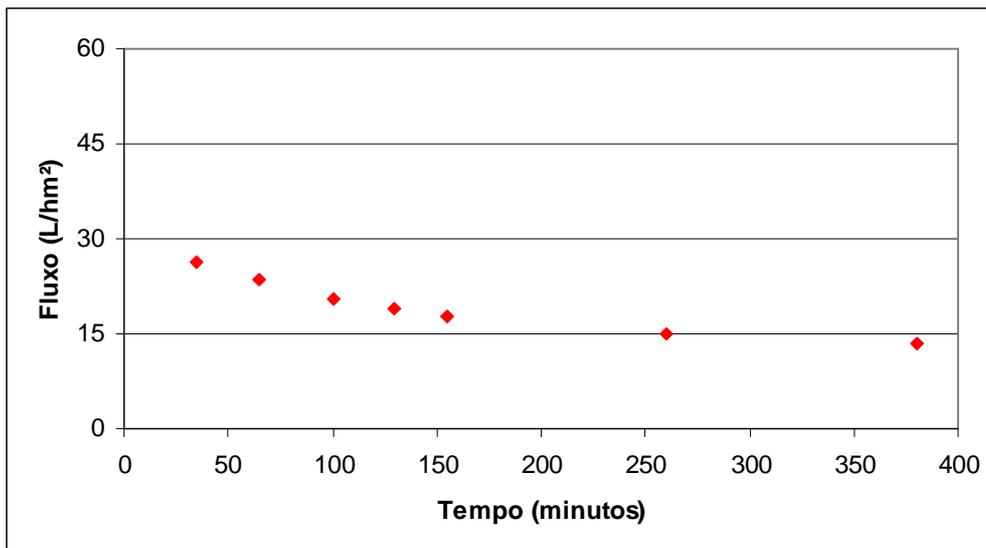


Figura V.8: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP010, à pressão de 3 bar

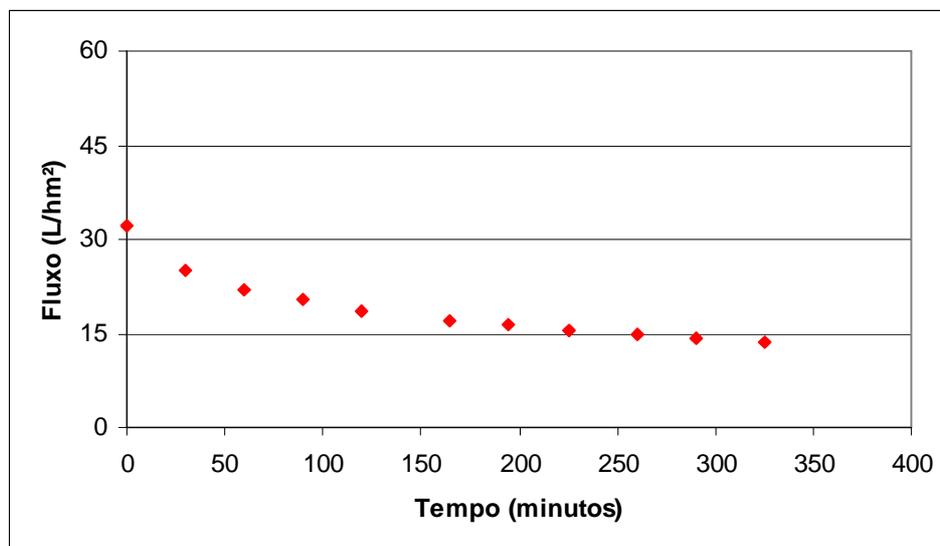


Figura V.9: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP010, à pressão de 5 bar

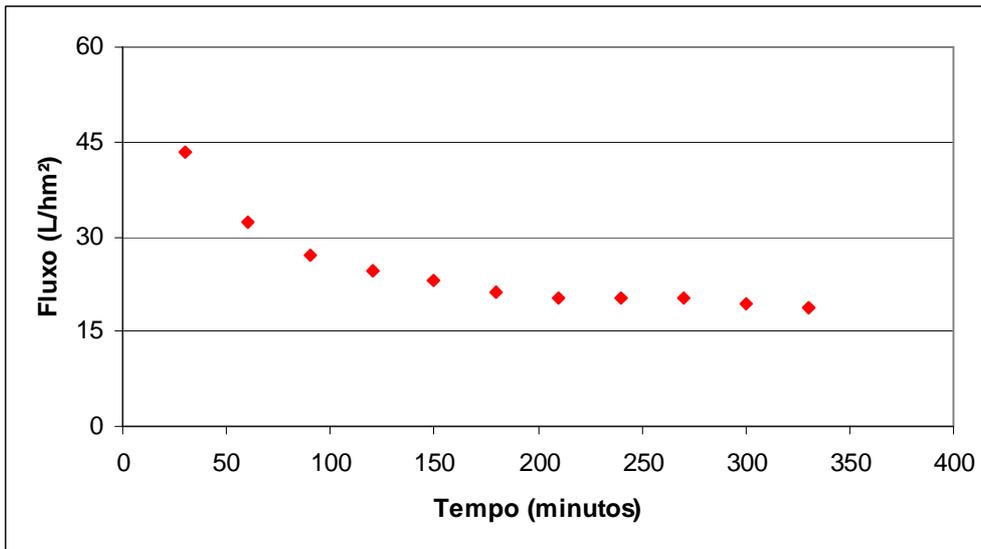


Figura V.10: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP010, à pressão de 6 bar

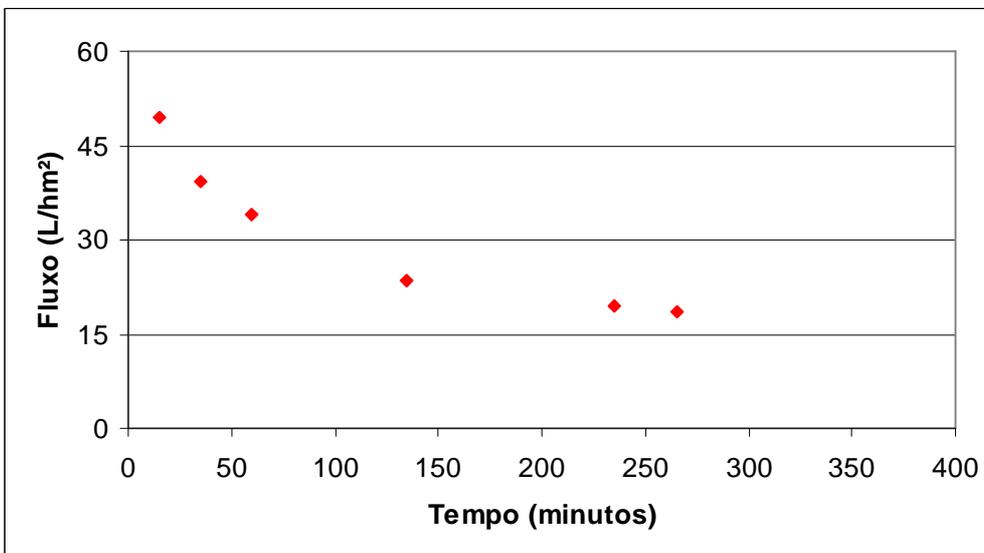


Figura V.11: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP010, à pressão de 7 bar

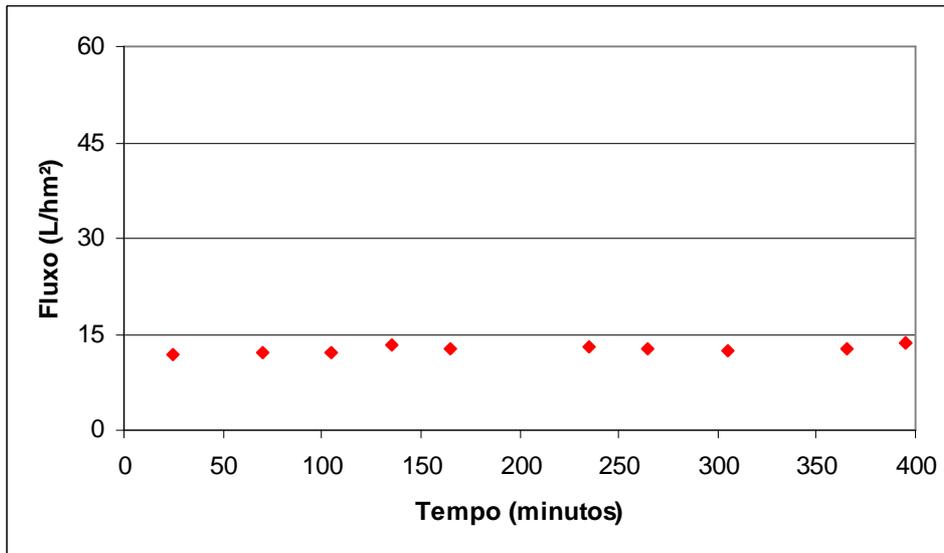


Figura V.12: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação no ensaio de nanofiltração utilizando a membrana NP030, à pressão de 8 bar

A Figura V.13 apresenta um comparativo de todos os resultados de fluxos obtidos.

Os valores encontram-se no Anexo 2.

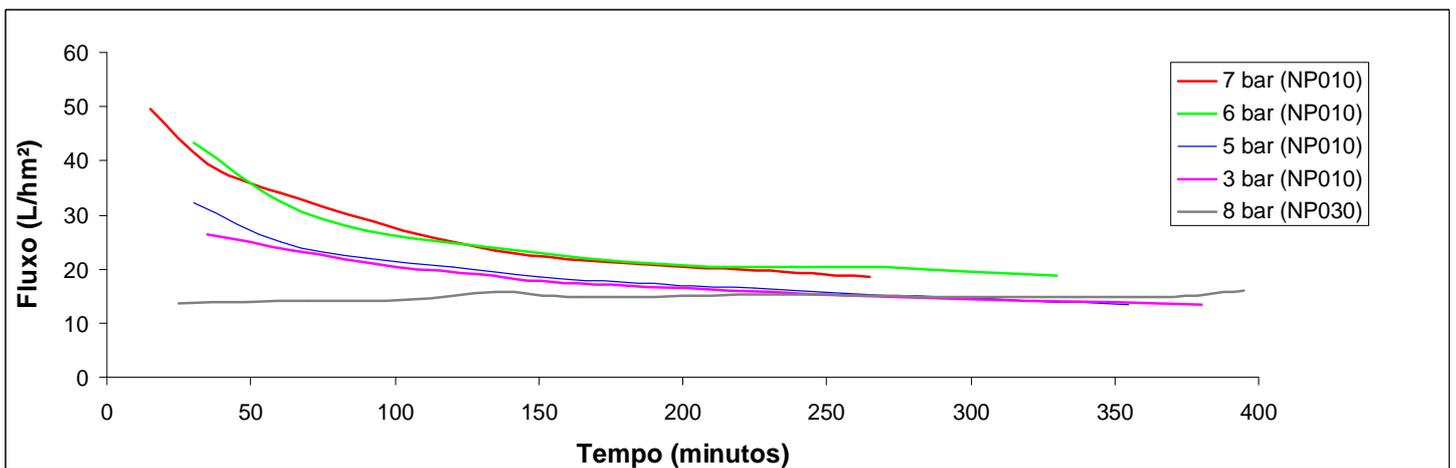


Figura V.13: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação nos ensaios de nanofiltração realizados

Na nanofiltração, utilizando-se a membrana NP010, nas pressões de 6 e 7 bar pode-se notar um fluxo de permeado bem mais elevado no início da filtração. A queda do fluxo permeado ocorre devido aos fenômenos de *fouling* nos poros da membrana. O *fouling* ocorre por um ou mais dos seguintes mecanismos: adsorção e acúmulo de soluto na superfície da membrana, mudanças graduais e irreversíveis na camada polarizada e deposição de partículas na membrana. O *fouling* pode ser causado por substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas, partículas coloidais e partículas suspensas. A adsorção ocorre devido à natureza das interações entre compostos orgânicos e o material da membrana (TREBOUET *et al.*, 2001).

A Figura V.14 apresenta a membrana após a filtração, com material depositado na mesma.

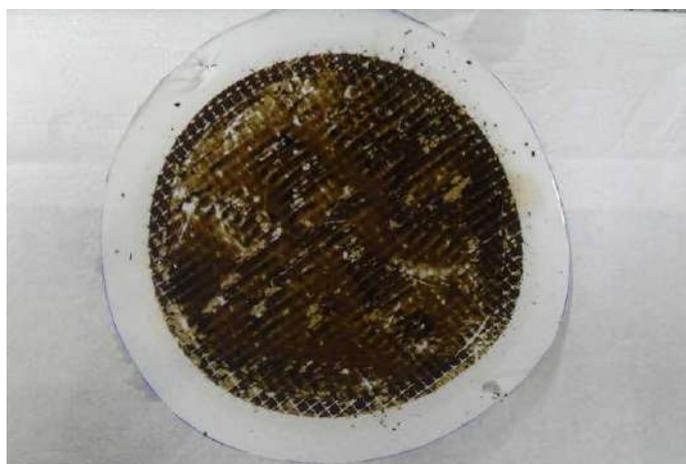


Figura V.14: Acúmulo de solutos na superfície da membrana NP010 após filtração

A Figura V.15 apresenta a mesma membrana da Figura V.14, porém após lavagem com água, mostrando o *fouling* ocorrido por adsorção de soluto na membrana.



Figura V.15: Adsorção de solutos na membrana NP010 após filtração

O fenômeno de *fouling* não ocorreu na membrana de poros mais fechados (NP030), ou não foi evidenciado pelos pontos de fluxo e tempo captados, pois observa-se fluxo praticamente constante ao longo de toda a filtração.

O fenômeno de *fouling* para estas mesmas membranas foi explicado no trabalho de Ince *et al* (2010). A retenção nominal (*cut off*) da membrana NP010 é maior, já que seus poros são maiores que os da membrana NP030. Assim, a membrana NP010 se contamina mais facilmente que a membrana NP030, devido à fácil adsorção de moléculas de massa molar elevada nos poros da membrana, como os ácidos fúlvicos e húmicos presentes no efluente utilizado. Também, de acordo com Jücker *et al.* (1994) *apud* Ince *et al.*, 2010, substâncias húmicas possuem alta afinidade de adsorção na poliéstersulfona (o material das membranas usadas) o que também influenciou no *fouling* da membrana.

Após estabelecido fluxo constante na filtração pode-se notar que pressões mais elevadas (7 ou 6 bar) mantêm fluxos maiores (cerca de 20 L/hm²) do que a filtração a pressões menores, (5 ou 3 bar, onde o fluxo estabelece-se por volta de 15 L/hm²).

Em geral, quando opera-se os processos com membranas com pressões iniciais elevadas, o fluxo estabilizado apresenta-se menor do que quando a pressão inicial não é tão elevada (HABERT, *et al.*, 2006). Diante disso, pode-se inferir que as pressões de 6 e 7 bar não foram muito elevadas para as características da membrana NP010. Segundo o fabricante, essas membranas suportam pressões de até 40 bar.

A membrana NP030 apresentou fluxo baixo durante toda a filtração a 8 bar, comprovando o fato de que seus poros são menores.

Resultados semelhantes aos resultados de fluxos de permeados foram encontrados por Ince *et al.* (2010), onde o fluxo na filtração utilizando-se a membrana NP030, a 20 bar, manteve-se praticamente constante (em torno de 35L/hm²) enquanto que a filtração à mesma pressão utilizando-se a membrana NP010 teve fluxo decrescente (iniciou a aproximadamente 125 L/hm² e estabeleceu-se em cerca de 110 L/hm²). O módulo de filtração, as características do lixiviado e a pressão de filtração foram diferentes dos aqui utilizados, assim, os valores de fluxo obtidos foram maiores do que neste trabalho. O resultado da membrana NP030 obtido por Ince *et al.* (2010) está de acordo com o aqui obtido (fluxo de 15L/hm² e pressão de 8 bar), considerando que o fluxo é proporcional à pressão aplicada.

V.4.2 Qualidade do permeado

V.4.2.1 Acompanhamento de COT do permeado durante a operação

A Figura V.16 ilustra o acompanhamento das análises de COT com o tempo de permeação nas diferentes pressões (membrana NP010). Os valores estão no Anexo 3.

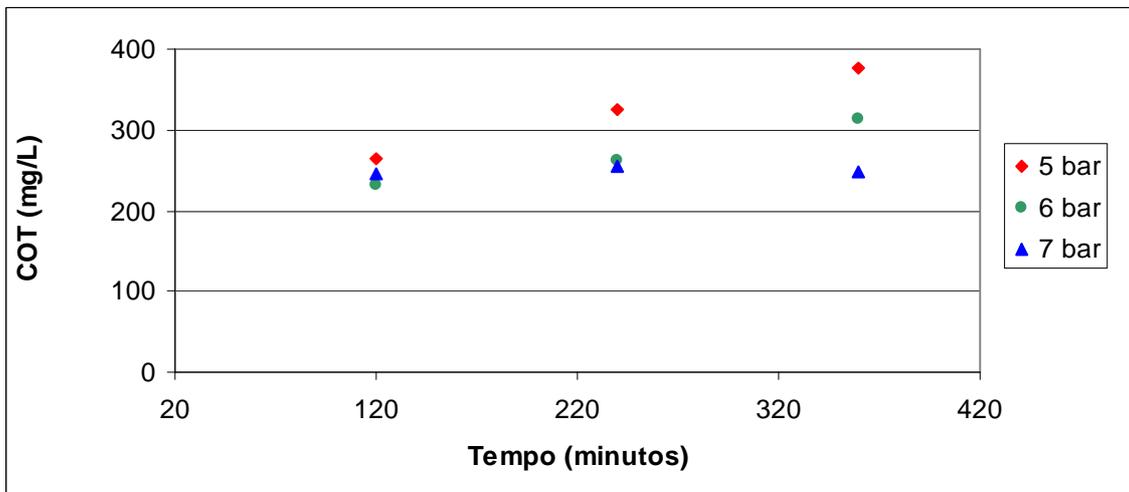


Figura V.16: Resultados de COT do permeado em função do tempo de operação, para os ensaios com a membrana NP010 a pressões de 5, 6 e 7 bar

Pode-se observar no tempo de 120 minutos que os permeados possuem praticamente o mesmo valor de COT (em torno de 250 mg/L). Com o tempo os permeados nas 3 pressões passam a ter valores de COT diferentes, sendo que, quanto maior o tempo de operação, mais diferentes entre si são estes valores de COT. Para as pressões de 5 e 6 bar observou-se uma tendência de aumento do COT com o tempo. Provavelmente, pode ter ocorrido algum tipo de dano às membranas utilizadas em 5 e 6 bar, ou o sistema ainda não conseguiu formar uma camada seletiva sobre a membrana (torta) conforme descrito por Ince *et al* (2010). Essa camada faz com que o permeado gerado tenha melhor qualidade. Os permeados obtidos na pressão de 7 bar mantiveram praticamente constantes os valores de COT, tendo um ligeiro decréscimo no fim, confirmando a hipótese descrita acima.

Observa-se que, quanto maior a pressão utilizada melhor é a qualidade do permeado, em termos de COT. Ou seja, a membrana utilizada para filtração em pressão igual a 7 bar, em fluxo estabelecido, retém maiores quantidades de matéria orgânica do

efluente do que a filtração a pressão igual a 6 ou 5 bar. A camada seletiva, descrita por Trebouet *et al.* (2001), quando se filtra lixiviado de aterros, é formada por ácidos fúlvicos, húmicos e sais, que dificultam a passagem de moléculas pelos poros. O trabalho de Chaudari e Murthy (2010) obteve resultados semelhantes. A nanofiltração foi realizada a diferentes pressões, entre 4 e 20 atm, para tratar lixiviados oriundos do aterro de Gujarat, na Índia. Os permeados obtidos foram analisados de acordo com parâmetros como DQO e N-NH₃. Observou-se que as filtrações realizadas a pressões mais elevadas geraram permeados de melhor qualidade. A razão dada para a baixa retenção de solutos nas filtrações a pressões mais baixas foi o alto fluxo difusivo dos solutos através da membrana, e fluxo convectivo baixo. O fluxo difusivo é causado pelo gradiente de concentração do soluto na membrana, enquanto que o fluxo convectivo é causado pela diferença de pressão nos dois lados da membrana. Os resultados aqui obtidos podem ser explicados da mesma forma.

V.4.2.2 Resultados globais para os permeados obtidos

Os resultados obtidos nas análises realizadas no volume total de permeado gerado estão ilustradas na Tabela V.4.

Tabela V.4: Valores de parâmetros obtidos após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração

	Pressão e membrana utilizadas			
	5 bar, NP010	6 bar, NP010	7 bar, NP010	8 bar, NP030
Absorvância em 254 nm	3,75	3,25	3,18	2,62
COT (mg/L)	239	214	236	201
DQO (mg/L)	460	433	443	457

Os resultados de DQO e de COT estão coerentes entre si, para a membrana NP010. Os resultados de absorvância a 254 nm apresentam tendência de decrescer com um aumento da pressão aplicada, e com o decréscimo do tamanho do poro da membrana utilizada.

V.4.2.3 Avaliação do tratamento combinado

As Tabelas V.5 e V.6 ilustram e comparam a caracterização do lixiviado bruto e clarificado com os resultados obtidos nas nanofiltrações realizadas.

Tabela V.5: Valores de parâmetros obtidos nos experimentos

	Absorvância em 254 nm	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	N-NH₃ (mg/L)
Lixiviado Bruto	14,67	671	2437	2595
Lixiviado Clarificado	5,36	383	1300	2319
Permeado, 5 bar, NP010	3,75	239	460	824
Permeado, 6 bar, NP010	3,25	214	433	818
Permeado, 7 bar, NP010	3,18	236	443	799
Permeado, 8 bar, NP030	2,62	201	457	782

Um dos poluentes presentes no lixiviado, a amônia, foi o parâmetro removido com maior eficiência pela nanofiltração em relação ao lixiviado tratado apenas por

coagulação/floculação/sedimentação. Provavelmente a circulação do lixiviado no sistema de nanofiltração facilitou a saída deste poluente na forma gasosa, ou mesmo houve alguma interação com as substâncias retidas sobre a membrana. A quantidade de amônia, assim como dos demais parâmetros, apresentou tendência de decréscimo com aumento da pressão aplicada. Os resultados do trabalho de Ince *et al.* (2010) estão de acordo com os aqui obtidos. Nele, a remoção de amônia obtida pela membrana NP010, analisada em qualquer instante da filtração, é menor que a obtida na membrana NP030. O trabalho de Chaudari e Murthy (2010) estudou também a remoção da amônia, onde, a rejeição pela membrana de nanofiltração utilizada foi maior com o uso de pressão maior, assim como observado neste trabalho.

Tabela V.6: Valores de parâmetros obtidos nos experimentos, em termos percentuais

	Absorvância em 254 nm	COT	DQO	N-NH₃
Lixiviado Bruto	100%	100%	100%	100%
Lixiviado Clarificado	37%	57%	53%	89%
Permeado, 5 bar, NP010	26%	36%	19%	32%
Permeado, 6 bar, NP010	22%	32%	18%	32%
Permeado, 7 bar, NP010	22%	35%	18%	31%
Permeado, 8 bar, NP030	18%	30%	19%	30%

As Tabelas V.7 e V.8 a seguir mostram as reduções obtidas pela nanofiltração nos parâmetros analisados em relação ao lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação e ao lixiviado bruto, respectivamente.

Tabela V.7: Remoções obtidas após tratamento por nanofiltração em relação ao lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação

Pressão e membrana utilizadas				
	5 bar, NP010	6 bar, NP010	7 bar, NP010	8 bar, NP030
Absorvância em 254 nm	30%	40%	41%	51%
COT	38%	44%	38%	48%
DQO	65%	67%	66%	65%

Tabela V.8: Remoções obtidas após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração em relação ao lixiviado bruto

Pressão e membrana utilizadas				
	5 bar, NP010	6 bar, NP010	7 bar, NP010	8 bar, NP030
Absorvância em 254 nm	74%	78%	78%	82%
COT	64%	68%	65%	70%
DQO	80%	82%	81%	81%

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a remoção de matéria orgânica é elevada. Os compostos que conferem cor também são efetivamente removidos, como pode ser visto na Figura V.17.



Figura V.17: Aspecto visual do lixiviado bruto, após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração

V. 5 Ecotoxicidade

A Tabela V.9 mostra os resultados do ensaio de ecotoxicidade para o efluente bruto e tratado através de coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração. Os detalhes deste cálculo se encontram no Anexo 4.

Tabela V.9: Resultados do ensaio de ecotoxicidade para o lixiviado de Gramacho

Lixiviado	CL50 (%) – 48h
Bruto	2,13
Tratado	32,94

Os dados da Tabela V.9 confirmam a elevada ecotoxicidade do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho. Esta se deve provavelmente ao alto teor de NH_3^+ , capaz de causar letalidade aos organismos mesmo em baixas concentrações. Vale ressaltar que as concentrações letais de amônia livre nos corpos hídricos variam de 2,5 a 25mg/L (EDEN, 2001).

Para o tratado, o valor da CENO(%) foi de 11,11 e de UT de 9,0 não sendo portanto, apto ao descarte. A respeito do lixiviado tratado, é evidente que o tratamento realizado neste trabalho foi bastante eficiente, visto que apresentou um aumento para a CL50 (%), indicando menor ecotoxicidade. Porém, há a necessidade de um processo adicional (precipitação como estruvita, arraste com ar) para reduzir o teor de amônia, a fim de enquadramento ao descarte (MOURA, 2008; SILVA, 2009).

Silva (2009) obteve para o lixiviado bruto de Gramacho, após 48h de ensaio, o valor para a CL50 (%) de 2,21, similar ao resultado para o lixiviado testado em 2010.

Moura (2008) ao remover apenas a amônia do lixiviado através de arraste com ar, obteve o valor de 39,40% para a CL50 (%) em 48 h de ensaio, ligeiramente mais elevado que o do presente trabalho, indicando diminuição da ecotoxicidade devido à maior remoção de amônia.

Silva (2002) obteve valores de CL50 (%) de 9,25 – 15,87 (48 h de ensaio) ao tratar o lixiviado através de coagulação/floculação/sedimentação e POA (ozonização), com doses que variaram de 0,1g O₃/L a 3,0g O₃/L. Este resultado mostrou que baixas doses de ozônio não removeram significativamente a matéria orgânica, fator que provavelmente contribuiu para a ecotoxicidade do efluente final.

Comparando os valores encontrados para a ecotoxicidade neste trabalho (coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração) e os valores para os tratamentos citados, observa-se que o tratamento combinado proposto foi bastante eficiente, em termos da diminuição da ecotoxicidade do efluente final, apesar deste ainda não estar

apto ao descarte, necessitando portanto de um tratamento específico para remoção da amônia residual.

V. 6 Sugestão de tratamento combinado

O tratamento realizado neste trabalho não foi capaz de alcançar o limite de descarte permitido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro ($\text{N-NH}_3 < 5 \text{ mg/L}$), preconizado pela FEEMA (1986).

Sendo assim, sugere-se utilizar uma torre de arraste de NH_3 como pré-tratamento. O trabalho de Moura, realizado no Labtare em 2008, estudou a tecnologia de arraste com ar (*air stripping*) para remoção de amônia em lixiviados de aterros sanitários. Na temperatura de 60°C , vazão específica de ar de 120 L/h.L e período de operação de 7 horas obteve-se remoção de 97% de amônia. Este tratamento deve ser realizado antes do processo de coagulação/floculação, pois, na realização das mesmas o pH é alterado, e, conforme o estudo citado, a remoção de amônia por arraste é influenciada fortemente pela alcalinidade. Ao final, a amônia que ascende na torre deve ser recolhida. Uma torre de absorção em ácido sulfúrico concentrado poderia ser utilizada. Esta reação produz sulfato de amônio, que pode ser vendido para fábricas de fertilizantes.

Também não foi alcançado o limite de DQO permitido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro ($\text{DQO} < 200 \text{ mg/L}$, FEEMA,2007). Na etapa de coagulação/floculação poderia ser utilizado um polieletrólito, para auxiliar na formação dos flocos e assim remover maiores quantidades de DQO.

Na nanofiltração, o ajuste dos parâmetros utilizados em testes de bancada para escala piloto e a otimização dos mesmos deve produzir permeados de melhor qualidade.

A Figura V.18 mostra uma possível combinação de tratamentos para lixiviados de características semelhantes ao estudado neste trabalho.

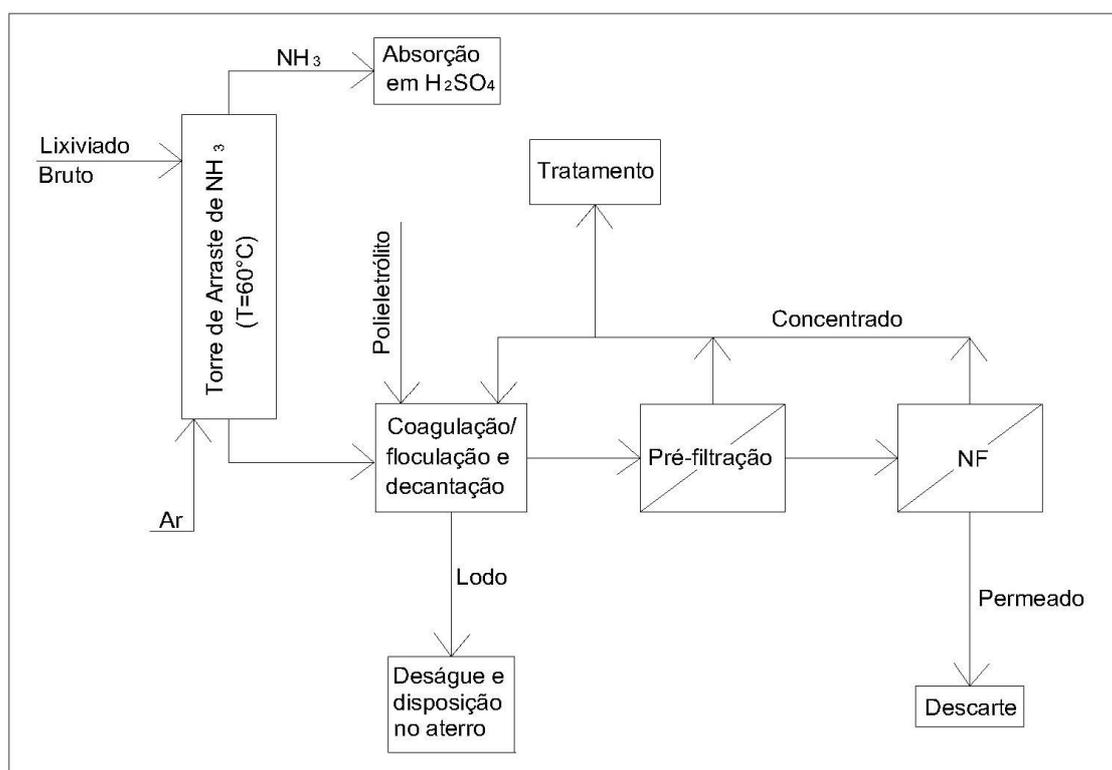


Figura V.18: Combinação de tratamentos sugerida para lixiviados com características recalcitrantes e com elevadas concentrações de amônia

É necessário que se utilize como pré-tratamento à nanofiltração um outro sistema de filtração para remoção de sólidos ainda presentes no clarificado. Para o cálculo do número de elementos do sistema de nanofiltração é necessário conhecer a vazão a ser tratada e o SDI (*Silt Density Index*, que representa o teor de sólidos presentes no sistema) do clarificado.

Deve ser realizada uma avaliação econômica para verificar se o uso de módulos de nanofiltração em sequência é mais vantajoso do que o uso de membranas de menor

tamanho de poros (osmose inversa) em um menor número de módulos, produzindo permeados de qualidade final semelhante.

Capítulo VI - CONCLUSÃO

O processo de coagulação/floculação/sedimentação realizado como etapa de tratamento primário do lixiviado obtido do Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho apresentou eficiência elevada, conseguindo diminuir cerca de 41% da absorvância em 254 nm, e remover 47% da DQO e 43% do COT.

A nanofiltração realizada em sequência à coagulação/floculação/sedimentação foi responsável por remoções adicionais nos parâmetros que provocam a recalcitrância do lixiviado do AMG. As remoções obtidas foram de aproximadamente 81% da DQO e 67% do COT. A diminuição da absorvância em 254 nm foi de 78%. As diferentes pressões utilizadas geraram permeados de qualidade final semelhantes, sendo que, maiores pressões elevaram ligeiramente a qualidade do permeado, e, a membrana de poros menores (NP030) também obteve permeado de qualidade um pouco melhor. Com relação ao fluxo de permeado, as pressões maiores, como 6 ou 7 bar, se mostraram mais eficientes, para a membrana NP010. Para a membrana NP030 o fluxo estabelecido na filtração a 8 bar foi cerca de 25% menor do que o fluxo estabelecido nas pressões de 7 ou 6 bar com a membrana NP010.

O processo combinado realizado foi capaz de remover significativamente a ecotoxicidade do lixiviado tratado, uma vez que apresentou como resposta ao bioensaio de ecotoxicidade o valor de 32,94% para a CL50. Porém, há a necessidade de um processo específico para aumentar a remoção de amônia, um dos principais responsáveis pela ecotoxicidade. Não somente a ecotoxicidade aguda do efluente estudado deve ser avaliada, mas também a crônica e seus efeitos sobre organismos.

Assim, de acordo com os resultados, este estudo demonstrou a efetividade do processo combinado de coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração como proposta de tratamento. Porém, os processos necessitam de estudo em escala maior, principalmente a etapa de membranas, que foi realizada em sistema de bancada que não permite uma otimização de sua operação. Com isso, espera-se que a eficiência de tratamento seja satisfatória para descarte do efluente exigida pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (DQO < 200mg/L) preconizada pela FEEMA (2007).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABLP – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA **Aterros sanitários – uma maneira ambientalmente adequada para o destino final de resíduos.** Limpeza Pública, v.62, p.16-32, 2006.

APHA, AWWA, WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st Ed., 2005.

BAKER, R.W. **“Membrane Technology and Applications”** John Wiley & Sons, Inglaterra, 2º ed., 538p. 2004.

CHAUDHARI, L. B.; Murthy, Z.V.P.. **“ Treatment of landfill leachates by nanofiltration”**, *Journal of Environmental Management*, Volume 91, Páginas 1209-1217, Maio de 2010.

CHEIBUB, A. F. **“Utilização de Coagulação/Floculação e Processo Oxidativo Avançado no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Estabilizado”** Projeto Final de Curso – Engenharia Química – Escola de Química – UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

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.

COMLURB – Companhia de Limpeza Urbana da Prefeitura do Rio de Janeiro. **“Produção de Lixo no Rio, 2009”** Disponível em: http://comlurb.rio.rj.gov.br/maicoletado.asp#aterro_recebe Acesso em agosto de 2010.

COSTA, A.C.M.C. **“Osmose Inversa: Fundamentos, Membranas, Incrustações e Limpeza”** Curso ministrado na Escola Piloto Presencial, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

ECKENFELDER, J.W.W., **“Industrial Water Pollution Control”**, 2º ed., 1989. *Mc Graw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering*. New York, USA.

EDEN, R. **“Removal of ammonia from leachate in Hong Kong”** 2001 Organics Ltd, The Barclay Centre, University of Warwick Science Park, Coventry, CV47EZ, United Kingdom

FEEMA, **“DZ-202.R-4 – “Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos”**, 1986

FEEMA, “**DZ-205.R-6 – “Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial”**”, 2007

FEEMA, “**Método de determinação do efeito agudo letal causado por efluentes líquidos em peixes da espécie *Brachydanio rerio* – método estático**”. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, Brasil, MF-456 ed.,1993.

FEEMA, “**NT-213.R-4 – “Critérios e padrões para controle de toxicidade em efluentes líquidos industriais”**”, 1990.

GIORDANO, G.; FERREIRA, J.A.; PIRES, J.C.A.; RITTER, E., CAMPOS, J.C. e ROSSO, T.C.A., “**Tratamento do chorume do aterro metropolitano de Gramacho**” - Rio de Janeiro -Brasil, *XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental*, Cancun, México, 2002.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E., BERTOLETTI, E., ZAGATTO, T., ARAÚJO, R. “**Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**”. CETESB/PROCOP. Série Manuais 6, São Paulo, Brasil, 1990.

HABERT, A.C.; Borges, C.P., Nobrega, R. “ **Processos de Separação por membranas**” Rio de Janeiro. *E-papers*, 2006.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. TRIMMED SPEARMAN. “**Karber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays**” *Environ Sci. Technol.* 1977. Correction 12 (4): 417, 1978.

INCE, M.; Senturk E.; Onkal Engin G.; Keskinler B.. “ **Further Treatment of Landfill Leachate by Nanofiltration and Microfiltration – PAC Hybrid Process**”. *Desalination* 255 (2010), pp 52-60.

JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. “**A Study of Fouling in the Ultrafiltration of Passion Fruit Juice**”. *Journal of Membrane Science*, v. 111, p. 39-48, 1996.

JÖNSSON, C.; JÖNSSON, A-S. “**Influence of the Membrane Material on the Adsorptive Fouling of Ultrafiltration Membranes**”. *Journal of Membrane Science*, v. 108, p. 79-87, 1995.

JULIANO, L. N. “**Preparação, Caracterização e Utilização de Membranas Poliméricas no Reuso de Água da Indústria Têxtil**”. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação e Pesquisa em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004.

KURNIAWAN, T.A.; Lo, W.H.; Chan, G.Y.S. **“Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate”** *J Hazard Mater.* 129, pp 80-100, 2006.

LIBÂNIO, P.A.C. **“Avaliação da Eficiência e Aplicabilidade de um Sistema Integrado de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos e de Chorume”** Tese de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

MARTTINEN, S., KETTUNEN, R., SORMUNEN, K., SOIMASUO, R., RINTALA, J. **“Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates”**, *Bioresource Technology*, vol. 54, pp. 17–20, 2002.

METCALF E EDDY. **Waste Engineering**, NY, McGraw Hill, th. ed. 1334 p., 2003.

Microdyn-Nadir GmbH. **Gesamtkatalog**. Catálogo de membranas.

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 – 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.

MOURA, A. G. **“Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários”**. Denise Adelina Guimarães Moura. - Rio de Janeiro, 2008. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ/UFRJ 2008.

MUNKITTRICK, K.R., POWER, E., SERGY, G. **“The relative sensitivity of microtox, daphnid, rainbow trout, and fathead minnow acute lethality tests”**, *Environmental Toxicology and Water Quality*, vol. 6, pp. 35–62, 1991.

NOBREGA, R., BORGES, C.P., HABERT, A.C. (2005). **“Processos de separação por membrana.”**In: Pessoa Jr. A. e Kilikian, B.V. (coord.) *Purificação de Produtos Biotecnológicos* Manole, Barueri, SP, 37-88.

NUNES, J.A., “**Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**”, 4ª edição. Ed. J.Andrade Ltda. Aracaju, SE,2004.

ORDÓNEZ, J.A. “**Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**”. Porto Alegre: Artmed Editora, 2005a.

PAM Membranas Seletivas Ltda. **Fluxograma de Processo no. FPI 23042008. Manual de Operação do Equipamento de Nanofiltração**, Agosto de 2008.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. “**Photochemical versus coupled photochemical – biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon**”. *Applied Catalysis B. V. 27, (3), p.153–168, 2000.*

PIRBAZARI, M.; RAVINDRAN, V.; BADRIYHA B.; KIM, S-H. “**Hybrid membrane filtration process for leachate treatment**”, tech. rep., Universit of Southern California”at Los Angeles, U.S.A., 1996.

SALEM, Z.; HAMOURI, K.; DJEMAA, R. *et al.* “**Evaluation of landfill leachate pollution and treatment**” *Desalination 220, p.108-114,2008.*

SILVA, A, C. “**Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado**”. Alessandra Cristina Silva. – Rio de Janeiro, 2002. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. COPPE/UFRJ.

SILVA, F. B. “**Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários**” Fernanda Barbosa da Silva. – Rio de Janeiro, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ/UFRJ 2009.

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

SPRANG, P., JANSSEN, C., SABAYASACHI, M., BENIJTS, F., PERSONE, G. “**Assessment of ammonia toxicity in contaminated sediments of the upper scheldt (belgium): tre development and application of toxicity identification evaluation procedures**”, *Chemosphere, vol. 33, pp. 1967–1974, 1996.*

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. “**Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances**” . *Journal of Environmental Science And Health. Part A. V. 39, (11-12), p.3029-3081, 2004.*

TCHOBANOGLIOUS, G.. **“Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse”**
METCALF & EDDY, Inc. 3a Ed. 1991.

TREBOUET, D.; Schlumpf J.P.; Jaouen P.; Quemeneur F..**“Stabilized Landfill Leachate Treatment by Combined Physicochemical – Nanofiltration Processes”** *Water Research Vol.35, No.12, pp. 2935-2942, 2001.*

URASE, T; Salequzzaman, M.; Kobayashi, S.; Matsuo K.Y.T.; Suzuki, N. **“Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level”**, *WaterScience Technology, vol. 36, pp. 349–356, 1997.*

ZAGATTO, P. A. **“Ecotoxicologia e desenvolvimento sustentável: perspectivas para o século XXI”**, in *VI Encontro de Ecotoxicologia, Mini Curso: Ecotoxicologia Aquática*, São Carlos-SP, Brasil, 2000.

ZHU, H; Nystrom, M. **“Cleaning results characterized by flux, streaming potential and FTIR measurements”**, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 138(2/3), 309-321, 1998.*

ANEXOS

Anexo 1

Ensaio de ecotoxicidade

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados no Laboratório de Controle de Poluição das Águas – Labpol, localizado no Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ - com duas amostras: lixiviado bruto e lixiviado tratado.

O ensaio ecotoxicológico foi realizado com o organismo teste *Danio rerio*, com exposição de 48 horas. A validade do ensaio foi baseada na sobrevivência dos organismos no controle.

A determinação da ecotoxicidade aguda em relação à *Danio rerio* seguiu a metodologia descrita em ABNT (2004), com adaptações e foi implementado pelo Labpol em 2001. O ensaio consiste na exposição de peixes a diferentes diluições da amostra, num sistema estático por um período de 48 horas, determinando assim, o efeito agudo letal causado por efluentes líquidos em peixes da espécie *Danio rerio*. A ecotoxicidade foi medida em relação aos efeitos sobre a sobrevivência.

As condições do meio são apresentadas abaixo:

Tabela com o detalhamento dos ensaios de ecotoxicidade

Parâmetros	Descrição
Temperatura de incubação	25 ± 1°C
Alimentação	Nenhuma
Frasco teste	Bécher de 3000mL ou superior
Volume de solução teste	2000mL
Fotoperíodo	12 a 16h de iluminação
Origem dos organismos	Piscicultura confiável
Nº de organismos por frasco	10
Tamanho dos organismos	2,5 a 3,5cm
Nº de soluções teste (bruto / tratado)	3 *+ 1 controle / 6 + 1 controle**
Nº de réplicas da solução teste	3
Água de diluição	Água reconstituída
Características do sistema	Estático, sem aeração
Duração do ensaio	48h
Efeito observado	letalidade
Expressão dos resultados	CL50 (%)
Método de cálculo	Trimmed-Spearman-Karber

* Utilizou-se somente 3 soluções teste para o chorume bruto pois sabia-se, visto ensaios realizados anteriormente no laboratório, que a partir de concentrações superiores a 3,125% a letalidade era de 100% dos organismos.

**Controle: exposição do organismo à água de diluição nas mesmas condições da amostra.

A amostra ao ser recolhida no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes – Labtare - foi congelada e descongelada em temperatura ambiente no dia da realização do ensaio.

Para o cálculo da CL50 (%), os resultados foram submetidos à análise estatística através do método Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton *et al.*, 1977), que apresenta intervalo de 95% de confiança.

Anexo 2

Tabela com valores de fluxos de permeado (L/hm²) medidos durante o monitoramento

	Tempo (minutos)											
	15	25	30	35	60	65	70	90	100	105	120	130
8 bar (NP030)		14					14			14		
7 bar (NP010)	58			46	40							
6 bar (NP010)			51		38			32			29	
5 bar (NP010)			38		30			26			24	
3 bar (NP010)				31		28			24			22

	Tempo (minutos)											
	135	150	155	165	180	195	210	225	235	240	255	260
8 bar (NP030)	16			15					15			
7 bar (NP010)	28								23			
6 bar (NP010)		27			25		24			24		
5 bar (NP010)		22				20		19			18	
3 bar (NP010)			21									18

	Tempo (minutos)											
	265	270	290	300	305	320	330	355	365	380	395	
8 bar (NP030)	15				15				15		16	
7 bar (NP010)	22											
6 bar (NP010)		24		23			22					
5 bar (NP010)			17			17		16				
3 bar (NP010)										16		

Anexo 3

Tabela com valores de COT durante o acompanhamento da operação

COT (mg/L)			
Pressão (bar)	Tempo (minutos)		
	120	240	360
5	264	324	376
6	232	263	314
7	247	255	249

Anexo 4

Cálculo da CL50 (%) a partir do software GWBasic.

```

ca C:\DOCUME~1\LABPOL-1\Desktop\barbara\GWBASIC\GWBASIC\GWBASIC.EXE
ENTRE C/ A DURACAO do TESTE: 48 h
CONFIRMA (S/N) ->s
ENTRE C/ Nr. DE ORGANI. MORTOS EM CADA CONCENTRACAO
1: 1
2: 10
3: 10

CONFIRMA (S/N) ->s
WOULD YOU LIKE A DATA GRAPH (Y/N)? n
VOCE DESEJA O CALCULO PELO AJUSTE AUTOMATICO (Y/N)? y
DATA          Nr. do TESTE          DURACAO          48 h
PRODUTO/AMOSTRACHorume bruto ORGANISMOD.rerio
DADOS DO TESTE
CONCENTRACAO(%)      1.56      3.13      6.25
NUM DE ORGANISMOS EXPOSTOS      10      10      10
ORGANISMOS MORTOS      1      10      10
AJUSTE SPERMAN-KARBER      10.00
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES      LC50      2.1262343
LIMITE INFERIOR-95% CONFIANCA
NAO SAO CONFIAVEIS

-----
VOCE QUER UMA COPIA IMPRESSA (Y/N)?
ca C:\DOCUME~1\LABPOL-1\Desktop\barbara\GWBASIC\GWBASIC\GWBASIC.EXE
CONFIRMA (S/N) ->s
ENTRE C/ Nr. DE ORGANI. MORTOS EM CADA CONCENTRACAO
1: 0
2: 0
3: 4
4: 10
5: 10

CONFIRMA (S/N) ->s
WOULD YOU LIKE A DATA GRAPH (Y/N)? n
DATA          Nr. do TESTE          DURACAO          48
PRODUTO/AMOSTRACHorume tratado marcela ORGANISMOD.rerio
DADOS DO TESTE
CONCENTRACAO(%)      3.70      11.11      33.33      66.66      85.00
NUM DE ORGANISMOS EXPOSTOS      10      10      10      10      10
ORGANISMOS MORTOS      0      0      4      10      10
AJUSTE SPERMAN-KARBER      0.00
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES      LC50      32.9397240
LIMITE INFERIOR-95% CONFIANCA      24.96
LIMITE SUPERIOR-95% CONFIANCA      43.48

-----
VOCE QUER UMA COPIA IMPRESSA (Y/N)?
1)LIST 2)RUN< 3)LOAD 4)SAVE 5)CONT< 6)WLPT1 7)TRON< 8)TROFF< 9)KEY 0)SCREEN
  
```