

## II-006 - UTILIZAÇÃO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO ESTABILIZADO

**Marcela Carrera de Castro**

Graduanda de Engenharia Química. Escola de Química – UFRJ.

**Marina Felipe dos Santos<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química. Escola de Química – UFRJ.

**Barbara Rodrigues Geraldino de Andrade<sup>(1)</sup>**

Bióloga. Mestre em Saúde pública pela Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP/FIOCRUZ/RJ) na sub-área Toxicologia Ambiental. Doutoranda pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos na Escola de Química/UFRJ.

**Juacyara Carbonelli Campos<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Escola de Química - UFRJ. Doutora em Engenharia Química/Tecnologia Ambiental pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química-UFRJ

**Fabiana Valéria da Fonseca Araujo**

Engenheira Química pela UFRJ. Mestre e Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química – UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química- UFRJ

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco E – Centro de Tecnologia – sala 206. Ilha do Fundão. CEP 21941-909. Tel e Fax: +55 (21) 2562-7640 - e-mail: juacyara@eq.ufrj.br

### RESUMO

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. No processo de Coagulação/Floculação (CF), foram utilizados parâmetros otimizados de pH, concentração de coagulante ( $\text{FeCl}_3$ ), 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. 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 (Nadir), a pressões mais elevadas (6 e 7 bar) permite fluxos elevados no início, estabilizando-se após um tempo em cerca de 20 L/hm<sup>2</sup>, maiores que os valores estabilizados para as pressões de 3 e 5 bar (15 L/hm<sup>2</sup>). A membrana NP030(Nadir) apresentou fluxo baixo durante toda a filtração a 8 bar (15 L/hm<sup>2</sup>), 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.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de lixiviado, Coagulação, Floculação, Nanofiltração.

### 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, consequentemente, 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 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). Os demais tratamentos, que podem estar combinados com o processo biológico, são de natureza física ou química.

Nesse contexto, este trabalho visa estudar uma combinação de tratamentos, físico-químico e físico, buscando minimizar o impacto ao meio ambiente do lixiviado gerado no Aterro Metropolitano de 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*).

## MATERIAIS E MÉTODOS

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

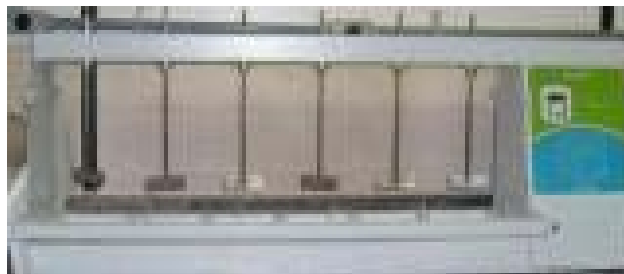
**Tabela 1: Metodologia APHA utilizada para determinação de parâmetros da amostra**

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

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

### 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 1, com capacidade para tratamento de 12 litros.



**Figura 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 2.

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

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

### 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 cm<sup>2</sup> (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 3 mostra os principais dados de caracterização das membranas, fornecidos pelo fabricante.

**Tabela 3: Dados técnicos das membranas de nanofiltração utilizadas**

<b>Parâmetro</b>	<b>Membrana NP010</b>	<b>Membrana NP030</b>
Retenção nominal de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (%)	25-40	80-95
Fluxo de água pura (L/hm <sup>2</sup> )	>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: Adaptado de Gesamtkatalog (2006) e Ince *et al* (2010).

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

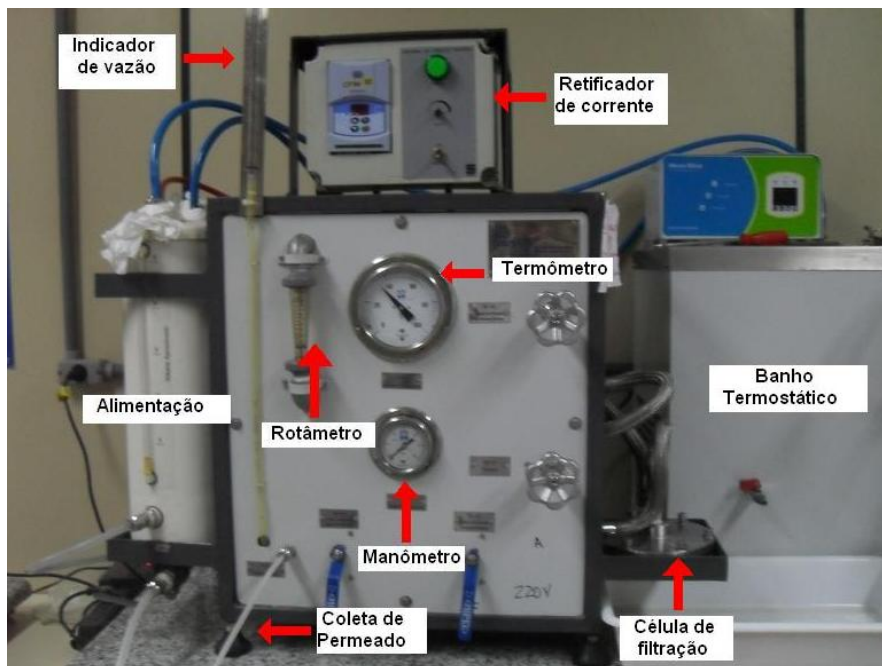


Figura 2: Módulo de filtração em bancada acoplado ao banho termostático

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

### Fluxograma do Sistema de Nanofiltração

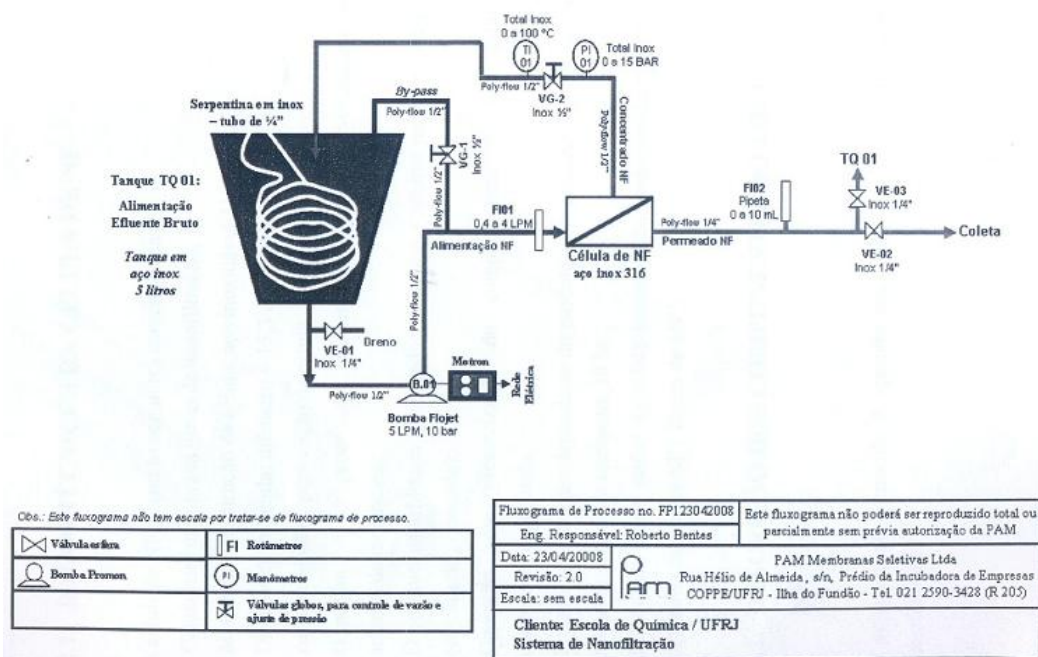


Figura 3: Fluxograma de processo do sistema de nanofiltração utilizado. FONTE: PAM Membranas Seletivas, 2008

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).

### 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 lixiviado preenchesse certo volume da pipeta. Utilizou-se a Equação 1 para calcular o fluxo de permeado.

$$\text{Fluxo} = \frac{\text{Volume(L)}}{\text{tempo(horas)} \times \text{área(m}^2\text{)}} \quad \text{equação (1)}$$

### Determinação de incrustação na membrana

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

Para avaliar o grau de adsorção dos contaminantes presentes no lixiviado bruto e consequentemente a queda de fluxo causada por ele, a membrana escolhida teve sua permeabilidade medida após ficar mergulhada no lixiviado com agitação por 24 horas. Comparou-se a permeabilidade inicial e após o contato com o lixiviado bruto.

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

### 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.

### Ensaio de ecotoxicidade

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(%).

#### **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



**Figura 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 (%).

#### **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).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **Caracterização da amostra**

Os valores médios obtidos na caracterização das amostras de lixiviado encontram-se na Tabela 4. Ressalta-se que ambas as amostragens apresentaram características bem semelhantes.

**Tabela 4: Caracterização das amostras de lixiviado do Aterro de Gramacho estudadas**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valores</b>
pH	8,4
Cloreto (mg/L)	3862
COT (mg/L)	671
DQO (mg/L)	2437
N-NH3 (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.

#### 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.

O clarificado obtido do processo de coagulação/floculação/sedimentação foi caracterizado e apresentou as concentrações e remoções mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5: Caracterização da amostra de lixiviado após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e eficiências de remoção: Condições experimentais: Concentração de coagulante ( $\text{FeCl}_3$ ): 1300 mg/L, pH: 4**

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

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



**Figura 5: Remoção de cor no lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação em relação ao lixiviado bruto**

### Determinação das permeabilidades das membranas e de fouling

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.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a permeabilidade das membranas, após operação com água (permeabilidade inicial), com água após imersão da membrana em lixiviado bruto e, consequentemente, após adsorção dos poluentes na membrana (*fouling* por adsorção) e após operação com lixiviado pré-tratado, à pressão de 6 bar.

**Tabela 5: Resultados dos testes de permeabilidade**

Teste de permeabilidade	Permeabilidade hidráulica (L/hm <sup>2</sup> bar)	
	NP030	NP010
Inicial em água	0,73	12,94
Em água, após imersão no lixiviado bruto	-	11,50
Em água, após operação do sistema com lixiviado pré-tratado	-	3,00

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/hm<sup>2</sup>bar 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/hm<sup>2</sup>bar) 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.

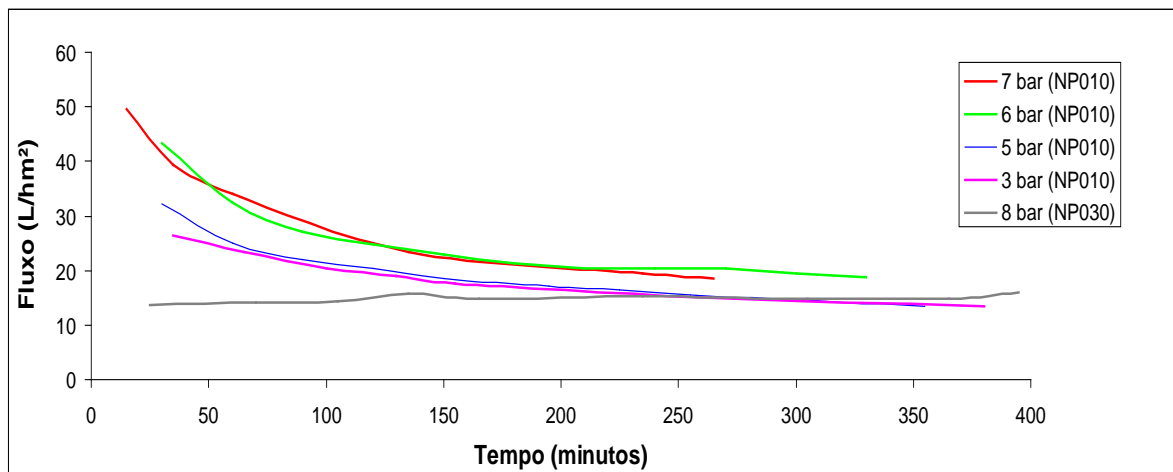
A queda no valor de permeabilidade da membrana NP010 de 12,90 L/hm<sup>2</sup>bar para 11,50 L/hm<sup>2</sup>bar após imersão no lixiviado (aproximadamente 11%) indica que houve *fouling* por adsorção de moléculas do lixiviado na membrana. Utilizando-se lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação/sedimentação na operação do sistema a 6 bar, a permeabilidade hidráulica da membrana NP010 foi de 3,00 L/hm<sup>2</sup>bar (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 13,10 L/hm<sup>2</sup>bar, 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.

### 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 na Figura 6.

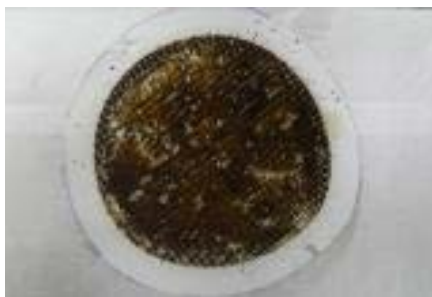




**Figura 6: Monitoramento de fluxo do lixiviado tratado por coagulação/floculação/sedimentação nos ensaios de nanofiltração realizados**

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 7 apresenta a membrana após a filtração, com material depositado na mesma.



**Figura 7: Acúmulo de solutos na superfície da membrana NP010 após filtração**

A Figura 8 apresenta a mesma membrana da Figura 4, porém após lavagem com água, mostrando o *fouling* ocorrido por adsorção de soluto na membrana.



**Figura 8: 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 observou-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 poliéster-sulfona (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/hm<sup>2</sup>) do que a filtração a pressões menores, (5 ou 3 bar, onde o fluxo estabeleceu-se por volta de 15 L/hm<sup>2</sup>).

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/hm<sup>2</sup>) enquanto que a filtração à mesma pressão utilizando-se a membrana NP010 teve fluxo decrescente (iniciou a aproximadamente 125 L/hm<sup>2</sup> e estabeleceu-se em cerca de 110 L/hm<sup>2</sup>). 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/hm<sup>2</sup> e pressão de 8 bar), considerando que o fluxo é proporcional à pressão aplicada.

### Resultados globais para os permeados obtidos

Os resultados obtidos nas análises realizadas no volume total de permeado gerado estão ilustradas na Tabela 6.

**Tabela 6: Valores de parâmetros obtidos após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração**

Parâmetros	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.

### Avaliação do tratamento combinado

As Tabelas 7 e 8 ilustram e comparam a caracterização do lixiviado bruto e clarificado com os resultados obtidos nas nanofiltrações realizadas.

**Tabela 7: Valores de parâmetros obtidos nos experimentos**

	Absorvância em 254 nm	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	N-NH <sub>3</sub> (mg/L)
<b>Lixiviado Bruto</b>	14,67	671	2437	2595
<b>Lixiviado Clarificado</b>	5,36	383	1300	2319
<b>Permeado, 5 bar, NP010</b>	3,75	239	460	824
<b>Permeado, 6 bar, NP010</b>	3,25	214	433	818
<b>Permeado, 7 bar, NP010</b>	3,18	236	443	799
<b>Permeado, 8 bar, NP030</b>	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. 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 8: Valores de parâmetros obtidos nos experimentos, em termos percentuais**

	Absorvância em 254 nm	COT	DQO	N-NH <sub>3</sub>
<b>Lixiviado Bruto</b>	100%	100%	100%	100%
<b>Lixiviado Clarificado</b>	37%	57%	53%	89%
<b>Permeado, 5 bar, NP010</b>	26%	36%	19%	32%
<b>Permeado, 6 bar, NP010</b>	22%	32%	18%	32%
<b>Permeado, 7 bar, NP010</b>	22%	35%	18%	31%
<b>Permeado, 8 bar, NP030</b>	18%	30%	19%	30%

As Tabelas 9 e 10 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 9: 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
<b>Absorvância em 254 nm</b>	30%	40%	41%	51%
<b>COT</b>	38%	44%	38%	48%
<b>DQO</b>	65%	67%	66%	65%

**Tabela 10: Remoções obtidas após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração em relação ao lixiviado bruto**

Parâmetros	Pressão e membrana utilizadas			
	5 bar, NP010	6 bar, NP010	7 bar, NP010	8 bar, NP030
<b>Absorvância em 254 nm</b>	74%	78%	78%	82%
<b>COT</b>	64%	68%	65%	70%
<b>DQO</b>	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 9.



**Figura 9: Aspecto visual do lixiviado bruto, após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração**

A Tabela 11 mostra os resultados do ensaio de ecotoxicidade para o efluente bruto e tratado através de coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração.

**Tabela 11: Resultados do ensaio de ecotoxicidade para o lixiviado de Gramacho**

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

Os dados da Tabela 11 confirmam a elevada ecotoxicidade do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho. Esta se deve provavelmente ao alto teor de  $\text{NH}_3^+$ , 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 O<sub>3</sub>/L a 3,0g O<sub>3</sub>/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.

## **CONCLUSÕES**

O processo de coagulação/floculação/sedimentação realizado como etapa de tratamento primário do lixiviado obtido do Aterro Metropolitano de 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 pelo INEA (2007).

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à FAPERJ e CNPq pela obtenção de financiamento para pesquisa e à COMLURB, pelo envio de amostras de lixiviado

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHAUDHARI, L. B.; Murthy, Z.V.P. Treatment of landfill leachates by nanofiltration. *Journal of Environmental Management*. V. 91, Páginas 1209-1217. Maio de 2010.
2. CHEIBUB, A. F. Utilização de Coagulação/Floculação e Processo Oxidativo Avançado no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Estabilizado. Rio de Janeiro. 2009. Projeto Final de Curso. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
3. EDEN, R. Removal of ammonia from leachate in Hong Kong. The Barclay Centre. University of Warwick Science Park, Coventry, CV47EZ. United Kingdom, 2001.
4. FEEMA, DZ-205.R-6. Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial. 2007
5. HABERT, A.C.; Borges, C.P., Nobrega, R. Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro, 2006.
6. INCE, M.; Senturk E.; Onkal Engin G.; Keskinler B. Further Treatment of Landfill Leachate by Nanofiltration and Microfiltration – PAC Hybrid Process. *Desalination* 255, pp 52-60. 2010.
7. 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.
8. 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.
9. MOURA, A. G. Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.
10. SILVA, F. B. Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.
11. SILVA, A. C. Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.
12. 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. 2935-294. 2001.
13. 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.