

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO INTEGRADO AO
BIORREATOR COM MEMBRANAS INOCULADO COM LEVEDURAS PARA
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Natália Cristina de Melo Silva

Belo Horizonte

2017

Natália Cristina de Melo Silva

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO INTEGRADO AO
BIORREATOR COM MEMBRANAS INOCULADO COM LEVEDURAS PARA
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kátia Cecília de
Souza Figueiredo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Míriam Cristina
Santos Amaral

Belo Horizonte
2017

Ficha catalográfica: elaborada pela Biblioteca

NATÁLIA CRISTINA DE MELO SILVA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO INTEGRADO
AO BIORREATOR COM MEMBRANAS INOCULADO COM
LEVEDURAS PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Kátia Cecília de Souza Figueiredo
Orientadora

Prof. Dr. Wagner Guadagnin Moravia
Cefet MG

Prof. Dr. Eduardo Coutinho de Paula
DESA / EE UFMG

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Valdomiro e Sílvia, pelo apoio incondicional em todos os momentos, em todos os desafios vividos e em todas as minhas decisões.

Às minhas irmãs, Danielle e Ana Flávia, pela compreensão e apoio fornecidos nos momentos em que mais precisei. Ao companheirismo de sempre, que, mesmo à distância, foi de extrema importância para que eu tivesse forças para prosseguir com meus objetivos.

À minha orientadora Kátia, por toda paciência, esforço e disposição que me motivaram e contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

À coorientadora Míriam, pelas contribuições e orientações fornecidas.

A todos envolvidos do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG, pelo comprometimento com os experimentos realizados e dados levantados.

Ao Programa de Pós-Graduação e ao Colegiado de Engenharia Química da UFMG, por todo auxílio prestado para a conclusão desse trabalho.

À banca examinadora, composta pelos professores Wagner Guadagnin Moravia, Eduardo Coutinho de Paula e à professora Luzia Sergina de França Neta, pelas recomendações e contribuições que ajudaram a compor esse trabalho.

Ao Dennis, por toda ajuda, apoio e motivação ao longo dessa jornada.

Aos colegas da Fepam, por todo incentivo, apoio e compreensão imprescindíveis para a conclusão desse trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração	23
Figura 2	Representação esquemática da influência da PC no fluxo permeado com o tempo	24
Figura 3	Representação esquemática de fluxo limite	25
Figura 4	Ilustração de fenômenos que podem provocar resistência (reversível ou reversível) à filtração: (a) adsorção de soluto nos poros da membrana ; (b) própria membrana ; (c) entupimento dos poros; (d) formação de camada gel/torta; (e) PC.	28
Figura 5	Ilustração dos mecanismos de incrustação considerados pelo modelo de Hermia: a) bloqueio completo dos poros; (b) bloqueio intermediário (c) bloqueio padrão; (d) formação de torta	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	7
.....	
Comparação entre características de lixiviados com tempo de operação do aterro sanitário	
Tabela 2	8
.....	
Propriedades químicas das frações húmicas	

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
BRM	Biorreator com Membranas
C	Concentração
C_b	Concentração de soluto no seio da alimentação
COT	Carbono orgânico total
C_p	Concentração de soluto no permeado
C_w	Concentração de soluto nas proximidades da membrana
D	Coefficiente de difusividade mássica
Da	Daltons
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de tratamento de esgoto
HU	Huminas
IC	Carbono Inorgânico
J^*	Fluxo permeado no estado estacionário
J_{ef}	Fluxo permeado ao final da filtração da solução
J_r	Fluxo difusivo de retorno
J_v	Fluxo permeado
J_w	Fluxo permeado de água no estado estacionário
k	Constante do modelo de Hermia
L_p	Permeabilidade hidráulica da membrana
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OI	Osmose Inversa

PC	Polarização de Concentração
pH	Potencial hidrogeniônico
RAFA	Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente
R_f	Resistência à filtração
R_{fir}	Resistência irreversível
R_{fr}	Resistência reversível
R_m	Resistência da membrana
RSB	Reatores Superficiais em Batelada
RSU	Resíduos sólidos urbanos
R_t	Resistência total à filtração
SH	Substâncias Húmicas
SST	Sólidos Suspensos Totais
t	Tempo
UF	Ultrafiltração
V	Volume de permeado
μ	Viscosidade
$\Delta\pi$	Diferença de pressão osmótica
ΔP	Diferença de pressão de operação

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	viii
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Introdução.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Aterros sanitários.....	5
2.2 Lixiviado de aterro sanitário.....	6
2.3 Tratamento de lixiviados de aterros sanitários.....	10
2.3.1 Tratamentos Biológicos.....	11
2.3.2 Tratamentos físico-químicos.....	13
2.3.3 Recirculação.....	15
2.3.4 Co-tratamento em ETE.....	15
2.3.5 Novas tendências para o tratamento de lixiviado.....	16
2.4 Processos de separação por membranas (PSM).....	16
2.5 Biorreatores com membranas (BRM).....	18
2.6 Biorreatores inoculados com leveduras.....	19
2.7 Nanofiltração (NF).....	20
2.7.1 Nanofiltração para tratamento de lixiviado de aterro sanitário.....	22
2.8 Polarização de Concentração.....	23
2.9 Incrustação da Membrana.....	26
2.10 Investigação da incrustação na membrana.....	27
2.10.1 Modelo das resistências em série.....	27
2.10.2 Modelo de Hermia.....	30
3 OBJETIVOS.....	35
3.1 Objetivo Geral:.....	35
3.2 Objetivos Específicos:.....	35
4 ARTIGO.....	36

4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE METODOLOGIA, RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5 CONCLUSÕES	62
5.1 Conclusões.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
ANEXO.....	75
Gráficos de ajuste dos dados experimentais ao modelo de Hermia	75

RESUMO

Os lixiviados de aterros sanitários são efluentes com características químicas e microbiológicas complexas e são constituídos de substâncias de difícil degradação. A integração da tecnologia de separação por membranas aos tratamentos biológicos representa uma alternativa aos tratamentos convencionais para esse efluente. A nanofiltração apresenta-se como uma etapa de polimento, viabilizando o efluente tratado para reúso no próprio aterro ou descarte em corpos hídricos, em atendimento aos padrões legais exigidos para lançamento. Nesse contexto, avaliou-se o desempenho do processo de nanofiltração de uma amostra de lixiviado de um aterro sanitário de Minas Gerais (Brasil) que havia sido previamente submetida a tratamento em um biorreator com membranas, inoculado com *Saccharomyces cerevisiae* precedido de uma etapa *air stripping* de nitrogênio amoniacal. As influências dos fenômenos de incrustação e de polarização de concentração na superfície da membrana sobre os declínios dos fluxos permeados nas pressões de operação de 8, 10 e 12 bar foram avaliadas. O maior declínio do fluxo permeado ocorreu para a pressão de 12 bar, sendo esse declínio atribuído, majoritariamente, à polarização de concentração. O mecanismo de incrustação da membrana foi investigado por meio dos modelos das resistências em série e de Hermia. A principal resistência à permeação foi atribuída a fenômenos reversíveis e à própria resistência hidrodinâmica da membrana, que foi responsável por mais de 60% da resistência total à pressão de operação de 10 bar. O ajuste dos dados experimentais aos modelos de Hermia revelou que a formação de camada de torta foi o mecanismo que melhor explicou a incrustação ocorrida na membrana nas pressões de 8, 10 e 12 bar, mas não o único. Bloqueio intermediário, bloqueio completo e bloqueio padrão de poros também foram verificados. O grau de recuperação de 40% foi obtido para o processo de nanofiltração a 10 bar, a um fluxo permeado 52% inferior ao inicial. A 10 bar, os percentuais de remoção de poluentes pela membrana foram mais significativos: 96% de demanda química de oxigênio, 98% de carbono orgânico total, 90% para sulfato e resultados superiores a 70% para íons monovalentes (cloreto e potássio). Elevadas rejeições de poluentes foram obtidas por meio do processo conjugado do biorreator com membranas seguindo de nanofiltração, possibilitando a reutilização do efluente tratado no próprio aterro sanitário, ou mesmo, o seu lançamento em corpo hídrico em conformidade com as legislações vigentes.

Palavras-chave: nanofiltração, lixiviado de aterro sanitário, mecanismos de incrustação, pressão de operação

ABSTRACT

Landfill leachates have complex chemical and microbiological characteristics and are composed of substances of difficult degradation. The integration of membrane separation technology into biological treatments represents an alternative to conventional treatments for this effluent. The nanofiltration appears as a polishing step, allowing the effluent treated for reuse in the own landfill or discharged into watercourses, in compliance with the legal standards required for disposal. In this context, the performance of the nanofiltration process of a leachate sample from a sanitary landfill of Minas Gerais (Brazil) that had previously been treated in a membrane bioreactor, inoculated with *Saccharomyces cerevisiae*, preceded by an air stripping of ammoniacal nitrogen was evaluated. The influences of concentration polarization and fouling phenomena on the permeate flux decline at different operating pressures was analyzed. The highest reduction of the permeate flow was obtained for the higher operating pressure, 12 bar, being this attributed mainly to the concentration polarization. The membrane fouling mechanisms were investigated using resistance-in-series and the Hermia models. The main resistance to permeation was attributed to reversible phenomena and to the membrane own hydrodynamic resistance, which was responsible for more than 60% of the total resistance at 10 bar. The adjustment of the experimental data to the Hermia models revealed that cake formation was the mechanism that best explained the membrane fouling at pressures of 8, 10 and 12 bar, but not it was not the only one. Intermediate, complete, and standard pore blocking were also checked. Permeate recovery rate of 40% was obtained for the process of nanofiltration at 10 bar, with a permeate flux 52% lower than the initial one. At 10 bar removal percentages of pollutants by the membrane were more significant: 96% chemical oxygen demand, 98% total organic carbon, 90% for sulphate, and greater than 70% for monovalent ions (chloride and potassium). High rejection of pollutants was obtained with integrated MBR-NF system leading the treated effluent able to be reused in the own landfill or discharged into watercourses in accordance with standards limits for disposal.

Keywords: nanofiltration, landfill leachate, fouling mechanisms, operating pressure.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

O aterro sanitário configura-se como uma forma de disposição mais simples, barata e segura para os resíduos sólidos urbanos nos países em desenvolvimento. Essa técnica requer, no entanto, que os subprodutos decorrentes da decomposição biológica dos resíduos aterrados sejam coletados e tratados corretamente, de forma a evitar possíveis contaminações do ar, solo, águas subterrâneas e superficiais (Castilhos Jr. *et al.*, 2003; Moravia, 2010).

Os lixiviados de aterro sanitário são efluentes oriundos da decomposição da matéria orgânica, da água da chuva que infiltra e percola o interior das células do aterro e da umidade natural dos resíduos (Moravia, 2007; Wojciechowska, 2017). São caracterizados por conterem elevadas concentrações de matéria orgânica diversa, nitrogênio amoniacal, sais inorgânicos e metais pesados (Kawahigashi *et al.*, 2014). Suas composições química e microbiológica complexas e variáveis são influenciadas pelo tipo de resíduo aterrado, condições climáticas, método de compactação dos resíduos nas células e tempo de operação do aterro sanitário (Foo e Hameed, 2009). Quanto mais tempo de operação tem o aterro, maior a concentração de compostos recalcitrantes e amônia, reduzindo, portanto, a eficiência de tecnologias de tratamento biológico (Reinhart e Townsend, 1998).

Devido à composição variável e potenciais características poluidoras do lixiviado de aterros sanitários para a água subterrânea e ecossistemas aquáticos, padrões rigorosos de lançamento desse efluente em água são impostos por órgãos ambientais. Com o intuito de atender a esses

parâmetros, alternativas mais avançadas de tratamento devem ser consideradas em detrimento aos convencionais processos químicos, físicos e biológicos que são comumente utilizados para o tratamento desse efluente (Tchobanoglous, 1993).

A integração de processos de separação por membranas com tratamento biológico é uma alternativa com potencial aplicação para o tratamento de lixiviado. O biorreator com membrana (BRM) permite a biodegradação da matéria orgânica presente nesse efluente e a completa retenção da biomassa no módulo de membrana integrado ao biorreator, comumente composto de membranas de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) (Cicek, 2003; Ahmed e Lan, 2012). A *performance* desse biorreator depende, além das condições operacionais, do microrganismo que irá realizar a degradação do efluente. Nesse sentido, a utilização de leveduras para tratamento de efluentes tem sido estudada, uma vez que apresentam alta capacidade de quebra e assimilação de compostos de difícil degradação (Harms *et al.*, 2011). A espécie *Saccharomyces cerevisiae* é relevante do ponto de vista econômico (de baixo custo), de fácil manipulação e já foi investigada para tratamento de lixiviado de aterro sanitário, com remoções 68% de demanda química de oxigênio (DQO) (Brito, 2013).

A utilização dos BRM de forma isolada para tratamento de lixiviado pode ser insuficiente para adequar a composição do efluente tratado aos padrões exigidos pela legislação, uma vez que componentes inertes de baixa massa molar ainda podem estar presentes no permeado, requerendo, portanto, um pós-tratamento (Sadri *et al.*, 2008; Chen e Liu, 2006).

A nanofiltração (NF) é uma tecnologia muito investigada com potencial aplicação para polimento do permeado de BRM para o tratamento de lixiviado (Li *et al.*, 2010; Ince *et al.*, 2010). Elevados valores de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal foram reportados ao se utilizar o tratamento integrado por BRM seguido de uma etapa de NF (Ahmed e Lan, 2012; Jakopović *et al.*, 1998). Além disso, a tecnologia de NF é altamente capaz de remover íons multivalentes e, de forma moderada, os monovalentes, a pressões de operação inferiores à tecnologia de osmose inversa (OI) (Peters, 1998). Dessa forma, as membranas de NF têm se mostrado como uma etapa de pós-tratamento promissor, com a obtenção de um efluente tratado com elevado potencial para reúso (Jakopović *et al.*, 1998).

A incrustação da membrana (*fouling*) é um dos maiores problemas que afetam econômica e tecnologicamente a viabilidade dos processos de NF, que depende dos valores de fluxo permeado obtidos e da estabilidade dos fluxos ao longo do tempo de operação. Parâmetros

como pressão de operação, velocidade de escoamento e concentração da alimentação, além da interação dos solutos com a superfície da membrana, influenciam a formação de incrustação (Corbatón-Báguena *et al.*, 2015; Vela *et al.*, 2009).

Há vários estudos na literatura baseados em modelos matemáticos para tentar descrever a diminuição do fluxo permeado com o tempo em função da incrustação da membrana (Bhattacharya, 2001; Bahattacharjee e Datta, 2003). Hermia desenvolveu um modelo empírico baseado nas leis de filtração à pressão constante, concebendo quatro mecanismos distintos de incrustação: formação de torta, bloqueio completo, padrão e intermediário dos poros (Vela *et al.*, 2009).

Incrustações requerem limpezas frequentes nas membranas e elevam o consumo de energia na pressurização. Dessa forma, a análise do declínio do fluxo permeado com o tempo e a previsão dos mecanismos de incrustação que ocorrem na membrana em diferentes condições operacionais são essenciais para o aumento de vida útil da membrana e da redução dos custos do processo (Blankert *et al.*, 2006).

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o processo de NF de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado em um BRM inoculado com *Saccharomyces cerevisiae*. Os mecanismos de incrustação da membrana foram investigados simultaneamente de acordo com o modelo de Hermia, e foi analisada a eficiência do processo de NF como uma etapa de polimento para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Essa dissertação foi desenvolvida no Departamento de Engenharia Química (DEQ) em parceria com o Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), da Universidade Federal de Minas Gerais. A avaliação do processo de nanofiltração foi realizada em amostras de aterro sanitário pré-tratadas por Gomes (2016) em seu trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG.

O trabalho está dividido em cinco capítulos, sendo o primeiro composto pela introdução. O segundo apresenta uma revisão da literatura acerca dos conceitos de lixiviado de aterro sanitário, tratamentos convencionais e alternativos para esse tipo de efluente, fundamentos teóricos dos processos de separação por membranas (PSM) e da nanofiltração. Além disso, são abordados os principais fenômenos responsáveis para o declínio do fluxo permeado nos PSM e os modelos de Hermia e de resistência em série para investigação de incrustação na membrana. O terceiro apresenta os objetivos gerais e específicos deste estudo. No quarto capítulo, é

apresentado um artigo referente ao trabalho desenvolvido e, o quinto expõe as conclusões alcançadas após análises realizadas.

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aterros sanitários

Os aterros sanitários são uma das alternativas mais adequadas para a disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSU) no solo, uma vez que são projetados e regulados por normas que visam à redução dos impactos ao meio ambiente e à saúde pública. Mesmo nos países em que existem políticas e gestões que objetivam o reúso, a reciclagem e a minimização de resíduos, o aterro sanitário ainda é uma das opções preferenciais para disposição final de RSU (Allen, 2003).

Segundo a NBR 8419/1992 da Associação Brasileira de Técnicas (ABNT,1992), a disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários consiste em compactar esses rejeitos ao menor volume tolerável e confiná-los a menor área possível, cobrindo-os com uma camada de terra a cada etapa de compactação finalizada. Para a elaboração de um projeto de aterro, devem ser consideradas a impermeabilização de base, estabilidade dos maciços de terra e resíduos, sistemas de drenagem e coletas de águas pluviais, lixiviados e gases produzidos e, além disso, devem ser estabelecidos sistemas de operação, monitoramento, cobertura final e fechamento do aterro (Lange *et al.*,2003).

Embora sejam considerados como uma forma de disposição final segura para os RSU, os aterros sanitários podem causar impactos ambientais significativos ao meio ambiente, uma vez que a decomposição desses resíduos produz rejeitos que, se não drenados, coletados e tratados corretamente, podem contaminar o ar, solo e águas subterrâneas e superficiais (Moravia, 2010). A degradação dos resíduos ocorre por meio de complexas reações químicas, físicas e biológicas com os compostos orgânicos e inorgânicos presentes e, também, com as águas que infiltram ou são recirculadas no aterro (Castilhos Jr. *et al.*, 2003). Como resultado

dessas reações, os resíduos sólidos são transformados em compostos mais estáveis e são formados o biogás e o lixiviado (Fiore, 2004).

O biogás ou gás de aterro é composto por diversos gases, sendo o metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂) presentes em maior quantidade. Esses gases geralmente são queimados diretamente no aterro ou podem, também, serem aproveitados como fonte de energia: como combustível térmico, para geração de eletricidade, vapor, combustível veicular ou para abastecer gasodutos com outros gases já distribuídos (Castilhos Jr. *et al.*, 2003). Já o lixiviado produzido deve ser coletado pelo sistema de drenagem do aterro e encaminhado para tratamento, de modo que possa, posteriormente, ser lançado em um corpo receptor, atendendo aos padrões de emissão, ou reutilizado em outras atividades, isento de contaminação do solo, água subterrânea ou superficial.

2.2 Lixiviado de aterro sanitário

Os lixiviados de aterro sanitário podem ser definidos como efluentes resultantes da umidade natural presente nos resíduos, dos subprodutos da degradação de matéria orgânica e da água da chuva que infiltra e percola a cobertura e o interior das células do aterro (Moravia, 2007; Wojciechowska, 2017). Tratam-se de efluentes de composições química e microbiológica complexas e variáveis, uma vez que suas características dependem não só do tipo de resíduo que é aterrado, mas também das condições climáticas, do método de compactação dos resíduos nas células, da umidade, quantidade de água que é percolada, forma de operação e idade do aterro sanitário (Nascentes *et al.*, 2006).

Os lixiviados são caracterizados pelas elevadas concentrações de compostos orgânicos diversos, nitrogênio amoniacal, sais inorgânicos, cloretos e metais pesados (Kawahigashi *et al.*, 2014). Segundo Christensen e colaboradores (1994), os lixiviados podem ser definidos como uma solução aquosa de quatro grupos distintos: metais pesados (cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco), compostos inorgânicos, matéria orgânica dissolvida (como ácidos graxos voláteis e componentes refratários) e matéria orgânica xenobiótica, como fenóis, compostos halogenados, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, além de outras substâncias com características tóxicas.

O tempo de operação de um aterro sanitário é uma das variáveis que influenciam significativamente as características do lixiviado. Essa associação está relacionada às fases de decomposição dos resíduos nas células (Souto, 2009). Na fase inicial do processo, enquanto ainda há quantidade significativa de matéria orgânica biodegradável, ocorre uma rápida fermentação que resulta na formação de ácidos graxos voláteis de baixa massa molar (Welander *et al.*, 1997). Nessa etapa, grandes quantidades de matéria orgânica estão presentes no lixiviado, resultando em elevadas concentrações de DBO e DQO (Souto, 2009).

À medida que são formados os ácidos graxos voláteis, microrganismos metanogênicos se desenvolvem e os convertem em biogás. Nesse estágio, há significativa redução da DBO e de parte da DQO, uma vez que os compostos biodegradáveis ainda presentes são quase totalmente consumidos e convertidos em gases (Chian e DeWalle, 1976; Souto, 2009). Íons inorgânicos e substâncias que são de complexa e lenta assimilação pelos microrganismos, como os ácidos fúlvicos e húmicos, permanecem, ainda, no lixiviado. A amônia resultante das reações de decomposição também tem, ao longo do tempo, sua concentração elevada nesse efluente (Qasim e Chiang, 1994).

Durante a fase de fermentação ácida, há diminuição do pH do lixiviado, que pode atingir valores entre 4,5 e 7,5. Essa diminuição do pH está relacionada à elevada quantidade de ácidos orgânicos formados e gás carbônico dissolvido. Esses valores de pH tendem a aumentar com o tempo e o lixiviado passa a apresentar características neutras ou básicas, uma vez que esses ácidos são consumidos e a concentração de nitrogênio amoniacal no meio se eleva (Chen, 1996).

Lixiviados com pH inferiores a 7 podem apresentar quantidades mais elevadas de metais, uma vez que, em meios mais ácidos, esses elementos estão mais solúveis. Materiais inorgânicos como ferro, manganês, zinco, cálcio, magnésio e estrôncio são quantificados em concentrações superiores em amostras com características mais ácidas (Souto, 2009). Em lixiviados mais alcalinos, pode ocorrer a complexação e a precipitação desses elementos (Pohland e Harper, 1986). Além de depender do estágio da decomposição, a concentração e os tipos de metais presentes nesses efluentes dependem das características dos resíduos que são dispostos no aterro sanitário, sendo os de origem doméstica mais isentos desses elementos que os provenientes de indústrias (Christensen *et al.*, 2001; Silva, 2002).

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as características de lixiviados de aterros sanitários com menores tempos de operação e aqueles em um estágio de decomposição mais avançada.

Tabela 1 - Comparação entre características de lixiviados com diferentes tempos de operação

Constituintes	Concentrações no lixiviado	Concentrações no lixiviado
Tempo de operação do aterro (anos)	>1 – 2	> 5 – 10
pH	6	6,6 – 7,5
DQO (mg L ⁻¹)	3000 – 60000	100-500
DBO ₅ /DQO	0,6 - 1,0	0 - 0,3
COT (mg L ⁻¹)	1500 – 20000	80 – 160
N-NH ₃ (mg/L)	10- 800	20 – 40
SST (mg L ⁻¹)	200 – 2000	100 – 400
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	200 – 3000	100 – 400
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	50 – 1000	20 – 50
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	50 – 15000	50 – 200
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	200 – 3000	100 – 400

Fonte: O'leary e Tchobanoglous (2002)

É recorrente, principalmente em lixiviados mais antigos, a presença de compostos recalcitrantes, isto é, há maior concentração, nesses efluentes, de substâncias químicas que, por não serem facilmente degradadas pelos microrganismos, persistem no meio ambiente (Morais, 2005; Silva, 2002).

Segundo Silva (2002), a dificuldade à biodegradação está relacionada, principalmente, aos seguintes fatores:

- presença de compostos de elevada massa molar e estrutura química complexa, desprovidos de grupos funcionais reativos;
- interação ou complexação das moléculas com elementos químicos que as tornam pouco acessíveis às enzimas dos microrganismos;

- compostos cujas moléculas podem inativar as enzimas do metabolismo dos microrganismos, ou, ainda, serem tóxicas à microflora.

Nos lixiviados, a recalcitrância está associada, principalmente, à presença de substâncias húmicas (SH) (Souza, 2005). Esses compostos podem ser definidos como polímeros amorfos, de estruturas químicas complexas e heterogêneas, constituídos de grupos funcionais distintos, que podem interagir e, com frequência, alterar a conformação da molécula polimérica. São resultantes da decomposição de resíduos de origem animal e vegetal por reações de oxidação e polimerização da matéria orgânica (Stevenson, 1994).

Em função das diferenças de solubilidade em soluções aquosas de diferentes pH, essas macromoléculas orgânicas podem ser subdivididas em três grupos: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU) (Maia, 2003). De acordo com Kjeldsen e colaboradores (2002), a fração HU é muito pouco solúvel em qualquer pH, a AH é mais solúvel em meios alcalinos e a AF é solúvel em quaisquer meios.

As frações húmicas também diferem entre si na massa molar e na quantidade de grupos funcionais (Kawahigashi, 2012). A Tabela 2 apresenta os valores das massas molares e teores de carbono, nitrogênio e oxigênio dessas frações.

Tabela 2 - Propriedades químicas das frações húmicas

Parâmetro	Ácidos Fúlvicos	Ácidos Húmicos	Huminas
Massa Molar (Da)	640-5.000	10.000 – 100.000	>100.000
C (%)	42-47	51 -62	>62
O (%)	45-50	31-36	<30
N (%)	2,0-4,1	3,6-5,5	>5

Fonte: Bride (1994)

Ao caracterizar as substâncias húmicas presentes em amostras de lixiviados de idades distintas, Kang, Shin e Park (2002) verificaram que a concentração de componentes aromáticos e o tamanho molar dessas substâncias aumentam para aterros mais antigos.

Segundo M. Sir e colaboradores (2012), a fração orgânica que compõe os lixiviados de aterros sanitários é constituída, principalmente, de ácidos graxos voláteis e substâncias húmicas, sendo que as últimas podem atingir até 60% do total da matéria orgânica em aterros mais antigos.

2.3 Tratamento de lixiviados de aterros sanitários

Devido às elevadas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas nos lixiviados de aterros sanitários, esses efluentes possuem grande potencial poluidor para o solo e águas subterrâneas e superficiais. Dessa forma, requerem tratamento adequado antes de serem lançados em um corpo receptor ou reutilizados, de modo que os valores de seus parâmetros físicos, químicos e biológicos não causem impacto ao meio ambiente e atendam aos limites estabelecidos pelas legislações vigentes (Kawahigashi *et al.*, 2014).

No Brasil, a Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2011) dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA n° 357 de 2005 (CONAMA, 2005). Segundo este dispositivo, os lixiviados de aterros sanitários municipais devem atender às condições e padrões definidos no artigo 16.

Em Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (CERH-MG) definiram a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n° 01, de 05 de maio de 2008 que regulamenta as condições e padrões de lançamento de efluentes em Minas Gerais. Essa deliberação é mais restritiva que a imposta pela Resolução CONAMA n° 430/2011. Para atender aos padrões de lançamento nos cursos hídricos de Minas Gerais, os efluentes tratados oriundos de percolados de aterros sanitários devem apresentar concentrações de DQO de até 180 mg L⁻¹ ou tratamento com eficiência de redução no mínimo de 55% com média anual igual ou superior a 65% e concentração de nitrogênio amoniacal máxima de 20 mg L⁻¹.

A escolha de um tratamento adequado para o lixiviado depende, além da variabilidade da composição e volume desse efluente, dos custos de investimento e de operação, das técnicas disponíveis e da eficiência do tratamento para que sejam atendidas as exigências dos órgãos ambientais (Bidone, 2007; Queiroz *et al.*, 2011). Em geral, são utilizados sistemas de

tratamentos combinados, uma vez que não há método que consiga operar isoladamente e remover, com eficiência, elevadas concentrações de carga orgânica e, principalmente, de compostos recalcitrantes (Moravia, 2010).

Alguns dos métodos mais comumente empregados para o tratamento dos lixiviados oriundos de aterro sanitários, segundo Renou e colaboradores (2008), são:

- tratamentos biológicos, em que podem ser empregados processos aeróbios ou anaeróbios;
- tratamentos físico-químicos, dentre os quais podem-se citar a coagulação/floculação, flotação, adsorção, oxidação e precipitação química e arraste com ar;
- recirculação no próprio aterro sanitário;
- encaminhamento para as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), para que seja realizado o tratamento juntamente com os efluentes sanitários.

No Brasil, os sistemas baseados em tratamento biológico convencional em ETEs são os mais utilizados. Entretanto, o desempenho destas instalações é baixo, uma vez que não foram dimensionadas para tratar efluentes com características recalcitrantes como as de lixiviados de aterro sanitário (Fernandes *et al.*, 2006).

2.3.1 Tratamentos Biológicos

São processos de tratamento nos quais são utilizados microrganismos para realizar a degradação da matéria orgânica em gás carbônico (CO_2) e água, sob condições aeróbicas, e em gases metano (CH_4) e (CO_2) quando em meio anaeróbico (Orlando, 2014).

Os tratamentos biológicos são métodos comumente empregados para tratamento de lixiviados, uma vez que utilizam técnicas simples, de fácil operação e elevado custo-benefício para efluentes que possuem elevadas concentrações de DBO_5 . Lixiviados que possuem baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, elevados valores de razão DBO_5/DQO (acima de 0,5) e altas concentrações de ácidos graxos de baixa massa molar, são os mais indicados para esse tipo de tratamento (Renou *et al.*, 2008).

Para lixiviados oriundos de aterros com tempos maiores de operação, o tratamento biológico tem sua eficiência limitada, uma vez que esses efluentes podem apresentar grandes quantidades de substâncias recalcitrantes, metais pesados (que podem inibir o metabolismo dos microrganismos) e compostos tóxicos à microbiota, fazendo com que seja necessária a associação dos processos biológicos com tratamentos físico-químicos (Amaral, 2007; Moravia, 2010).

As técnicas mais frequentemente empregadas para tratamento biológico de lixiviado são as que envolvem processos aeróbios, como lagoas aeradas, lodos ativados, filtros biológicos, reatores sequenciais em batelada (RSB) e as que operam em condições de anaerobiose, como lagoas anaeróbias e reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (RAFA) (Kurniawan *et al.*, 2006).

As lagoas aeradas constituem uma modalidade das lagoas de estabilização, sendo que nelas o tratamento do efluente ocorre devido à atividade de microrganismos aeróbios presentes no meio. O suprimento de oxigênio é realizado por sistemas de aeração, com o intuito de manter uma concentração desse elemento em toda massa líquida. Trata-se de uma técnica de baixo custo de operação e manutenção, mas que depende da disponibilidade de grandes áreas e energia elétrica, das condições climáticas, de elevados tempos de detenção hidráulica e também requer pós-tratamento, uma vez que há elevada concentração de sólidos em suspensão (Kurniawan *et al.*, 2006; Renou *et al.*, 2008).

A utilização de lagoas aeradas está limitada ao tratamento de lixiviados com altas concentrações de matéria orgânica biodegradável, ou seja, pode apresentar bom desempenho de tratamento para lixiviados oriundos de aterros com pouco tempo de operação.

Nos processos em que são empregados lodos ativados, o efluente é introduzido em um reator para mistura com uma massa ativa de microrganismos, que, em meio aerado mecanicamente, realizam a biodegradação da matéria orgânica. Novos flocos são formados, sedimentados e parte dessa massa celular retorna ao tanque de aeração, aumentando a concentração de microrganismos no reator (Kurniawan *et al.*, 2010). Embora seja um método eficiente para remoção de matéria orgânica e amônia, tem se mostrado em desvantagem se comparado a outras técnicas para tratamento de lixiviados, uma vez que é fortemente influenciado pelas características do lixiviado, sensibilidade dos microrganismos à variação de pH, temperatura, deficiência de nutrientes, substâncias tóxicas e deficiência de nutrientes, além

de dificuldades relacionadas à sedimentabilidade dos lodos ativados (Lin *et al.*, 2000; Renou *et al.*, 2008).

Os reatores aeróbios sequenciais em batelada são uma modalidade do tratamento com lodos ativados, no qual as operações de alimentação, mistura, aeração, sedimentação, descarte do efluente tratado, repouso e remoção do excesso de lodo ocorrem em um único tanque, em etapas sequenciais (Von Sperling, 2002). Em função da biomassa presente no sistema, vazão e características do efluente, os períodos de duração de cada ciclo podem ser modificados, de modo a permitir remoções consideráveis de nitrogênio amoniacal e de matéria orgânica simultaneamente (Diamadopoulos *et al.*, 1997). Devido a essa flexibilidade operacional, esses reatores são mais aplicáveis para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários se comparados a outros processos biológicos (Kennedy e Lentz, 2000).

Os tratamentos biológicos anaeróbios também possuem facilidade operacional e, em geral, produzem quantidade inferior de lodo, o que reduz os custos de gerenciamento. Se comparado aos processos aeróbicos, apresentam eficiência inferior de remoção de matéria orgânica, além de reações a taxas mais lentas, mas produzem, no entanto, CH₄, que pode ser utilizado como fonte alternativa de energia (Berrueta *et al.*, 1992; Gomes *et al.*, 2009).

2.3.2 Tratamentos físico-químicos

Os processos físico-químicos são empregados visando, principalmente, à remoção de compostos inorgânicos e orgânicos de difícil degradação, podendo ser aplicáveis como técnicas de pré ou pós-tratamento de lixiviados. Devido à eficiência dessa técnica em degradar substâncias refratárias, é mais indicada para tratamento de lixiviados oriundos de aterros sanitários mais antigos, em que a relação DBO₅/DQO tem baixos valores e a concentração de nitrogênio amoniacal é elevada (Moravia, 2007; Wilszniewski *et al.*, 2006).

Embora as técnicas convencionais de tratamento físico-químico sejam eficientes na remoção de compostos recalcitrantes, são consideradas como métodos de elevados custos operacionais e que, em alguns casos, requerem a utilização de grandes quantidades de reagentes químicos adicionais, que, além de tornar o meio mais agressivo, pode conferir toxicidade ao efluente, inviabilizando o descarte deste em um corpo receptor (Alves, 2004; Obuli e Kurian, 2008).

A adsorção, coagulação-floculação e remoção por arraste ou precipitação química são os processos físico-químicos mais comumente utilizados no tratamento de lixiviados (Kurniawan et al., 2006).

A adsorção é o método geralmente aplicado para remoção de espécies químicas dissolvidas que podem ser adsorvidas em matrizes sólidas, como, por exemplo, o carvão ativado. No tratamento de lixiviados, é comumente utilizada na etapa final, visando à remoção de compostos orgânicos recalcitrantes, cor e metais pesados (Aziz et al., 2004). A principal desvantagem da adsorção é a frequente necessidade com que devem ser feitas as regenerações das colunas contendo carvão ativado, para a obtenção de um tratamento eficiente (Renou *et al.*, 2008).

Os processos de coagulação e floculação são amplamente utilizados como etapa anterior ao tratamento biológico com o objetivo de remover principalmente sólidos em suspensão. A coagulação desestabiliza as partículas coloidais pela ação de um agente coagulante e a floculação promove a aglomeração dessas partículas pequenas formando flocos que podem sedimentar. Esse método pode ser empregado, também, como etapa de polimento de efluente, com remoção de componentes orgânicos persistentes e metais pesados (Silva, 2002; Tatsi *et al.*, 2003). Possuem a desvantagem de gerar grande quantidade de lodo e aumentar a concentração de metais no efluente tratado, em virtude dos agentes coagulantes adicionados (Silva, 2004).

Altas concentrações de amônia no lixiviado podem comprometer a eficiência de tratamentos biológicos. Como método de reduzir a quantidade desse composto em tratamentos primários, são geralmente empregadas as técnicas de precipitação química ou por arraste com ar (*air stripping*). Li e colaboradores (1999) verificaram que a remoção de DQO em esgotos sanitários aumentou de 79 para 95% após precipitação química do íon amônio seguida de tratamento com lodos ativados.

No processo de *air stripping*, as substâncias voláteis presentes no lixiviado podem ser removidas por um processo físico de arraste com o ar. Para um efluente com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, é necessário que ocorra uma elevação de pH do meio, com o intuito de promover a transformação dos íons amônio em amônia livre. Essa técnica, no entanto, requer cuidadoso tratamento da fase gasosa arrastada, uma vez que a liberação de amônia na atmosfera pode causar severa poluição no ar (Li *et al.*, 1999; Moravia, 2010).

2.3.3 Recirculação

A recirculação é uma das opções de tratamento de lixiviado mais simples e de menor custo que existem. Consiste em aspergir esse efluente sobre as células do aterro sanitário em operação, contendo resíduos. Nesse sistema, a massa de rejeitos opera como um reator anaeróbio, no qual o lixiviado aspergido continua sofrendo processo de degradação, além de ter seu volume final reduzido em decorrência da evaporação natural (Moravia, 2010).

A recirculação do lixiviado promove aumento da umidade nos resíduos dispostos em aterros situados em locais nos quais a taxa de evaporação é superior à pluviométrica, favorecendo a distribuição de nutrientes, enzimas e acelerando as reações de biodegradação no aterro. Requer, no entanto, que haja um controle de pH, pois em meios mais ácidos há redução da atividade dos microrganismos anaeróbios e, conseqüentemente, aumento do tempo de degradação (Bae *et al.*, 1998; Moravia, 2010).

Os elevados riscos de poluição ambiental devem ser levados em consideração quando for adotada essa técnica de tratamento, uma vez que danos na camada impermeabilizante de fundo das células do aterro podem levar à infiltração de lixiviado no solo e nas águas subterrâneas.

2.3.4 Co-tratamento em ETE

O envio de lixiviado oriundo de aterros sanitários para tratamento em ETEs municipais é uma prática muito comum no Brasil. Trata-se de uma alternativa que pode ser viável, de fácil manutenção e baixos custos de operação, principalmente se a central de tratamento está localizada próxima ao aterro (Ahn *et al.*, 2002). Requer, no entanto, que sejam realizadas avaliações técnicas quanto à capacidade das instalações da ETE em receber esse incremento de matéria orgânica, além da presença de compostos recalcitrantes, metais pesados e amônia, que podem reduzir significativamente o desempenho do tratamento convencional utilizado para os esgotos domésticos (Ceçen e Aktas, 2004).

Além da presença de compostos inibitórios e recalcitrantes no lixiviado, a proporção volumétrica ideal desse efluente a ser tratado em conjunto com o esgoto sanitário é, ainda, um dos desafios enfrentados com a adoção dessa prática. Mannarino e colaboradores (2011) verificaram que quando essa proporção é superior a 2%, a qualidade do efluente tratado é comprometida.

Segundo Campos (2014) parte dos componentes do lixiviado é tratada ou removida em ETE, porém parte significativa é diluída. Segundo ele, não há segurança efetiva nas análises de DBO, DQO, nitrogênio, fósforo e metais, uma vez que considerar a eficiência baseada nesses parâmetros não oferece garantia sobre os componentes presentes nos efluentes da ETE, sendo necessário, portanto, aumentar o número de variáveis monitoradas. Além disso, são comuns os problemas de corrosão, odor, cor e aumento no consumo de produtos químicos nas ETEs.

2.3.5 Novas tendências para o tratamento de lixiviado

Com o intuito de obter melhores resultados no tratamento de lixiviados, principalmente com aqueles que contêm altas concentrações de compostos recalcitrantes, e, conseqüentemente atender aos padrões ambientais exigidos para lançamento desses efluentes em corpos receptores, outras tecnologias têm sido estudadas, desenvolvidas e aplicadas. Dentre elas, podem-se citar os métodos em que se empregam os processos oxidativos avançados e de separação por membranas (Peyravi *et al.*, 2016; Sarria *et al.*, 2003).

2.4 Processos de separação por membranas (PSM)

Segundo Habert e colaboradores (2006), são processos de separação que utilizam uma membrana como barreira seletiva e que, sob a ação de uma força motriz, é capaz de restringir total ou parcialmente o transporte de espécies químicas presentes entre fases. São uma alternativa aos processos de separação clássicos, sendo que a aplicação das distintas técnicas de PSM dependerá da morfologia e natureza do material que constitui a membrana e da força motriz empregada na operação, que conferem diferentes características de seletividade e permeabilidade às tecnologias de separação.

A capacidade seletiva de uma membrana porosa está relacionada às diferenças entre os tamanhos dos poros da membrana e das espécies presentes na solução, sendo que, para processos em que é utilizado o gradiente de pressão como força motriz, o coeficiente de rejeição (R_{ej}) pode ser utilizado para avaliar a seletividade da membrana a uma dada espécie. Esse coeficiente pode ser definido como a relação entre a concentração desse composto na alimentação e na solução pós-filtração (permeado) (Habert *et al.*, 2006).

Assim como a seletividade, o fluxo permeado também é um parâmetro que determina a *performance* da separação por membranas. Ele representa a vazão de permeado que percola através da membrana por unidade de área (Mulder, 1996). A uma determinada pressão de operação, são medidos valores de fluxo permeado ao longo do tempo, sendo que o objetivo é obter fluxos permeados elevados a menores pressões possíveis.

A tecnologia de separação por membranas tem sido amplamente estudada e aplicada nas últimas décadas para o tratamento de lixiviados em vários países. Dentre os principais processos utilizados para o tratamento desses efluentes estão a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (Renou *et al.*, 2008).

A microfiltração (MF) pode reter partículas com diâmetro superiores a 0,1 μm e é indicada para processos em que se deseja separar materiais em suspensão, bactérias e moléculas de massa molar maior que 500 kDa (Habert *et al.*, 2006). Por utilizar membranas com menor resistência hidrodinâmica, pressões de operação não tão elevadas (0,5 a 2 atm) são suficientes para realizar a separação (Mulder, 1996). Tem sido aplicada em associação a tratamentos biológicos e pós etapas de coagulação/floculação no tratamento de água e efluentes.

A ultrafiltração (UF) é efetiva para reter partículas e macromoléculas com massas molares superiores a 5 kDa, a pressões de operação que podem variar de 1 a 7 atm (Habert *et al.*, 2006). Assim como as membranas de MF, são comumente associadas aos reatores biológicos ou empregadas como etapa anterior as de polimento, como OI e NF, por exemplo. Davor e colaboradores (2016) avaliaram a integração dos processos de adsorção/UF e coagulação/UF como opções de pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário para serem submetidos a uma etapa de NF e OI. Eles verificaram que no processo de UF, a remoção de COT e DQO pós etapa de adsorção foi 84,83% e 26,5% superiores à UF pós-coagulação, respectivamente.

A osmose inversa (OI) é uma operação muito estudada para purificação de lixiviado de aterro sanitário, pois além de reter componentes orgânicos presentes nesse efluente, a separação é realizada também, em nível iônico, com a remoção de sais inorgânicos dissolvidos (M. Sir *et al.*, 2012). Para a OI, são utilizadas membranas densas e pressões de operação muito elevadas (15 a 80 atm), sendo que é de grande importância econômica a determinação de pressões de operação mínimas que poderiam garantir elevada eficiência para o processo (Habert *et al.*,

2006). Ao avaliar a eficiência do tratamento com OI para o lixiviado de aterro sanitário, M. Sir e colaboradores (2012) verificaram remoção maior que 95% de COT, ácidos húmicos, sólidos dissolvidos totais e íons, sendo que para os íons divalentes essa remoção foi superior a 99%.

Com propriedades intermediárias entre os processos de UF e OI, a nanofiltração (NF) também aparece como um processo de tratamento mais econômico e promissor para polimento de lixiviado de aterro sanitário. Como objetivo de estudo desse trabalho, considerações importantes sobre a NF serão descritas no tópico 2.7 deste trabalho.

O desafio para utilização dos PSM está relacionado, principalmente, ao acúmulo e/ou deposição de solutos na superfície da membrana. Esses fenômenos são conhecidos como polarização de concentração e incrustação (*fouling*) e serão abordados com mais detalhes nos itens 2.8 e 2.9.

2.5 Biorreatores com membranas (BRM)

A associação entre os PSM e tratamento biológico é considerada como um grande avanço para o tratamento de efluentes. Nesse contexto, os biorreatores com membranas (BRM) têm sido empregados para tratamento de diversas tipologias de efluentes, dentre eles, lixiviados de aterros sanitários (Van Dijk e Roncken, 1997).

Os BRMs operam em sua maioria com sistema de lodos ativados, sendo que, no reator, as membranas atuam como barreira seletiva para os flocos contendo os microrganismos, deixando haver a permeação somente de efluente tratado. Nesse sistema, as membranas substituem a etapa de sedimentação necessária nos tratamentos convencionais e, conseqüentemente, a área requerida para as instalações de tratamento de efluente é reduzida (Sarria *et al.*, 2011).

Com a utilização de membranas de MF e UF associadas ao tratamento biológico, os BRMs podem tratar efluentes compostos por substâncias de difícil degradação. Os BRMs geralmente operam com elevado tempo de retenção celular ou idade do lodo, permitindo o desenvolvimento de microrganismos que são capazes de metabolizar compostos persistentes (Le-Clech *et al.*, 2003).

A conjugação dos BRMs com uma etapa posterior de NF permite melhores resultados para o tratamento de lixiviados oriundos de aterros sanitários mais antigos. Isso ocorre porque

a-associação da NF, como pós-tratamento a esse biorreator promove a remoção de compostos recalcitrantes e de metais pesados que esses processos isolados poderiam não ser capazes de tratar (Guanghui *et al.*, 2014).

O desenvolvimento e a aplicação dos BRMs ainda são um desafio para o tratamento de efluentes, principalmente para o emprego em grande escala. Além do investimento para aquisição das membranas, problemas relacionados à incrustação provocam diminuição do fluxo permeado ao longo da operação, aumenta o tempo necessário para o tratamento do volume total de efluente, eleva a demanda de energia e requer limpezas frequentes ou mesmo a substituição da membrana, o que eleva os custos operacionais. Os principais fatores que interferem na incrustação nesse sistema estão relacionados às condições operacionais, às características do efluente a ser tratado, aos subprodutos resultantes do metabolismo dos microrganismos, aos coloides e precipitados inorgânicos (Stephenson *et al.*, 2001; Peyravi *et al.*, 2016).

2.6 Biorreatores inoculados com leveduras

A escolha do microrganismo que realizará a biodegradação de determinado efluente é fundamental para o bom desempenho dos BRMs. Nesse sentido, a utilização de cultura de fungos para realizar o tratamento de efluentes contendo uma variedade de compostos poluentes tem sido cada vez mais estudada.

As leveduras são fungos unicelulares não filamentosos, com espécies que podem se apresentar sob diversas formas, em diferentes *habitats* e com distintos metabolismos. Possuem células que, em geral, são maiores que as bacterianas e que têm a capacidade de se desenvolverem em uma ampla faixa de pH (3 a 10), ao passo que as das bactérias crescem preferencialmente em meios mais neutros.

As leveduras podem metabolizar uma variedade de compostos orgânicos (solúveis ou não) e nutrientes, sendo que, como fonte de nitrogênio, podem utilizar tanto o inorgânico quanto o orgânico (Rose e Harrison, 1987; Dan, 2002; Deak, 2005).

Entre as espécies que compõe o grupo das leveduras, a *Saccharomyces cerevisiae* é não patogênica, de manipulação segura, e que já é muito utilizada na indústria, principalmente para fabricação de pães e bebidas. Além de sua aplicação no ramo alimentício, essa levedura tem ganhado notoriedade como uma alternativa para tratamento de efluentes contendo metais

pesados, pois possui a capacidade de bioacumular esses materiais em uma variedade de condições externas (Wang e Chen, 2006).

Brito (2013) avaliou o uso de um sistema de BRM inoculado com biomassa *S. cerevisiae* para tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os resultados demonstraram que o sistema foi eficiente na remoção de DQO (68%), substâncias húmicas (68%) e cor (79%).

Segundo Wichitsathian e colaboradores (2004), a utilização de leveduras para tratamento biológico em detrimento das bactérias pode reduzir as taxas de incrustação na membrana no BRM. Isso ocorre porque as leveduras possuem células grandes, capazes de formarem flocos maiores que os bacterianos, pouco sedimentáveis e de baixa aderência à membrana, podendo ser facilmente removíveis. Os autores compararam um BRM inoculado com levedura e outro com bactérias, para efetuar o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, e verificaram que a vida útil da membrana do BRM com bactérias foi quase três vezes menor do que o com leveduras.

2.7 Nanofiltração (NF)

A NF é uma técnica relativamente nova entre os processos de separação por membranas que têm como força motriz o gradiente de pressão. Com propriedades seletivas intermediárias aos dos processos de OI e UF, a NF tem sido utilizada para dessalinização de água do mar e tratamento de água e diversos tipos de efluentes (Hilal *et al.*, 2004; Hussain *et al.*, 2008).

As membranas de NF são, em geral, compostas por poros com tamanhos que variam entre 0,5 a 1,5 nanômetros (Pontalier *et al.*, 2005) e possuem massa molar de corte entre 200 a 1.000 Daltons para solutos orgânicos dissolvidos. Possuem rejeições moderadas para íons monovalentes e elevadas para os multivalentes (Baker, 2004), sendo que, para os monovalentes, como íons Na^+ e Cl^- , podem ser observadas remoções de 50 a 90%. Já para íons divalentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} e So_4^{2-} , retenções superiores a 90% podem ser obtidas (Mulder, 1996).

Vários mecanismos estão envolvidos nos processos de separação por membranas de NF. Exclusão por tamanho, interações eletrostáticas entre a membrana e espécies carregadas, diferenças de solubilidade e difusividade, exclusão dielétrica e diferenças de energia superficial são as principais indicadas na literatura. O tamanho e a carga dos solutos influenciam diretamente no processo de rejeição pelas membranas de NF (Schafer *et al.*, 2005). Embora a

membrana seja o principal elemento de estudo, parâmetros relacionados à operação devem ser considerados, com o intuito de entender o mecanismo de separação.

A rejeição de solutos sem carga ocorre principalmente em função do tamanho e polaridade do soluto e das propriedades da membrana como tipo de material, poros e carga (Kosutic e Kunst, 2002). Segundo Pages e colaboradores (2013), a rejeição de solutos com massas molares semelhantes pode ser muito diferente, pois a exclusão pode não ocorrer em função apenas do tamanho da partícula. Além das características das moléculas, pressão de operação, concentração da alimentação e fenômenos como adsorção e polarização de concentração influenciam no PSM.

A rejeição de solutos com carga também é determinada, tanto pelas propriedades dos solutos, quanto pelas interações elétricas desses com a superfície da membrana, uma vez que se sabe que a carga superficial das membranas de NF é influenciada pelas características da alimentação. Em contato com soluções eletrolíticas, as membranas podem adquirir carga elétrica por adsorção de íons, macromoléculas carregadas e polieletrólitos presentes na solução, bem como pela dissociação de grupos funcionais presentes na membrana (Schafer *et al.*, 2005). Quando carregadas positivamente, as membranas repulsam os cátions, especialmente os divalentes, como o Ca^{2+} e atraem os ânions. Quando presentes grupos com carga negativa sobre a superfície da membrana, solutos de mesma carga são repelidos e, os de carga contrária, atraídos (Baker, 2004).

A separação iônica resultante da interação eletrostática entre os íons presentes na alimentação e a carga superficial da membrana também é, muitas vezes, resultante da combinação da exclusão por tamanho e por efeito Donnan (Baker, 2004). O efeito Donnan aparece quando duas regiões que contém eletrólitos são separadas por uma membrana que seja impermeável a um deles. O eletrólito rejeitado modifica a interface membrana/solução e o equilíbrio entre a carga iônica das fases (alimentação/permeado), provocando a permeação de íon de mesma carga através da membrana (Schafer *et al.*, 2005).

As membranas de NF comparam-se as de OI quanto às elevadas rejeições de sais em soluções com concentrações desses compostos inferiores a 1.000 ou 2.000 ppm. Requerem, no entanto, pressões de operação até cinco vezes inferiores às da OI e fornecem maiores valores de fluxo permeado (Mulder, 1996). Essas características tornam as membranas de NF promissoras para o tratamento de efluentes, principalmente em etapas de polimento, com objetivo de reúso do efluente tratado.

Fenômenos como a polarização de concentração e incrustação na membrana podem limitar a viabilidade técnica e econômica dos processos de NF, uma vez que podem provocar a diminuição do fluxo permeado ao longo da operação e reduzir o tempo de vida útil da membrana.

2.7.1 Nanofiltração para tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Por apresentarem elevadas eficiências de remoção de poluentes e por operarem a menores pressões de operação, se comparadas às membranas de OI, as membranas de NF têm características que as tornam promissoras para serem utilizadas como polimento lixiviados de aterro sanitário, produzindo um efluente tratado com elevado potencial de reúso (Jakopovic *et al.*, 2008).

Vários pesquisadores investigaram a possibilidade de aplicação do processo de NF como unidade de pós-tratamento do permeado de BRM para tratamento de lixiviado (Li *et al.*, 2010; Ince *et al.*, 2010).

Insel e colaboradores (2013), compararam os processos de NF e OI como etapa de polimento para tratamento de um lixiviado de aterro sanitário com concentrações iniciais 18.685 mg L^{-1} e 2.075 mg L^{-1} de DQO e nitrogênio total Kjeldahl (NTK), respectivamente. Após tratamento em um BRM, o permeado foi submetido aos processos de NF e OI, paralelamente. Remoções de 84,49 e 90,69% de DQO e 66,77 e 95 % de NTK foram obtidas para a NF e OI, respectivamente.

Jakopovic e colaboradores (2008), ao investigarem o processo de NF para tratamento do permeado de um BRM de uma amostra de lixiviado, observaram remoção superior a 92% de DQO com o sistema. Resultados similares foram obtidos por Campanha e colaboradores (2011), após tratamento do lixiviado por processo integrado de MBR e NF em que uma concentração inicial de 16.360 mg L^{-1} de DQO foi reduzida a 1.145 mg L^{-1} , após passagem pelo sistema.

Robinson (2007) reporta remoções de DQO e N-NH_3 próximas a 98 e 100%, respectivamente, com o tratamento conjunto realizado por BRM e a NF como etapa de polimento. Esses resultados foram verificados no tratamento realizado em um aterro no Reino

Unido, para concentrações iniciais de 5.000 mg L⁻¹ e 2.000 mg L⁻¹ de DQO e N-NH₃, respectivamente.

2.8 Polarização de Concentração (PC)

Durante a permeação de uma solução pela membrana, o soluto é parcialmente retido próximo à superfície dessa material. O acúmulo de soluto na superfície da membrana provoca um gradiente de concentração entre a camada polarizada na superfície da membrana e o seio da solução, acarretando um fluxo difusivo de retorno de soluto em direção à alimentação, descrito pela Lei de Fick, conforme indicado na Equação 1. Esse fenômeno é descrito como polarização de concentração (Habert *et al.*, 2006). A Figura 01 apresenta uma representação esquemática da PC.

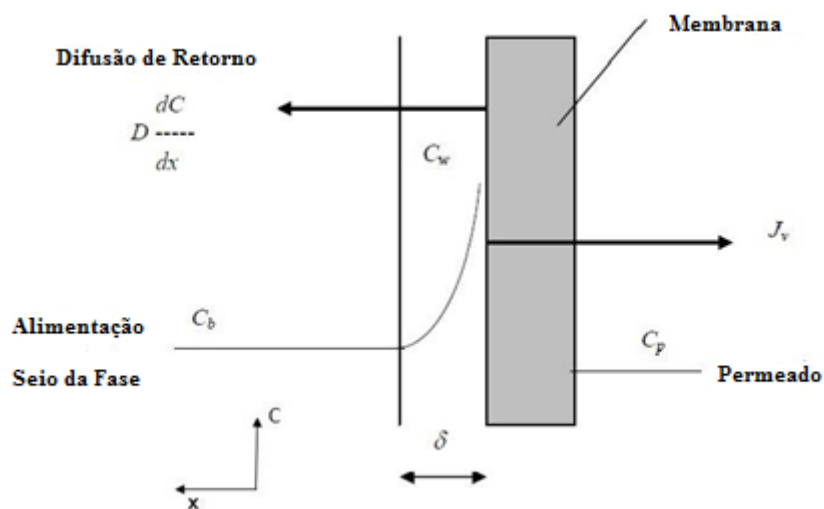


Figura 1 - Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração
Fonte: Adaptado de Silva (2009).

$$J_r = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

Quando atingido o equilíbrio, no estado estacionário, o balanço de massa para o soluto é descrito pela Equação 2:

$$J_v.C - J_v.C_p + D \frac{dc}{dx} = 0 \quad (2)$$

em que J_r é o fluxo de massa difusivo de soluto, D é o coeficiente de difusividade mássica, C é a concentração do soluto, dc/dx o gradiente de concentração em relação à distância à membrana, J_v é o fluxo de permeado, C_b a concentração de soluto no seio da solução, C_p concentração de soluto no permeado e C_w é a concentração de soluto na superfície da membrana.

A PC provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente através da membrana, com conseqüente diminuição no fluxo permeado em relação ao fluxo do solvente puro obtido na mesma pressão de operação. Esse fenômeno geralmente ocorre de modo rápido no início da operação e, nos processos de NF, a redução do fluxo permeado causada pela PC corre, predominantemente, em função do aumento da pressão osmótica através da membrana em função dos íons retidos em sua superfície e da formação de gel por moléculas orgânicas (Schafer *et al.*, 2005). A Figura 2 representa esquematicamente a influência da PC e incrustação no fluxo permeado de uma solução submetida a um PSM.

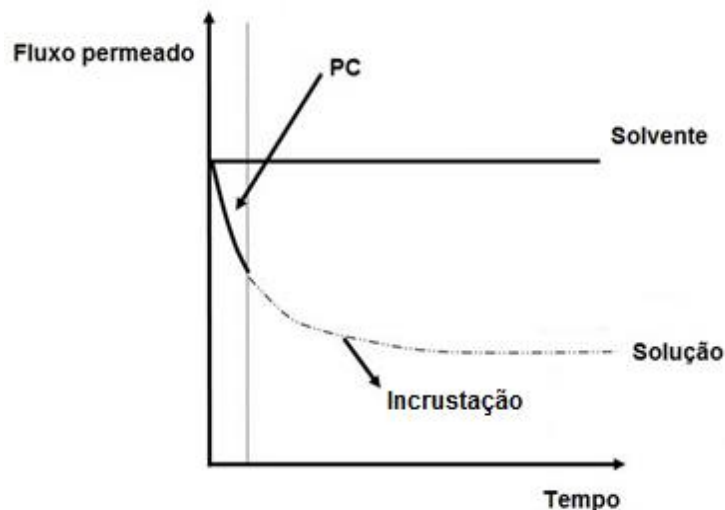


Figura 2 - Representação esquemática da influência da PC no fluxo permeado com o tempo

Em sistemas operados em escoamento tangencial (*cross-flow*), um equilíbrio entre o fluxo convectivo do soluto em direção à membrana, arrastado pelo fluxo do solvente e o fluxo

difusivo de retorno ao seio da solução pode ser alcançado. Nessas condições, o sistema pode ser operado em condições de regime estabelecido de transferência de massa, independentemente do tempo, com fluxo permeado constante (Habert *et al.*, 2006).

A variação do fluxo permeado com o aumento da pressão de operação tende a ser, em um dado momento, nula em processos em que o escoamento da alimentação é tangencial. A baixas pressões, menores são as concentrações dos solutos nas proximidades da superfície da membrana e, elevados são os coeficientes de transferência de massa, sendo mínimos os efeitos de PC. À medida que se aumenta a pressão de operação, o aumento do fluxo permeado eleva a concentração dos solutos nas proximidades da membrana e, conseqüentemente, um aumento da resistência equivalente no transporte do solvente, devido à PC. Dessa forma, um fluxo limite é atingido (Habert *et al.* 2006; Silva, 2009). A Figura 03 representa, de forma simplificada, o estabelecimento do fluxo limite. Nela, há uma comparação entre os efeitos da variação da pressão de operação sobre a NF de uma solução, e a influência desse parâmetro sobre um solvente puro.

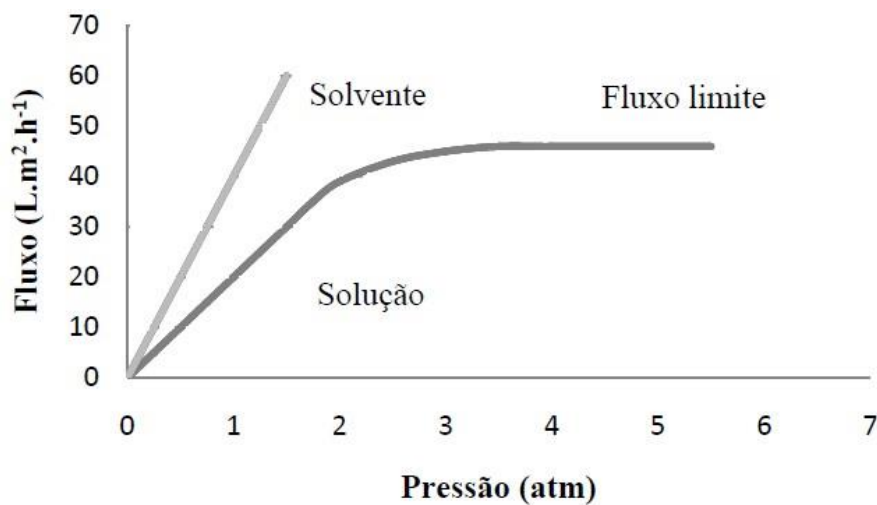


Figura 3 - Representação esquemática de fluxo limite

O fenômeno de PC é considerado como um fenômeno reversível, de modo que alterações na velocidade de escoamento tangencial da corrente de alimentação e estabelecimento de turbulência na superfície da membrana podem minimizar a sua formação. A elevação da velocidade de alimentação do sistema pode reduzir a espessura da camada polarizada da membrana, com conseqüente aumento do fluxo permeado (Baker, 2004; Schafer *et al.*, 2005).

Embora seja considerado um fenômeno reversível, a PC pode favorecer a formação de mecanismos de incrustação na membrana, como formação de camada gel, precipitação e adsorção de solutos (Schafer *et al.*, 2015).

2.9 Incrustação da Membrana

Uma das principais limitações da utilização dos PSM é a formação de incrustação (*fouling*). Este fenômeno provoca a redução do fluxo permeado, uma demanda maior de energia, limpezas frequentes da membrana ou mesmo a sua substituição, elevando os custos operacionais do processo (Liao *et al.*, 2004).

Os principais fatores que favorecem a formação do *fouling* são: adsorção de partículas na superfície da membrana e no interior dos seus poros, depósito de compostos em suspensão sobre a membrana, com formação de torta, bloqueio dos poros por solutos (tanto na superfície como no seu interior), deposição de substâncias que excederam seu limite de solubilidade (*scaling*), colonização por bactérias (*biofouling*) e formação de camada gel por macromoléculas (Habert *et al.*, 2006 ; Schafer *et al.*, 2005).

Em membranas de NF e OI, a própria pressão de operação é um fator limitante, uma vez que as concentrações dos solutos podem ser levadas a excederem seu limite de solubilidade e, portanto, precipitam sobre a superfície da membrana. Nesses sistemas, a concentração de sais dissolvidos é geralmente aumentada de 4 a 10 vezes (Van de Lisdonk *et al.*, 2000). A deposição de materiais com formação de camada de torta sobre a membrana é mais esperada para membranas cujos poros são menores. Nesses processos, a capacidade de rejeição de materiais é maior, resultando numa camada de soluto na superfície da membrana, com alta resistência ao fluxo permeado. No entanto, este tipo de *fouling* é mais fácil de ser removido pelas limpezas do que as incrustações que ocorrem no interior dos poros (Silva, 2009).

Fouling pode comprometer a qualidade do permeado, uma vez que a sua ocorrência pode alterar o mecanismo de retenção pela membrana (Schafer *et al.*, 2004). Nystrom e colaboradores (1995) demonstraram que a formação de uma camada gel sobre a membrana reduziu a retenção de ácidos húmicos, quando o processo de separação ocorreu com uma solução de cloreto de ferro. Seidel e Elimelech (2002) observaram um decréscimo na retenção de sólidos dissolvidos totais devido à formação de incrustação da membrana, especialmente na presença de íons cálcio.

Assim, realizar um pré-tratamento da solução de alimentação, determinar as melhores condições de operação da membrana para o processo de NF, bem como realizar limpezas frequentes, são medidas que podem reduzir os efeitos do *fouling* (Pertile, 2013). No entanto, realizar estudos do declínio do fluxo permeado com o tempo e prever os mecanismos de incrustação em diferentes condições operacionais também auxiliam a minimizar o *fouling* e, conseqüentemente, colaboram para o aumento de vida útil da membrana e da redução dos custos do processo (Blankert et al., 2006).

2.10 Investigação da incrustação na membrana

2.10.1 Modelo das resistências em série

A elevação da resistência hidrodinâmica de um PSM pode ser descrita pelo modelo de resistências em série. Nesse modelo, a força motriz da operação é contraposta à resistência da própria membrana, pela resistência provocada pela PC e pelo *fouling* (Silva, 2009). Nesse modelo, o fluxo permeado obtido pode ser relacionado à pressão de operação aplicada no sistema e a resistência hidráulica total à permeação, conforme Equação 3.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (3)$$

em que μ é a viscosidade da solução de alimentação, R_t é a resistência hidrodinâmica total à permeação, expressa como a soma de todas as resistências que acontecem durante o processo.

A resistência total à permeação (R_t) pode ser atribuída à própria resistência da membrana (R_m), à combinação de resistência reversíveis (R_{fr}) e às resistências irreversíveis (R_{fir}). A Figura 4 ilustra os possíveis fenômenos que podem provocar resistência (reversível ou irreversível) à transferência de massa em uma membrana porosa.

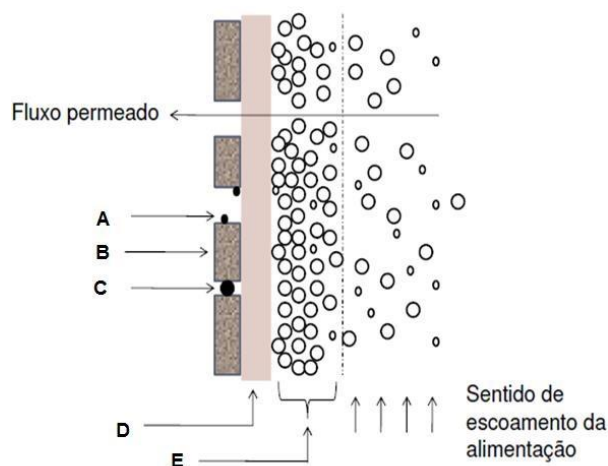


Figura 4 - Ilustração de fenômenos que podem provocar resistência (reversível ou reversível) à permeação: (A) adsorção de soluto nos poros da membrana; (b) própria membrana; (c) entupimento dos poros; (d) formação de camada gel/torta; (e) PC

Fonte: adaptado de Habert *et al.* (2006).

R_{fr} é majoritariamente atribuída aos fenômenos de CP, adsorção de componentes e formação de camada de torta sobre a membrana (Andrade *et al.*, 2017). O declínio do fluxo ocasionado por resistências reversíveis pode ser revertido por mudanças nas condições de operação e pela realização de limpezas mecânicas na membrana, como a passagem de água por esse material durante algum tempo. As resistências irreversíveis, no entanto, são ocasionadas por adsorções físicas ou químicas de solutos na membrana, entupimento dos poros e formação de uma camada gel sobre a membrana. R_{fir} somente pode ser removida por meio de limpezas químicas e, em alguns casos, levam à necessidade de substituição da membrana (Schafer *et al.*, 2005).

A diferença de pressão osmótica através da membrana pode ser negligenciada nos processos de MF e UF. Nos sistemas de NF e OI, no entanto, a elevada concentração de íons e, até de macromoléculas nas proximidades da membrana, reduzem a pressão de operação efetiva do sistema (Schafer *et al.*, 2005). Dessa forma, a resistência total à filtração (R_f), atribuída às resistências reversíveis, irreversíveis e, desconsiderando-se a resistência da membrana, pode ser obtida por meio da Equação 4.

$$R_f = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu J_{ef}} - R_m \quad (4)$$

em que J_{ef} é o fluxo permeado da solução obtido quando é estabelecido um fluxo constante ao final da filtração, $(\Delta P - \Delta \pi)$ é a pressão efetiva do processo, isto é, a diferença entre a pressão de operação e a pressão osmótica do sistema $(\Delta \pi)$. $\Delta \pi$, por sua vez, representa a diferença entre a pressão osmótica da solução em contato com a membrana e a da solução permeada (Habert *et al.*, 2006).

Em processos que utilizam membranas porosas como MF, UF e NF, a resistência intrínseca da membrana (R_m) é função das características desse material, como diâmetro médio e distribuição dos poros, espessura, hidrofilicidade, hidrofobicidade e da viscosidade do solvente que a permeia (Habert *et al.*, 2006; Brito, 2013). A Equação 5 demonstra como a R_m pode ser determinada ao ser permeada água pura (solvente) pela membrana.

$$R_m = \frac{1}{L_p \mu} \quad (5)$$

Em que L_p é a permeabilidade hidráulica da membrana, determinada por meio da permeação de água pura em diferentes pressões de operação e μ , a viscosidade da água.

Conforme mencionando anteriormente, o declínio do fluxo ocasionado por resistências reversíveis é capaz de ser total ou parcialmente recuperado por meio de limpezas físicas da membrana. Dessa forma, a resistência imposta à passagem de um solvente pela membrana após esse procedimento é atribuída às resistências irreversíveis e podem ser determinadas por meio da Equação 6.

$$R_{fir} = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu J_w} - R_m \quad (6)$$

em que J_w representa o fluxo permeado obtido com água pura no estado estacionário, após limpeza física da membrana.

A resistência reversível pode ser determinada, então, pela diferença entre a resistência total à filtração (R_f) e a resistência irreversível.

2.10.2 Modelo de Hermia

Hermia desenvolveu um modelo matemático empírico baseado em processos de separação operados a pressão constante, capaz de prever a formação de incrustação por meio de quatro mecanismos distintos. Esse modelo foi elaborado para filtrações em escoamento transversal, conforme indicado na Equação 7 e, posteriormente, foi adaptado a filtrações em escoamento tangencial, Equação 8 (Field *et al.*, 1995; Vela *et al.*, 2008).

$$\frac{d^2t}{dV_2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (7)$$

$$\frac{dJ}{dt} J^{n-2} = k (J - J^*) \quad (8)$$

Em que t é o tempo de filtração, V é o volume permeado, k e n são constantes que caracterizam o processo de filtração, J o fluxo permeado inicial e J^* o fluxo no estado estacionário.

Os mecanismos de incrustação propostos pelo modelo de Hermia para sistema com escoamento tangencial preveem a redução contínua do fluxo permeado até valores nulos. Em escoamentos tangenciais, no entanto, um estado estacionário é, teoricamente, alcançado. Entretanto, na prática, esse estado não é rigorosamente atingido, uma vez que com tempos muito longos de operação, o fluxo permeado é reduzido lentamente, até um fluxo nulo ser alcançado. Dessa forma, os modelos de Hermia previstos para a filtração em *dead-end* também ocorrem para a filtração em *cross-flow* (Vela *et al.*, 2008). Kaya e colaboradores (2010) utilizaram o modelo de Hermia para sistema em escoamento tangencial em um processo de NF para o tratamento de efluentes da indústria de papel. Os bons ajustes dos dados experimentais ao modelo utilizado podem prever o predomínio de formação de torta para as pressões de operação investigadas.

Para diferentes valores de n utilizados, a Equação 3 descreve distintos tipos de mecanismos para o *fouling*. Assumindo $n=2$ (modelo de bloqueio completo); $n=1,5$ (modelo de bloqueio padrão), $n=1$ (modelo de bloqueio intermediário), e $n=0$ (modelo de formação de camada de torta). A Figura 05 ilustra os mecanismos de incrustação abordados por Hermia.

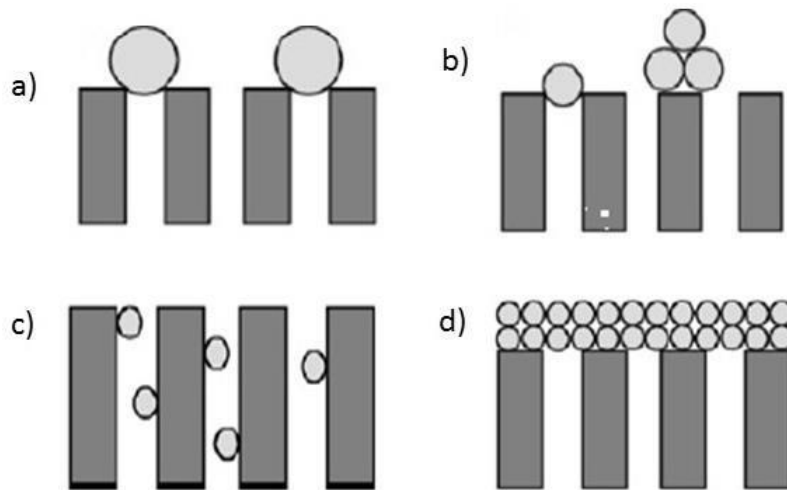


Figura 5 - Ilustração dos mecanismos de incrustação considerados pelo modelo de Hermia: a) bloqueio completo dos poros; (b) bloqueio intermediário; (c) bloqueio padrão; (d) formação de torta
Fonte: adaptado de Vela *et al.* (2008)

Bloqueio completo dos poros

De acordo com esse modelo, o *fouling* ocorre quando o tamanho das moléculas do soluto é maior que o tamanho dos poros (Hwang e Lin, 2002). Ao se aproximar da superfície da membrana, uma molécula bloqueia completamente um poro e, nesse modelo, é considerado que uma molécula nunca se deposita sobre outra. O fluxo permeado nos poros livres não é afetado, mas a área superficial efetiva de permeação da membrana reduz em função do bloqueio completo dos poros ao longo do tempo de operação, acarretando redução no fluxo permeado (Bowen *et al.*, 1995). A Equação 9, linearizada, expressa o fluxo permeado *versus* tempo para esse mecanismo.

$$\ln(J^{-1}) = \ln(J_0^{-1}) + kt \quad (9)$$

em que J é o fluxo permeado, t o tempo, J_0 é o fluxo permeado inicial e k é o coeficiente de transferência de massa.

Bloqueio intermediário dos poros

Nesse modelo, o bloqueio dos poros ocorre em função da obstrução desses por moléculas de tamanhos similares a eles. É menos restritivo que o modelo de bloqueio completo, uma vez que a sobreposição das moléculas é considerada e, portanto, nem todo soluto que se aproximar da membrana poderá bloquear um poro, podendo depositar-se sobre os demais (Vela *et al.*, 2008). A Equação 10 expressa o fluxo permeado *versus* tempo para esse mecanismo.

$$J^{-1} = J_0^{-1} + kt \quad (10)$$

em que J é o fluxo permeado, t o tempo, J_0 é o fluxo permeado inicial e k é o coeficiente de transferência de massa.

Bloqueio padrão dos poros

O modelo de bloqueio padrão considera que o *fouling* ocorre no interior dos poros da membrana, provocando uma redução do volume do poro proporcional à redução de volume permeado. Esse mecanismo considera que as moléculas possuem tamanho inferior ao dos poros, e podem se depositar sobre as paredes desses orifícios (Vela *et al.*, 2008). O fluxo permeado em função do tempo é obtido pela Equação 11.

$$J^{-\frac{1}{2}} = J_0^{-\frac{1}{2}} + kt \quad (11)$$

em que J é o fluxo permeado, t o tempo, J_0 é o fluxo permeado inicial e k é o coeficiente de transferência de massa.

Formação de torta

No modelo de formação de torta, as moléculas são maiores que o tamanho dos poros da membrana e depositam-se sobre sua superfície formando uma camada de moléculas e, posteriormente, umas sobre as outras, levando à formação de uma torta. A formação do *fouling* por esse mecanismo acontece quando a concentração de solutos na alimentação é alta (Hwang e Lin, 2002). A Equação 12 linearizada, fornece a relação do fluxo permeado com o tempo.

$$J^{-2} = J_0^{-2} + kt \quad (12)$$

em que J é o fluxo permeado, t o tempo, J_0 é o fluxo permeado inicial e k é o coeficiente de transferência de massa.

Segundo Nakamura e colaboradores (2012), na formação do *fouling* em membranas de MF inicialmente ocorre o bloqueio dos poros e, posteriormente, a formação de torta. De acordo com Lee e colaboradores (2013), em soluções de alimentação mais concentradas, maior é a retenção de solutos nas proximidades da superfície da membrana e o adensamento da camada polarizada de concentração pode contribuir para o crescimento da camada de torta e agravar o bloqueio dos poros.

Alguns autores utilizaram o modelo de Hermia a fim de caracterizar o mecanismo de *fouling* que ocorria em seus processos. O processo de UF para tratamento de um efluente de um parque industrial foi avaliado por Juang e colaboradores (2007). Com ajuste dos dados experimentais ao Modelo de Hermia, foi verificado que o bloqueio de poros padrão ocorre no estágio inicial da operação, ao passo que a formação de torta é predominante no estágio final.

Vela e colaboradores (2008) utilizaram o modelo de Hermia para permeação transversal em uma UF de poli(etilenoglicol) com escoamento em *cross-flow*. O processo foi avaliado para diferentes pressões de operação e velocidade de alimentação. Verificaram que o declínio do fluxo permeado era governado por mais de um mecanismo (formação de torta e bloqueio intermediário dos poros). Os autores constataram ainda, que o bloqueio dos poros é mais significativo a baixas pressões.

Corbatón-Báguena e colaboradores (2015) avaliaram três membranas de UF com diferentes massas molares de corte e de materiais distintos, que foram submetidas à ultrafiltração com soro de leite. O modelo de Hermia adaptado para fluxo tangencial foi empregado e os resultados demonstraram que o mecanismo de bloqueio completo e a formação de camada de torta foram os mecanismos predominantes para todas as membranas e soluções de alimentação testadas.

Coutinho de Paula e colaboradores (2017) aplicaram o modelo de Hermia para investigar o mecanismo de incrustação em um processo de tratamento de uma mistura orgânica que empregava uma membrana polimérica reciclada. O melhor ajuste dos resultados experimentais obtidos para as várias pressões avaliadas ocorreu para o modelo de formação de torta. Ou seja, o fluxo permeado diminuiu à medida que a espessura da torta aumenta, uma vez que os materiais retidos perto da superfície da membrana causam resistência adicional à transferência de massa do fluido. Devido à característica de reversibilidade deste tipo de

incrustação, o resultado foi considerado favorável e, de fato, segundo os autores, a camada de torta foi facilmente removida por meio de limpeza física em recirculação de água, completada com uma limpeza alcalina.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral:

Avaliar a influência da pressão de operação no declínio do fluxo permeado no processo de nanofiltração (NF) utilizada como pós-tratamento de uma amostra de lixiviado de aterro sanitário tratada em um biorreator com membranas (BRM) inoculado com levedura.

3.2 Objetivos Específicos:

- Avaliar a influência da pressão de operação no processo de nanofiltração do permeado do biorreator com membranas;
- Avaliar o efeito dos fenômenos de polarização de concentração e de incrustação da membrana na redução do fluxo permeado;
- Investigar o mecanismo de incrustação da membrana de nanofiltração pelos modelos de resistência em série e de Hermia;
- Avaliar a eficiência do processo de nanofiltração e do sistema integrado de biorreator com membranas e nanofiltração para tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Capítulo 4

ARTIGO

4.1 Considerações sobre a metodologia, resultados e discussão

Nesta dissertação foi avaliado o processo de NF de lixiviado de um aterro sanitário de Minas Gerais, previamente tratado por Gomes (2016) em um BRM inoculado com *Saccharomyces cerevisiae*. Todo o desenvolvimento desse trabalho encontra-se no artigo “*Evaluation of fouling mechanisms in nanofiltration as a polishing step of yeast MBR-treated landfill leachate*”, que foi submetido à publicação e está apresentado neste capítulo. Toda a metodologia, os resultados obtidos, interpretação e comparação dos dados com os encontrados na literatura estão presentes nesse artigo. Dessa forma, esse documento foi incorporado para compor o texto final da dissertação.

Evaluation of fouling mechanisms in nanofiltration as a polishing step of yeast MBR-treated landfill leachate

N. C. M. SILVA¹, W.G. MORAVIA², M.C.S. AMARAL³, K. C. de S. FIGUEIREDO^{1,*}

¹Federal University of Minas Gerais, School of Engineering, Department of Chemical Engineering,

Antonio Carlos Avenue, 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, Zip Code 31270-901

²Federal Center of Technological Education of Minas Gerais, Department of Environmental Science and Technology

Amazonas Avenue, 5253, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, Zip Code 30421-169

³Federal University of Minas Gerais, School of Engineering, Department of Sanitary and Environmental Engineering

Antonio Carlos Avenue, 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, Zip Code 31270-901

* corresponding author: katia@deq.ufmg.br

Abstract

The aim of this study was to evaluate the nanofiltration process as a polishing step of a membrane bioreactor inoculated with commercial baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) used to treat sanitary landfill leachate. The contaminants retention and influence of polarization concentration and fouling phenomena on the permeate flux decline at different operating pressures were analyzed. The greatest total flux reductions of 63.57 and 70.83% were observed for the lowest and the highest pressures, respectively, being this reduction attributed mainly to the concentration polarization. Membrane itself and concentration polarization phenomena were the main resistances to the nanofiltration process. Hermia model adjustment to the experimental data revealed that cake formation was the main mechanism that explained the membrane fouling at pressures of 8, 10 and 12 bar. At recovery rates above 40%, there was a significant decrease in permeate quality, so this was chosen as the viable value for the proposed system. Integrated MBR-NF system high removal of pollutants made treated effluent feasible for reuse in the landfill itself.

Keywords: nanofiltration; landfill leachate; fouling mechanisms; operating pressure

1. Introduction

Landfill leachate, LFL, is a complex and a high polluting effluent rich in organic matter, ammonia, heavy metals and toxic materials [1]. The amounts and characteristics of leachates depend on the waste type and compaction, climate, water content of the solid waste, precipitation and evaporation rates and operation time of the landfill [2]. The longer the operation time of a landfill, the higher the concentrations of refractory matter (e.g. humic acids) and ammonia, reducing, then, the effectiveness of different biological treatment technologies [3].

Due to the potential polluting characteristics of this effluent to ground water and aquatic ecosystems, stringent standards regarding the discharge of them into water resources are imposed. Therefore, in order to meet these challenging disposal limits, advanced treatment alternatives may be considered in place of conventional physical, chemical and biological processes that are current in practice[4]. Hence, integrated membrane processes and biologic treatment is an alternative with potential application for leachate treatment. Membrane bioreactor (MBR) technology allows the biodegradation of the waste compounds and the complete retention of the biomass at the membrane module, commonly composed of ultrafiltration (UF) or microfiltration (MF) membranes [5, 6]. MBR depends on the microorganism that will perform the biodegradation of the effluent. The bacterial sludge generally used in MBR shows limitation in the degradation of recalcitrant organic compounds typical of landfill leachate, which tend to increase with the landfill ageing. In contrast, the yeasts have a high ability to assimilate refractory pollutants. Thence, the use of fungus culture to treat effluent containing a variety of pollutants has been increasingly studied.

For instance, Amaral et al. [7] studied the performance of the MBR inoculated with commercial baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) and compared with bacterial sludge for treatment of landfill leachate. According to the authors, the commercial baker yeast proved to be an excellent inoculum for MBRs to treat LFL. The yeast-MBR achieved high pollutants removal efficiency, including recalcitrant organic matter. The chemical organic demand, COD, removal in yeast-MBR was about 50% higher than the bacterial-MBR. However, stand-alone MBR might be insufficient to meet strict discharge standards values when treating landfill leachates, since bio-refractory compounds of low molecular weight and inorganic compounds are still able to be found in the permeate, requiring, then, a post-treatment [8, 9].

Several researchers investigated the possibility of applying a subsequent nanofiltration (NF) process to MBR permeate [10,11]. NF is a membrane process remarkable by its different permeation mechanisms, such as size exclusion, sorption/diffusion and electrostatic interaction, since it is in the limit of dense and porous materials [10]. Remarkably high removal of both COD and ammonia from old leachate were achieved using integrated MBR and NF [6,12]. Moreover, NF processes are able to reject moderately monovalent ions and strongly reject multivalent ones at lower operating pressures compared to reverse osmosis (OR) [13]. Therefore, NF membranes have showed to be suitable as a polishing step to treat MBR effluents and generate a product with high potential for reuse [14]. However, membrane fouling decreases economical and technological viability of NF process, which depend on the permeate fluxes obtained and their stability with time. Different parameters such as transmembrane pressure, crossflow velocity, feed concentration and interactions between foulants and the membrane surface influence the fouling phenomenon [15,16].

Fouling requires frequent cleaning of the membranes and increases energy consumption. Therefore, modelling permeate flux decline and understanding fouling mechanisms at different operational conditions are essential for increasing membrane operating lifetime and, thus, reducing process costs [17]. In this context, the objective of this study was to evaluate the influence of the operating pressure and permeate recovery rate on the permeate flux decline of NF process used as a polishing step of a pretreated LFL sample pretreated with *Saccharomyces cerevisiae* inoculated MBR. The mechanisms of membrane fouling with adjustment of the experimental data to the Hermia models were simultaneously investigated, as well the efficiency of the NF as polishing step in the treatment of leachate.

2. Materials and Methods

2.1. Membranes

Nanofiltration was carried out using a commercial polyamide thin-film composite NF90 (Dow FilmTec) membrane. The characteristics of the membrane studied, as provided by the suppliers (Dow FilmTec) are summarized in Table 1.

Table 1: Characteristics of NF membrane used in the experiments

Membrane material	Polyamide
Molecular weight cut off (Daltons)	200 ^a
Max. temp (°C)	45
Max. pressure (bar)	41
pH range	2 – 11
Pure water permeability (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)	6.4 ^a
Salt rejection (%)	90-96 (NaCl) ^a 98 (MgSO ₄)

^aFrom Ince and coworkers [11]

2.2. Effluent source

Pretreated samples of a leachate from a sanitary landfill located in the State of Minas Gerais (MG)/Brazil were used for the nanofiltration experiments. Samples had already been submitted to a combined treatment process of air stripping of N-NH₃ followed by a *Saccharomyces cerevisiae* inoculated MBR, which operated with a submerged ultrafiltration membrane, for 48 h, at a temperature of 23 ± 2°C, as the experimental procedure described by Amaral et al. [18]. Average physicochemical and its related standard deviation values for the raw landfill leachate are shown in Table 2.

Table 2: Average physicochemical values for the raw landfill leachate¹

Parameter	Unit	Raw landfill leachate
pH	-	8.5 ± 0.2
COD _t ²	mg L ⁻¹	(6.9 ± 0.5) x 10 ³
COD _s ³	mg L ⁻¹	(5.9 ± 0.7) x 10 ³
TN	mg L ⁻¹	(3.0 ± 0.5) x 10 ³
Ammonia	mg L ⁻¹	(2.2 ± 0.4) x 10 ³
Sulfate	mg L ⁻¹	(5.4 ± 0.7) x 10 ²
Total solids	mg L ⁻¹	(12 ± 2) x 10 ³
Total dissolved solids	mg L ⁻¹	(11 ± 1) x 10 ³
Total suspend solids	mg L ⁻¹	(7 ± 2) x 10 ²
Alkalinity	mg L ⁻¹	(20.6 ± 0.7) x 10 ³
Conductivity	mS cm ⁻¹	23 ± 2
Color	HU	(12 ± 3) x 10 ³
Turbidity	NTU	(1.7 ± 0.6) x 10 ²

¹From Gomes [19]; ²COD_t = COD total; ³COD_s = COD soluble, TN = total nitrogen.

2.3. Experimental setup

NF experiments were carried out using the lab-scale plant depicted schematically in Fig 1. A stainless-steel membrane cell with a filtration area of 63.6 cm² was used. The maximum operating pressure was 12 bar, which was obtained using a rotary vane pump equipped with a speed controller. All the experiments were conducted at constant temperature (25 ± 2) °C and cross-flow rate of 2.4 L.min⁻¹. A needle-type valve was used to adjust the feed flow rate and operating pressure and the feed temperature was maintained using an immersed coil.

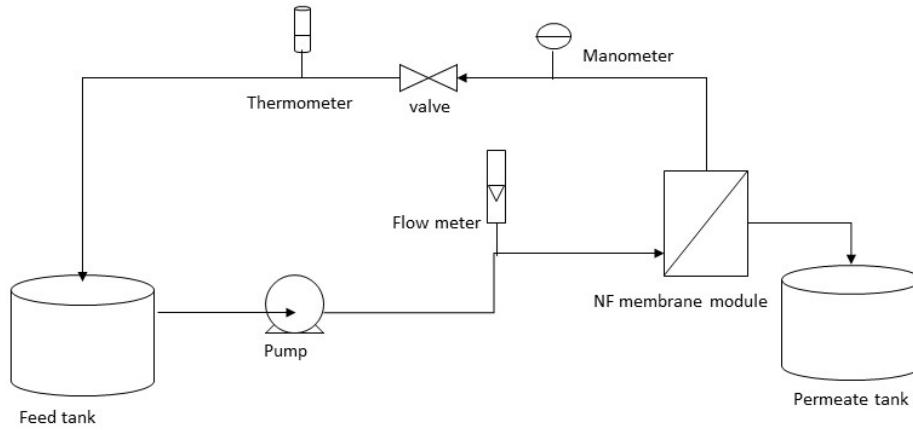


Figure 1: Schematic diagram of NF bench scale unit

2.4. Flux decline analysis

Permeate was monitored throughout the experiments in order to determine the flux decline at the operating pressures of 8, 10 and 12 bar. Under each set of operating conditions, the following procedure was used: (1) the membrane was characterized with deionized water at different ΔP (8, 10 and 12 bar) to determine its water permeability (L_p), (2) deionized water flux was first measured at 12 bar and the flux at steady state was denoted J_w , (3) the pure water was subsequently replaced by the LFL sample and the permeate flux was measured for 2 h, the flux at the end of the experiment being denoted J_{ef} , (4) the fouled membrane module was washed with flowing deionized water for two minutes at $2.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ to remove the foulants that were deposited on the membrane surface, (5) deionized water flux was measured again for 20 minutes at ΔP of 10 bar, until a constant permeate flux was established, then this value was denoted J_p , (6) the membrane was chemically cleaned using sodium hydroxide solution (NaOH 0.4% w/w) followed by citric acid solution (pH 2), (7) deionized water was filtered until a constant flux was obtained at each pressure and the flux rate at the end being denoted J_c .

Recovery rate was also assessed. The procedure was similar to the tests used in order to select the best operating pressure condition. However, the step (3) was carried out with the return of concentrate to feed tank and collection of permeate. The permeate flow was monitored and samples of feed and permeate were collected periodically.

Flux normalization to $25 \text{ }^\circ\text{C}$ was accomplished by means of a correction factor related to the fluid viscosity, according to Equation 1.

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{\mu(T)}{\mu(25^{\circ}\text{C})} \quad (1)$$

where J is the normalized permeate flux at 25 °C, $\mu(T)$ is the water viscosity at the process temperature, and $\mu(25^{\circ}\text{C})$ is the water viscosity at 25 °C.

By measuring the solute concentrations in the feed (C_f) and in the permeate solution (C_p), the observed rejections were calculated using Equation 2, as follows:

$$R (\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (2)$$

Permeate and concentrate streams were circulated back to the feed tank. The same membrane was used for all the experiments.

The total flux decline (FD) was defined as Equation 3:

$$\text{FD} = \left(\frac{J_w - J_{ef}}{J_w} \right) \times 100 \quad (3)$$

Reversible flux decline (RFD), which can be attributed to concentration polarization, was obtained using Equation 4:

$$\text{RFD} = \left(\frac{J_p - J_{ef}}{J_w} \right) \times 100 \quad (4)$$

Irreversible flux decline, caused by fouling was obtained using Equation 5:

$$\text{IFD} = \left(\frac{J_w - J_p}{J_w} \right) \times 100 \quad (5)$$

2.5. Fouling investigation

To investigate the flux decline resulting from concentration polarization and fouling at different operating pressures (8, 10 and 12 bar), the LFL nanofiltration procedure described in item 2.4 was evaluated by means of resistance-in-series and Hermia models.

2.5.1 Resistances-in-series model

According to resistance-in-series model based on Darcy law, the permeate flux (J) can be related to the applied pressured ΔP and the total hydraulic resistance, as Equation 6 [15]:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (6)$$

where μ is the feed solution viscosity and R_t is the total hydraulic resistance to filtration, which can be expressed as the sum of different resistances that take place during NF process.

Total resistance to filtration (R_t) can be attributed to the membrane resistance itself (R_m), and a combination of the resistance of reversible (R_{fr}) and irreversible phenomena (R_{fir}) occurring during the filtration. R_{fr} is mostly due to concentration polarization, adsorption of components and cake layer on the membrane surface [20]. R_{fr} can be removed by physical cleaning, such as water washing and adjusting the feed flow conditions. R_{fir} , instead, is due to irreversible fouling layer, caused by materials that adsorb onto the membrane surfaces and into the pores that just can be removed by chemical cleaning. The resistance to filtration (R_f) attributed to R_{fr} and R_{fir} was obtained using Equation 7:

$$R_f = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu J_{ef}} - R_m \quad (7)$$

where J_{ef} is the effluent permeate flux obtained when quasi-steady-state is assumed and $(\Delta P - \Delta \pi)$ is the process effective pressure, i.e., applied pressure across the membrane minus the difference in osmotic pressure of the solution in the concentrate and permeate streams. The osmotic pressure difference was calculated using the van't Hoff relation, Equation 8:

$$\Delta \pi = \sum_{i=0}^n (C_r - C_p) RT \quad (8)$$

where C_r and C_p are the molar concentrations of the main dissolved species present in the concentrate and the permeate, respectively, R is the universal gas constant, and T is the temperature in Kelvin. The intrinsic membrane resistance to filtration (R_m) was determined from Equation 9:

$$R_m = \frac{1}{L_p \mu} \quad (9)$$

where L_p is the membrane water permeability and μ is the water viscosity.

2.5.2 Hermia models

The investigation of the fouling mechanism was analyzed by applying the experimental data to the linearized equations of Hermia models, corresponding to complete blocking filtration, standard blocking filtration, intermediate blocking filtration and cake filtration. The equations used are shown in Table 3.

Table 3: Linearized equations from Hermia models

Model	Equation
Complete blocking filtration	$\ln(J^{-1}) = \ln(J_0^{-1}) + kt$
Standard blocking filtration	$J^{-\frac{1}{2}} = J_0^{-\frac{1}{2}} + kt$
Intermediate blocking filtration	$J^{-1} = J_0^{-1} + kt$
Cake filtration	$J^{-2} = J_0^{-2} + kt$

Applying the experimental data to the equations shown in Table 3, and assuming a linear correlation, the slope of each curve gives the filtration mass transfer coefficient (k). In addition, the regression coefficients (R^2) and the initial permeate flux (J_0) were determined.

2.8 Analytical techniques

Feed and permeate samples obtained for each test were analyzed for ammonia (4500-NH₃ B C), COD (5220 B), colour (2120 B—Hach 2100AN), conductivity (2510 B—Hach 44600), pH (4500 B—Digimed DM-22), alkalinity (2320 –B), turbidity (2130 B- Hach DR 2800), chloride (4500 B), sulphate (4110B) and solids (2510 B; 2540 BC) in accordance with the recommendations of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [21]. Total organic carbon, TOC, and total nitrogen, TN, were analyzed using TOC Shimadzu TOC-

V CNP and Shimadzu TNM-1, respectively. The concentrations of nitrite, nitrate, phosphate, bromide, sodium, calcium, magnesium and potassium were measured by ion chromatography (ICS-1000 ion chromatograph equipped with the Dionex AS-22 column and ICS 12a).

3. Results and discussion

3.1 Effect of the operating pressure on NF permeate flux decline

The reduction in permeate flux with time when treating landfill leachate by NF process was studied. The normalized permeate flux decreased gradually with increased operating time, as shown in Fig. 2. The flux decline was mainly associated with concentration polarization phenomena, fouling on the membrane surface and increased osmotic pressure across the membrane, which can lead to a reduction on the driving force and flux, consequently [20, 22].

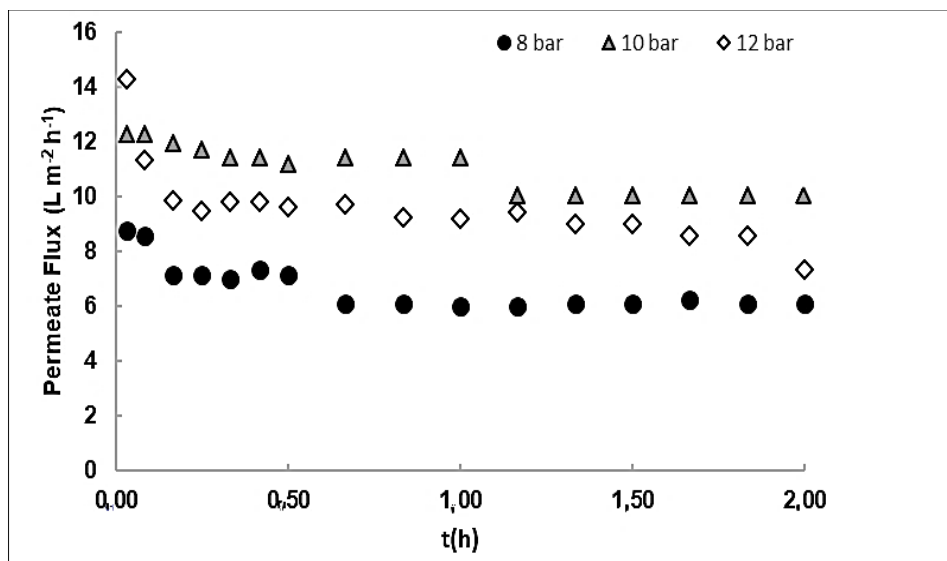


Figure 2: Permeate fluxes as a function of time at operating pressures of 8, 10 and 12 bar

As can be seen from Figure 2, flux reduction is greater for the operating pressures of 8 and 12 bar in the first 15 minutes of NF processes, while at 10 bar this reduction was less abrupt over the operating time. Although the initial permeate flux increased with increasing operating pressures, higher pressure (12 bar) led to higher flux decline. In general, as ΔP increases,

concentration polarization increases and flux decreases [23]. At operating pressures of 8 and 10 bar, a quasi-steady state was reached after 30 minutes and 1 hour of filtration, respectively.

The values of the pure water flux of the fresh membrane (J_w), initial effluent permeate flux (J_{if}), final effluent permeate flux, water permeate flux after physical cleaning (J_p) and pure water flux after chemical cleaned membrane (J_c) under each operating pressure are summarized in Table 4. The flux decline estimated from Equations 1, 2 and 3 under the investigated conditions of pressure is also given in Table 4.

Table 4: The analyses of decline flux for the nanofiltration of landfill leachate at different pressures

Pressure (bar)	Flux ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$)					Flux decline (%)			Membrane cleaning efficiency (%)	
	J_w	J_{if}^a	J_{ef}	J_p	J_c^b	Total (FD)	Fouling (IFD)	CP (RFD)	Physical	Chemical
8	16.80	8.76	6.12	12.96	17.04	63.57	22.86	40.71	77.14	100
10	22.00	12.30	10.02	21.00	21.20	54.45	4.55	49.91	95.45	96.36
12	25.20	11.31	7.35	18.48	25.80	70.83	26.67	44.17	73.33	100

^ainitial effluent permeate flux; ^b water permeate flux after chemical cleaning

From Table 4, the highest flux decline values were obtained for the pressures of 8 and 12 bar, initial flux reduction reached values of 63.57 and 70.83% respectively. At the operating pressure of 10 bar, this value was lower (54.45%). The majority of flux decline values were attributed to concentration polarization, which were responsible for the reduction of 40.71, 49.91 and 44.17% of the total flux reduction at 8,10 and 12 bar, respectively. According to Chen and coworkers [24], a rise in osmotic pressure due to concentration polarization has more impact on permeate flux reduction than an increase in the resistance to mass transfer, as cake formation and pore blocking, which generally increases the resistance to permeation.

The fouling contribution to the flux decline was also higher for pressures of 8 and 12 bars, leading to declines of 22.86 and 26.67%, respectively. On the other hand, at 10 bar, membrane fouling was less expressive, being responsible for only 4.5% of the total flux reduction value. In general, as ΔP increases, concentration polarization and membrane fouling increase, leading to a quick decrease of the flux [24, 25], as can be clearly seen for the pressure operating of 12 bar. At 8 bar, instead, a high flux decline due to fouling was observed compared with pressure of 10 bar. This suggests that a more severe membrane fouling occurred at a

pressure of 8 bar. Similar phenomenon was also observed by Kaya and coworkers [26], when they investigated the effect of transmembrane pressure on paper machine process water using nanofiltration. They noticed that the permeate flux declines attributed to the fouling in the evaluated pressures of 8 and 16 bar were higher than that at pressures of 24 and 32 bar.

Considering the feed characteristics and the NF retention (Table 5), membrane fouling may be associated to precipitation of dissolved salts on the membrane surface, gel layer formation and deposit of suspended solids on the membrane pore. Inorganic scaling may have been formed due to the high concentration of ions. Alkaline ions, such as calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) can lead to more fouling problems on membrane when combined with polyanions, such as carbonate (CO_3^{2-}), sulphate (SO_4^{2-}), and phosphate (PO_4^{3-}) [27]. In NF and RO systems, the dissolved salts are normally concentrated by 4–10 times, causing high concentrations exceeding the solubility at the membrane surface [27].

Table 5: Landfill leachate characteristics of NF feed and permeates obtained at different experimental pressures

Parameter	NF feed	NF permeate	NF permeate	NF permeate
		8 bar	10 bar	12 bar
COD (mg L^{-1})	2327	298	84	234
TOC (mg L^{-1})	900	73.73	16.77	41
TC (mg L^{-1})	1041	136	41	57
TN (mg L^{-1})	148	63.65	24.31	15.83
pH	8.21	8.58	8.64	8.39
Colour (uH)	10633	192	53	166
Conductivity (mS cm^{-1})	23	10.26	2.74	6.28
Sulphate (mg L^{-1})	202	47.4	20.2	43.7
Chloride (mg L^{-1})	2799	1188	316	815.74
Phosphorus (mg L^{-1})	33.5	1.12	^a nd	1.3
Potassium (mg L^{-1})	1670	702	352	472

^a not detected. TC = total carbon.

The gel layer formation may have occurred during NF filtration of macromolecules that were not retained in MBR process. After polarization, macromolecules polymerize and accumulate as a gel on the membrane surface [27].

For all analyzed parameters and in all experimental conditions tested, a membrane rejection of over 50% was verified (Figure 3). The results were even better for the operating pressure of 10 bar, in which removal efficiencies superior of 95% for COD, TOC, total carbon (TC), colour and phosphorus were obtained. Such high removal efficiencies are reported for the on-site treatment in a landfill in UK, in which a leachate with a COD concentration of 5000 mg L⁻¹ and a MBR permeate of 1200 mg L⁻¹ can reach values inferior to 100 mg L⁻¹, after nanofiltration process [28]. At 8 and 12 bar, instead, the removals of the analyzed solutes were inferior. Under these operating conditions, higher was permeate flux decline and higher the permeate flux declines attributed to fouling. Fouling formation, in addition to reducing the solvent permeation over the operating time, may have caused changes in the membrane structure, such as its surface charge and hydrophobicity, resulting in lower rejections than when the system was operated at 10 bar.

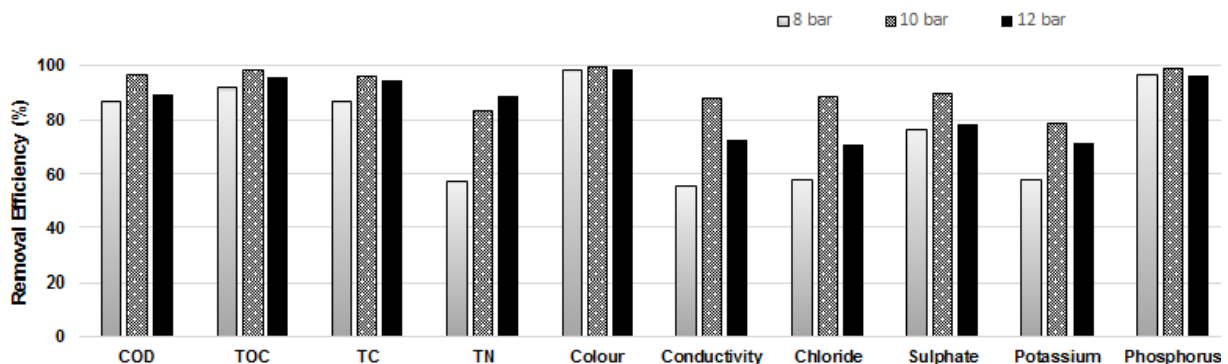


Figure 3: Comparative NF removal efficiency for operation pressures of 8, 10 and 12 bar

Sulphate and phosphate rejections were also notable when compared to the monovalent ions removal, as expected, in which the combination of high retention for multivalent ions with a moderate retention for the monovalent ones is one of the most remarkable features of NF membranes [29]. Besides, according to Krieg and coworkers [30], the presence of high valence anion, such as sulphate, drives chloride into the membrane, thus decreasing its retention. The same behavior was noticed for nitrate rejection at low sulphate concentrations [31]. High similar conductivity removal results (88.09 %, at 10 bar) were found by Insel and coworkers [32], when using RO as polishing step to MBR permeate from landfill leachate. This high value of NF

membrane conductivity rejection was similar to those obtained by Andrade and coworkers [20], when comparing OR and NF solute rejection efficiencies. Therefore, NF90 may present high conductivity removal efficiency, especially for an effluent with high content of divalent ions [20].

3.2. Fouling investigation by resistance-in-series model

The hydraulic resistances calculated through Equations 4-6, by using the flux data obtained in NF filtration experiments at different pressures are shown in Table 6. It was observed that membrane resistance is responsible for a large portion of the total resistance to NF. In the experiment at pressure of 10 bar, it reached 63.89% of the total resistance. High membrane resistance is a typical result of NF membranes [33], and it was also noted by Andrade and coworkers [20], when using a NF 90 to treat gold mining effluent.

Table 6: Hydraulic resistances (R_m , R_f , R_{fr} , and R_{fir}) in NF of landfill leachate under different pressures

Pressure (bar)	Hydraulic resistance ($\times 10^{13} \text{ m}^{-1}$)				
	R_m	R_f	R_{fr}	R_{fir}	R_t
8	19.26	21.82	16.14	5.68	41.08
10	18.38	11.39	10.54	0.86	29.77
12	19.26	34.69	27.72	6.97	53.95

The values obtained for the filtration resistances are in agreement with those obtained in Table 4, in which the analysis of flux decline was made. It can be clearly seen that besides membrane resistance itself, reversible hydraulic resistance was predominant in all the experiment conditions, reaching values of 39.29, 35.40 and 51.38% of the total resistance to filtration, for pressures of 8, 10 and 12 bar, respectively. This implies that a great part of the total resistance was removed when NF fouled membrane module was washed with flowing deionized water. It is in accordance with the physical membrane cleaning efficiency obtained in Table 4, in which for all test conditions, more than 70% of cleaning efficiency was obtained with this method. The irreversible resistance was more significant for the lower and the higher operating pressure, in which 13.83 and 12.91%, respectively, of the total resistance to filtration can be considered related to the fouling. At 10 bar, the R_{fir} obtained was less significant, reaching a value inferior to 3% total resistance to filtration.

Cake formation and pore blocking are the most predominant mechanisms of NF membrane fouling [24]. A pore blocking during the first minutes of filtration causes a rapid permeate flux decline and long term flux decline due to the accumulation of foulant molecules on the membrane surface results in cake layer formation [34]. At pressures of 8, 10 and 12 bar, R_{fr} is greater than R_{fir} , indicating that cake layer formation contribute more significantly to the flux decline in all test conditions. Chang and coworkers [35], when treating raw and finished water from a rapid sand water filtration with a NF 270 membrane at different pH, obtained a similar result. They noticed cake/gel resistance controlled membrane fouling and was mainly responsible for the flux decline. Besides that, Figure 2 showed this rapid permeate flux decline for the pressures 8 and 12 bar, indicating that a membrane pore blocking also took place during these NF filtration.

As shown in Table 4, the chemical cleaning of the membrane can fully recover permeate flow in processes that occurred at 8 and 12 bar, and almost 100% of the flux at pressure of 10 bar. These results show the importance of the chemical cleaning process to ensure the maintenance of membrane permeability and the productivity of the nanofiltration process. Moreover, as the resistance attributed to the fouling was low compared to R_{fr} values and there was complete recovery of permeate flow after chemical cleaning of the membrane, it can be noticed that landfill leachate pretreatment in MBR was efficient in the removal of great part of dissolved macromolecules, suspend solids and other possible foulants.

3.3 Fouling investigation by Hermia model

Hermia model was used to interpret the fouling phenomenon occurring in nanofiltration experimental tests with landfill leachate at different pressures. The fitting of experimental data to the models make it possible to predict if the permeate flux decline is controlled by cake layer formation or pore blocking (standard, intermediate and complete blocking).

Table 7 shows the fitting of the experimental results to different cases of Hermia model at 8, 10 and 12 bar, by means of k , R^2 , and J_0 values. R^2 is the correlation coefficient for the model.

Table 7: Evaluation of fouling parameters by applying Hermia model at different pressures

ΔP (bar)	Model												Initial permeate flux (L h ⁻¹ m ⁻²) measured
	Complete blocking			Intermediate blocking			Standard Blocking			Cake layer			
	R ²	J ₀	k	R ²	J ₀	k	R ²	J ₀	k	R ²	J ₀	k	
8	0.816	8.28	0.366	0.841	8.33	0.052	0.797	8.30	0.069	0.871	8.39	0.014	8.76
10	0.956	8.59	0.173	0.926	12.35	0.081	0.942	12.33	0.026	0.959	12.40	0.003	12.30
12	0.758	10.22	0.128	0.711	10.31	0.011	0.756	10.32	0.021	0.862	10.05	0.002	14.30

The higher values of R² correspond to a better model fit when comparing the same experimental conditions. At 8 bar, the higher R² value indicates the best fit for the cake mechanism, but it is not the dominant one, since intermediate blocking also presented similar value for R² at this pressure. Therefore, some molecules can obstruct a membrane pore entrance without blocking it completely. The probability of a solute molecule blocking a membrane pore decreases with time [17]. Some molecules may settle over others and a cake layer is formed [26]. It is assumed that a continue cake formation occurs after pores are almost covered with solids and that the growth of cake resistance is restricted due to external crossflow of the feed. Thus, at long filtration times the flux appears to approach a quasi-steady value [36], as can be seen in Figure 2.

Cake formation and complete blocking had the best fit to the experimental nanofiltration at 10 bar. Standard blocking and intermediate blocking mechanisms also may have potentially occurred during this experimental condition. The standard blocking mechanism occurs when solute molecules approach the membrane and are adsorbed and deposited on the internal pore walls of it, thereby reducing the pore volume [17]. The complete blocking model instead, considers that this type of fouling occurs when the size of the solute molecules in the feed solution is greater than membrane pores. Therefore, pore blocking takes places over the membrane surface and not inside of its pores [16]. The similar R² value for the experimental data and fitted results for all mechanisms can be related to the fact that some solutes may have permeated NF membrane in this experimental condition. High operating pressures and low crossflow velocities can favor the accumulation of solute molecules on the membrane surface and the permeation of them across the membrane [17]. As seen for the test condition at 8 bar, after pore blocking a cake layer might have been formed over the membrane

surface and the permeate flux approached a quasi-steady value, as can be confirmed in Figure 2.

Cake filtration mechanism plays a major role to describe the fouling phenomenon that occurred at 12 bar. At higher pressures, the deposition of molecules on the membrane surface increases, and a cake layer is more likely to form. High pressures can lead to higher molecular deformation on the membrane surface, increasing the packing density of the cake layer and cake compression. Therefore, high cake layer resistance and a lower permeate flux is obtained. Denser cake layer formed leads to faster flux declines [17]. Therefore, a dense cake layer may have been formed during NF at 12 bar, leading to a high permeate flux decline, as observed in Figure 2, and higher irreversible fouling resistance, as shown in Table 5. Standard blocking and complete blocking mechanism also potentially occurred during the filtration process, but in a smaller proportion, according to fitted data to these models.

Therefore, the predominant fouling mechanisms during NF experiments at 8, 10 and 12 bar were external ones that occur on the membrane surface, especially cake layer formation, typical for membranes with small pore sizes compared to the permeants [37].

The values of the fitted Hermia model parameters k and initial permeate flux (J_0) for the experimental data were also shown in Table 7. According to the physical meaning and the definitions of Hermia model parameter k , its value should be higher for the experimental conditions that correspond to a more severe fouling of the membranes. It was observed by Vela and coworkers [17], when evaluated the mechanism of fouling membranes of ultrafiltration by poly(ethylene glycol). They noticed that at higher pressures, higher were the membrane fouling and therefore, the parameter k . However, the k values obtained do not follow a clear tendency with the operational pressure, nor even in the conditions in which flux decline was higher. Same results were seen by other authors [26, 16, 38], in which k values obtained were random and ranged from 5.0×10^{-7} to 1.8×10^3 .

Experimentally initial permeate flux measured are also shown in Table 7. Comparing them to the initial permeate flux (J_0) predicted by Hermia models, it can be seen that the values obtained were very similar, especially at 8 and 10 bar.

3.4 NF permeate recovery rate

The ratio of the permeate flow to the feed flow of NF system was evaluated based on the results of permeate quality and flux decay at 10 bar. The operating pressure of 10 bar was

selected since in this condition it was observed the best membrane performance in terms of contaminants retention and membrane fouling potential. In general, the permeate recovery rate is set as the highest possible rate consistent with membrane scaling limits, desired water quality concerns and lowest operating and capital costs [39]. Figure 4 shows that, after the recovery rate of 20%, there was practically no variation of the permeated flux during the filtration, indicating that a quasi-steady-state has been reached under these operating conditions. This indicates that there was no severe membrane fouling on the membrane.

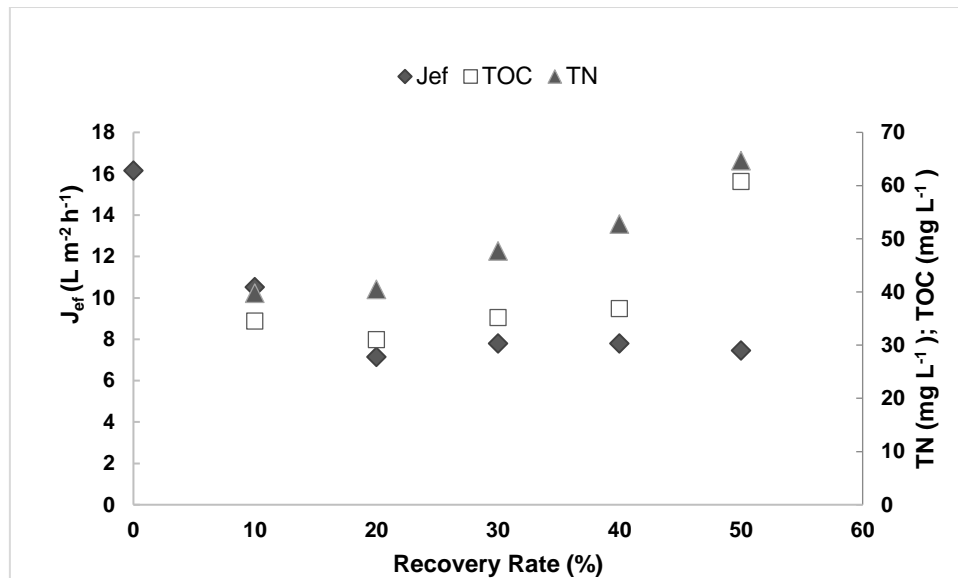


Figure 4: Permeate flux, TOC and TN as function of recovery rate at 25°C, pressure of 10 bar, pH 8 and flow rate of 2.4 L min⁻¹

The flux reduction observed up to 20% recovery rate may be related to an increase of the osmotic pressure due to the high concentration of ions on the feed solution. Besides, considering the flux decline analysis to the operating pressure of 10 bar, shown in Table 4, in which the same experimental conditions were taken, almost 50% of the total flux decay was caused by the concentration polarization. Therefore, the pure water flux reduction can be attributed to a reduction in the effective pressure and to the concentration polarization. The initial normalized permeate flux was 16.15 L m⁻² h⁻¹ and reached 7.45 L m⁻² h⁻¹ at a recovery rate of 50%, after almost 30 hours of operation.

The rejection efficiency of the NF membrane for TOC and TN remained almost constant up to the recovery rate of 40%. From this point onwards, an increasing trend of permeation of pollutants was observed, leading to an increase in the concentration of these parameters and to a continuous decline in the permeate quality. Since there was a significant decrease in permeate

quality above a recovery rate of 40%, this was chosen as the maximum recovery rate for the NF system.

Keeping a low recovery rate can prevent solute supersaturation in the concentrate, loose precipitate adhesion and reduce the adhesion risky of sticky precipitates, which would require more frequent cleanup procedures or even reduce membrane lifespan [40].

3.5 Overall yeast MBR-NF removal efficiency: treated landfill leachate discharge and potential of reuse

The overall performance of combined MBR-NF system showed high values of removal efficiencies for all the parameters analyzed (Table 10). Raw effluent concentrations of COD and TN decreased from 6602 mg L⁻¹ and 3040 mg L⁻¹ to 84 mg L⁻¹ and 24.31 mg L⁻¹, respectively, after integrated MBR-NF (10 bar) treatment. Insel and coworkers [32] investigated landfill leachate treatment with MBR and subsequent nanofiltration. They also noted removal efficiencies superior to 98 and 95% of COD and TN, respectively. Jakopovic and coworkers [13] used NF membrane on the MBR permeate and reached 92% removal efficiency of COD from a sample of landfill leachate. Similar results were obtained by Campanha and coworkers [41], after the treatment of high strength leachate with COD level of 16360 mg L⁻¹ with MBR-NF system, reaching a NF permeate of 1145 mg L⁻¹.

Table 10: Overall removal efficiency for integrated MBR-NF system and discharge limits in Brazil

Parameter	Removal efficiency (%)		^a Discharge limits (mg L ⁻¹)
	MBR permeate	MBR-NF ₂	
COD	56 ± 4	99 ± 1	180, or removal efficiency > 55%
TN	28 ± 2	99 ± 1	^a ns
Sulphate	62 ± 5	96 ± 2	^a ns
Colour	80 ± 8	99 ± 1	^a ns
Conductivity	41 ± 3	88 ± 4	^a ns
Phosphorus (mg L ⁻¹)	> 99	> 99	^a ns
NH ₃ -N (mg L ⁻¹)	> 99	> 99	20

^a not specified

To verify if the quality of the treated effluent meets the standards values for disposal into water resources, discharges limits applied in Brazil were consulted [42]. Parameters values of the treated effluent obtained with the optimal operation condition (10 bar) were used to comparison, and for all of them high retention efficiencies proved the effectiveness of the proposed treatment. However, for the evaluated parameters, the good quality of the treated effluent still allows its reuse in the landfill itself, for irrigation of the green areas, access ways, dust reduction or even sprinkled on the waste cell. Sautchuk et al. [43] suggested as standards for reuse of water for dust arrestment at landfills and earthworks the control of coliforms smaller than 1000 mL^{-1} , pH between 6.0 and 9.0, no unpleasant smell and appearance, less than 1.0 mg L^{-1} of oils and greases, BOD lower than 30 mg L^{-1} , VOC absent and suspended solids less than 30 mg L^{-1} . The fraction of oil and grease, and fecal coliform bacteria was not measured in this study. However, there is no record of significant presence of oil and grease in leachate, and presence of coliforms is not expected the in the NF permeate. For other parameters observed the attendance to standards suggested.

4. Conclusion

NF technology showed to be a suitable polishing step for MBR process to the treatment of landfill leachate. For all the operating pressures tested, it was verified that the permeate flux decline was mainly attributed to concentration polarization and that membrane fouling was less significant. Reversible phenomena and membrane itself were the main factors that contributed to the total resistance to the nanofiltration process. The adjustment of the experimental data to the Hermia models revealed that cake formation was the predominant fouling mechanism during NF. Of all the operating pressures tested, 10 bar was the one that had the lowest fouling tendency, the highest permeate flux and highest pollutants removal efficiency. By this condition a recovery rate of 40% can be adopted without compromising permeate quality and membrane fouling. Integrated MBR-NF system high removal of pollutants made treated effluent feasible for reuse in the landfill itself.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq, Capes and Fapemig for the financial support to this research.

References

- [1] Renou S., Givaudan J. G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 468–493.
- [2] Foo K. Y., Hameed B. H., An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 54–60.
- [3] Reinhart R. D., Townsend G. T., *Landfill Bioreactor Design and Operation*, Lewis Publishers (1998), New York, USA.
- [4] Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S. A., *Integrated Solid Waste Management*, McGraw Hill Inc (1993), USA.
- [5] Cicek N., A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater, *Can. Biosyst. Eng.* 45 (2003) 6.37–6.49.
- [6] Ahmed F. N., Lan C. Q., Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review, *Desalination* 287 (2012) 41–54.
- [7] Amaral, M. C. S., Brito, G. C. B., Reis, B. G., Lange, L. C., Moravia, W. G. Comparison of commercial baker's yeast versus bacteria-based membrane bioreactors for landfill leachate treatment, *Environ. Technol.* 3 (2017) 1-8.
- [8] Sadri S., Cicek N., Van Gulck J., Aerobic treatment of landfill leachate using a submerged membrane bioreactor - Prospects for on-site use, *Environ. Technol.* 29 (2008) 899–907.
- [9] Chen S., Liu J., Landfill leachate treatment by MBR: Performance and molecular weight distribution of organic contaminant, *Chin. Sci. Bull.* 51 (2006) 2831–2838.
- [10] Li G., Wang W., Du D. Applicability of nanofiltration for the advanced treatment of landfill leachate, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 2343–2347.
- [11] Ince M., Senturk E., Onkal Engin G., Keskinler B., Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration-PAC hybrid process, *Desalination* 255 (2010) 52–60.
- [12] Amaral, M. C. S., Moravia, W. G., Lange, L. C., Zico, M. M. R., Magalhães, N. C., Santos, T. L., Nanofiltration as post-treatment of MBR treating landfill leachate, *Desalination and water treatment* 53 (2015) 1482-1491.
- [13] Jakopović H. K., Matošić M., Muftić M., Čurlin M., Mijatović I., Treatment of landfill leachate by ozonation, ultrafiltration, nanofiltration and membrane bioreactor, *Fresenius Environ. Bull.* 17 (2008) 687–695.
- [14] Peters, T.A., Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration, *Desalination* 119 (1998) 289 - 293.
- [15] Buaguena M. J. C., Blanco S. A., Vela M. C. V., Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions, *Desalination* 360 (2015) 87-96.

- [16] Vela M. C. V., Blanco S. A., J. L. Garcia, Rodriguez E. B., Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG 149, *Chemical Engineering Journal* 149 (2009) 232-241.
- [17] Vela M. C. V., Blanco S. A., Garcia J. L., Rodriguez E. B., Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 489 – 498.
- [18] Amaral, M. C. S., Gomes, R. F., Brasil, Y. L., Oliveira, S. M. A., Moravia, W. G., Performance evaluation of startup for a yeast membrane bioreactor (MBRy) treating landfill leachate, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 52 (2017) 1352-1360.
- [19] Gomes, R., Performance of conjugated air stripping and membrane bioreactor inoculated with *Saccharomyces cerevisiae* for removal of organic matter, ammonia and toxicity of landfill leachate. Dissertation. Master course in Sanitary and Environmental Engineering. School of Engineering, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016 (in Portuguese).
- [20] Andrade, L. H., Aguiar, A. O., Pires, W., Miranda, G. A., Teixeira, L. P. T., Camargos, G. C., Amaral, M. C. S., Nanofiltration and reverse osmosis applied to gold mining effluent treatment and reuse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 34 (2017) 93-107.
- [21] APHA, Standard methods for the examination of water and Wastewater, American Public Health Association (2005), Washington.
- [22] Chidambaram T., Y. Oren, M. Noel, Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater, *Chemical Engineering Journal* 262 (2015), 156– 168.
- [23] Andrade L. H., Ricci B. C., Grossi L. B., Pires W. L., A.O. Aguiar, M.C.S. Amaral, Nanofiltration applied in gold mining effluent treatment: Evaluation of chemical cleaning and membrane stability, *Chemical Engineering Journal* 323 (2017) 545-556.
- [24] Chen V., Yanga Y., Zhoua M., Liua M., Yua S., Gaol G., Comparative study on the treatment of raw and biological treated textile effluents through submerged nanofiltration. *J Environ. Manag.* 284 (2015) 121–129.
- [25] Fernández E., Benito J. M., Pazos C., Coca J., Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solution, *Membr. Sci.* 246 (2005) 1–6.
- [26] Kaya Y.,Gönder Z., Vergili H., Barlas H., The effect of transmembrane pressure and pH on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: Flux decline analysis, *Desalination* 250 (2010) 150-157.
- [27] Van de Lisdonk C.A.C., Van J.A.M., Paassen, J.C. Schippers, Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems, *Desalination* 132 (2000) 101–108.
- [28] Robinson, T., Membrane bioreactors: Nanotechnology improves landfill leachate quality, *Filtration & Separation* 44 (2007) 38-39.

- [29] Nguyen, C. M., Bang B., Cho J., Kim K., Performance and mechanism of arsenic removal by a nanofiltration membrane, *Desalination* 245 (2009) 82-94.
- [30] Krieg, H., Modise, S., Keizer, K., Neomagus, H., Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulfate removal, *Desalination* 171 (2005) 205-215.
- [31] Choi S., Yun Z., Hong S., The Effect Ofco-Existing Ions and Surface Characteristics of Nanomembranes on the Removal of Nitrate and Fluoride, *Desalination* 133 (2001) 53-64.
- [32] Insel G. I., Dagdara M., Dogruela S., Dizge N., Cokgo E. U., Keskinle B., Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment, *Journal of Hazardous Materials* 260 (2013) 825– 832.
- [33] Mukherjee R., Mondal M., Sinha A., Sarkar A., De S., Application of nanofiltration membrane for treatment of chloride rich steel plant effluent, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1–9.
- [34] Casa E. J., Guadix A., Ibáñez R., Camacho F., Guadix E. M., A combined fouling model to describe the influence of the electrostatic environment on the cross-flow microfiltration of BSA, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 247–254.
- [35] Chang, E. E., Yang S. Y., Huang P. C., Liang H. C., Chiang C. P., Assessing the fouling mechanisms of high-pressure nanofiltration membrane using the modified Hermia model and the resistance-in-series model, *Separation and Purification Technology* 79 (2011) 329–336.
- [36] Eiji, I., A review on modeling of pore-blocking behaviors of membranes during pressurized membrane filtration, *Drying Technology* 31 (2013) 146-162.
- [37] Brião, V. B., Pore blocling mechanism for the recovery milk solid from dairy wastewater by ultrafiltration, *Braz. J. Chem. Eng.* 29 (2) (2012) 393-407.
- [38] Couto, C. F., Moravia W. G., Amaral M. C. S., Integration of microfiltration and nanofiltration to promote textile effluent reuse, *Clean Techn Environ Policy* 19 (2017) 2057–2073.
- [39] Robert, B., Reverse Osmosis and Nanofiltration, *Manual of Water Supply Practices (M46)*, 2nd Edition, USA: American Water Works Association, 2007.
- [40] Nanda, D., Tung, K.-L., Li, Y.-L., Lin, N.-J., Chuang, C.-J., Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and filtration performance of nanofiltration membrane for water softening, *Journal of Membrane Science* 349 (2010), 411-420.
- [41] Campagna. M., Cakmakc M., Yaman F. B., Ozkaya B., Molecular weight distribution of a full- scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane, *Waste Management* 33 (2013) 866–870.
- [42] State Council of Environmental Policy. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/ CERH nº 01 de 05 de maio de 2008. Diário do Executivo de Minas Gerais, 06 mai. 2008. Brazil, 2008.

[43] Sautchuk, c., Farina, H., Hespanhol, I., Oliveira, L. H., Costi, L. O., Ilha, M. S. O., Gonçalves, O. M., May, S., Boni, S. S. N, Schmidt, W., Conservação e Reuso da Água em Edificações. Manual – Sindicato das Construções (SINDUSCON). São Paulo (2005).

Capítulo 5

CONCLUSÕES

5.1 Conclusões

Neste trabalho, avaliou-se o processo de nanofiltração como etapa de polimento para lixiviado de aterro sanitário pré-tratado em um biorreator com membranas inoculado com leveduras. Realizou-se uma análise do declínio do fluxo permeado desse efluente ao longo do tempo de operação e avaliou-se o efeito dos fenômenos de polarização de concentração e incrustação da membrana na redução desse fluxo. Investigou-se, ainda, o mecanismo de incrustação da membrana de nanofiltração atribuído a fenômenos reversíveis e irreversíveis pelo modelo de resistência em série e, posteriormente, o tipo de incrustação formada, com base nos modelos propostos por Hermia. A influência da pressão de operação no processo de nanofiltração e a eficiência dessa operação para tratamento de lixiviado de aterro sanitário também foram avaliadas.

O fluxo permeado de lixiviado foi monitorado nas pressões de operação de 8, 10 e 12 bar, a uma velocidade de escoamento constante de $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Para cada condição de operação, foram realizadas limpezas físicas, sendo essas feitas em um enxágue com água deionizada e químicas, em banhos com soluções de hidróxido de sódio (NaOH 0.4% m/m), seguidas de solução de ácido cítrico em pH 2. Após esse procedimento, o fluxo permeado foi normalizado e foram calculados os declínios de fluxo total, declínios de fluxo atribuídos a fenômenos reversíveis, como concentração de polarização, e a irreversíveis, como o *fouling*. Foram analisadas, também, as eficiências de recuperação do fluxo após a realização das limpezas supramencionadas.

Os maiores declínios de fluxo permeado foram verificados nas pressões de 8 e 12 bar, com diminuições de 63,57 e 70,83%, respectivamente, em relação ao fluxo inicial. No entanto,

foi constatado que o declínio do fluxo foi majoritariamente provocado pela polarização de concentração, em todas as pressões de operação avaliadas, sendo esse fenômeno mais evidente a 10 bar. A promoção de limpezas físicas permitiram recuperar, para todas as condições testadas, valores superiores a 70% do fluxo inicialmente medido.

A redução do fluxo permeado em decorrência do *fouling* foi mais significativa quando o sistema foi operado a 12 bar. No entanto, pôde-se verificar que a incrustação formada não foi muito severa, uma vez que, para as pressões de 8 e 10 bar, as limpezas químicas realizadas permitiram recuperar totalmente o fluxo permeado inicialmente medido. Esses resultados também indicaram que o tratamento realizado no biorreator com membranas foi eficaz na remoção de grande quantidade de solutos, minimizando, portanto, a formação de incrustações mais intensas e severas na membrana de nanofiltração.

Para a investigação do declínio do fluxo permeado resultante da ação da polarização de concentração e do *fouling* durante a nanofiltração, foram avaliadas, inicialmente, as resistências hidrodinâmicas associadas à filtração do lixiviado. Para cada condição de operação testada, foram determinadas as resistências totais à filtração, que foram atribuídas à soma das resistências reversíveis, irreversíveis e intrínseca da membrana. Para a determinação da resistência à filtração, considerou-se a pressão efetiva de operação do sistema, isto é, a diferença da pressão aplicada e a pressão osmótica provocada pelo gradiente de concentração de íons das soluções concentrada e permeada.

Os fenômenos reversíveis foram os que mais contribuíram para a resistência hidrodinâmica à NF nas pressões de 8, 10 e 12 bar, sendo responsáveis por 39,39; 35,40 e 51,38% da resistência total à filtração, respectivamente. Além da resistência reversível, a resistência intrínseca da membrana contribuiu significativamente para a redução do permeado, sendo, na pressão de operação de 10 bar, correspondente à 61,74% do da resistência total.

A resistência irreversível foi mais significativa para as pressões de operação em que houve maior declínio total do fluxo permeado, ou seja, a 8 e a 10 bar, condições nas quais essa resistência foi responsável por 13,83 e 12,92% da resistência total, respectivamente.

O modelo de Hermia foi utilizado para interpretar o fenômeno de incrustação que ocorreu nos testes de nanofiltração de lixiviado de aterro sanitário em diferentes pressões. O ajuste dos dados experimentais de fluxo normalizado e tempo operação às equações linearizadas

do modelo permitiram prever se o declínio do fluxo era controlado por formação de torta ou bloqueio de poros (bloqueio padrão, intermediário ou completo).

Ao aplicar os dados experimentais às equações previstas pelo modelo de Hermia e assumir uma correlação linear entre eles, a inclinação de cada curva forneceu o coeficiente de transferência de massa k , e foram determinados o fluxo permeado inicial J_0 e o coeficiente de determinação R^2 para os testes realizados nas pressões de 8,10 e 12 bar. Os maiores valores de R^2 corresponderam a um melhor ajuste do modelo quando comparados nas mesmas condições experimentais.

A formação de camada de torta foi o mecanismo de incrustação predominante no processo de NF investigado pelo modelo de Hermia, de acordo com o ajuste dos dados ao modelo utilizado. Este resultado foi esperado para a membrana utilizada, uma vez que, por possuir poros muito fechados, a formação de incrustação pela deposição de solutos sobre a superfície da membrana é mais frequente. Embora predominante, a formação de camada de torta não foi o único mecanismo responsável pela incrustação da membrana. Os de bloqueio de poros, principalmente os que ocorrem na superfície, como o bloqueio completo e intermediário também foram observados.

Após análise do declínio do fluxo permeado à NF realizada em diferentes pressões de operação, foi verificado que a 10 bar os valores de fluxo permeado foram maiores, menores foram as tendências às incrustações e maiores as remoções de poluentes. Essa foi considerada a pressão ótima de operação do sistema e foi utilizada, posteriormente, para determinar o grau máximo de recuperação de água no permeado.

O fluxo permeado de efluente e as remoções de COT e NT mantiveram-se praticamente constantes até o grau de recuperação de 40%. Desse ponto em diante, as concentrações desses poluentes elevaram-se no permeado e um declínio mais significativo do fluxo foi observado. Dessa forma, o grau de recuperação de 40% foi determinado como o máximo para o sistema proposto.

A eficiência da NF para tratamento de lixiviado foi calculada considerando as concentrações de solutos presentes no permeado e na alimentação do sistema. Foram analisadas as remoções de carbono orgânico total e a remoção de poluentes do lixiviado foi avaliada determinando-se as concentrações dos solutos no permeado e na alimentação. Foram analisadas as remoções de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total, Carbono

Total (CT), Nitrogênio Total, Cor, Condutividade, íons sulfato, cloreto, fósforo e potássio. Em todas as condições experimentais e para todos os parâmetros analisados, remoções superiores a 50% foram verificadas. Os resultados foram ainda melhores para a pressão de operação de 10 bar, em que eficiências de remoção maiores que 95% para DQO, COT, cor e fósforo foram obtidas. Os elevados valores de remoção desses poluentes compararam-se aos observados na literatura e corroboraram com o que é reportado sobre a eficiência da nanofiltração para tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Remoções de íons superiores a 58 % também foram verificadas, sendo as de multivalentes maiores que as de monovalentes, como o esperado para uma membrana de nanofiltração.

A 8 e a 12 bar, as remoções dos solutos analisadas foram inferiores. Nessas condições de operação, maiores foram os declínios de fluxo permeado atribuídos ao *fouling*. A formação de incrustação, além de ter reduzido o fluxo de solvente ao longo do tempo de operação, pode ter provocado alterações na estrutura da membrana, como sua carga superficial e hidrofobicidade, resultando em rejeições inferiores às efetuadas quando o sistema foi operado a 10 bar.

A eficiência do sistema conjugado BRM-NF para tratamento de lixiviado de aterro sanitário indicou remoções de 98,73% de DQO, 99,20% de NT, 96,27% de sulfato, 99,57% de cor e 88,09% de condutividade foram obtidas para a pressão ótima de operação (10 bar).

Considerando os parâmetros DQO, fósforo e nitrogênio amoniacal analisados, o sistema BRM-NF permitiu a obtenção de um efluente tratado dentro dos padrões exigidos pela legislação vigente para lançamento em corpos hídricos, segundo a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n.º 01, de 05 de maio de 2008. Além disso, a qualidade final desse efluente permite ainda a sua reutilização dentro do próprio aterro sanitário, por exemplo, para a irrigação de pátios, acessos, redução de poeira ou mesmo a aspersão nas células de resíduos.

Os resultados obtidos para os objetivos propostos nesse trabalho permitiram avaliar a nanofiltração de lixiviado de aterro sanitário previamente submetido a um BRM inoculado com leveduras. Eles indicaram que a NF mostrou-se como uma técnica atraente para ser empregada como etapa de polimento para o tratamento de lixiviado, permitindo a obtenção de um efluente tratado de qualidade possível de ser reutilizado no próprio aterro sanitário e que atende aos padrões de lançamento em corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, W-Y.; KANG, M-S.; YIM, S-K.; CHOI, K-H. Advanced landfill leachate treatment using integrated membrane process. *Desalination*, v. 149, p. 109–114, 2002.

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

ALLEN, A. Sustainable landfilling for developing countries. In: Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, v. 9, Italy, Cagliari, 2003.

ALVES, J. F. Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários. 2004. 118 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

AMARAL, M. C. S. Caracterização de Lixiviados Empregando Parâmetros Coletivos e Identificação de Compostos. 2007. 270p., Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ANDRADE, L. H., AGUIAR, A. O., PIRES, W. L., MIRANDA, G. A., TEIXEIRA, L. P. T., ALMEIDA, G. C. C., AMARAL, M. C. S. Nanofiltration and reverse osmosis applied to gold mining effluent treatment and reuse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 34, p. 93-107, 2017.

ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS - ABNT. Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - NBR 8419, 1992.

AZIZ, H.A., ADLAN, M.N., ZAHARI, M.S.M., ALIAS, S. Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH₃) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. *Waste Management Research*, v.22, p. 371-37, 2004.

BAE, J. H.; CHO, K. W.; LEE, S. J.; BUM, S. A., B. H. Effects of leachate recycle and anaerobic digester sludge recycle on the methane production from solid waste. *Water Science and Technology*, v. 38, p. 159– 168, 1998.

BAHATTACHARJEE, C.; DATTA, S. Analysis of polarized layer resistance during ultrafiltration of PEG-6000: an approach based on filtration theory. *Separation and Purification Technology*, v. 33, p.115–126, 2003.

BAKER, R. W. *Membrane technology and applications*. 2 ed., John Wiley & Sons td, England, 2004.

BERRUETA, J., CASTRILLON, L. Anaerobic treatment of leachates in UASB reactors, *Jornal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 54, p. 33–37, 1992.

- BIDONE, R. F. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por um Sistema Composto por Filtros Anaeróbios Seguidos de Banhados Construídos: Estudo de Caso – Central de Resíduos do Recreio, em Minas do Leão/RS. 2007. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP. 2007.
- BHATTACHARYA, P.K. AGARWAL, S. Ultrafiltration of sugar cane juice for recovery of sugar: analysis of flux and retention, *Sep. Purif. Technol.* v. 21, p. 247–259, 2001.
- BLANKERT, B.; BETLEN, B. H. L.; ROFFEL, B., Dynamic optimization of a dead-end filtration trajectory: blocking filtration laws. *Journal of Membrane Science*, v. 285, p. 90–95, 2006.
- BOWEN, W. R.; CALVO, J.; HERNÁNDEZ, I. A. Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 101, p. 153–165, 1995.
- BRITO, G. C. B. Avaliação do Desempenho do Uso de Biorreator com Membranas Inoculado com leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) na Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. 2013. 185p., Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiental e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas, Belo Horizonte, 2013.
- CAMPOS, J. R. Descarte de lixiviado de aterros sanitários em estações de tratamento de esgoto: uma análise crítica. *Revista DAE*, São Paulo, v. 62, n. 197, p. 6-17, 2014.
- CASTILHOS JR. A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 294p., 2003.
- CEÇEN, F.; AKTAS, O. Aerobic co-treatment of landfill leachate with domestic wastewater. *Environmental Engineering Science*. v. 21, p. 303–312, 2004.
- CHEN, P.H. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. *Environment International*, v. 22, n. 2, p. 225-237, 1996.
- CHEN, S.; LIU J., Landfill leachate treatment by MBR: Performance and molecular weight distribution of organic contaminant. *Chinese Science Bulletin*, v. 51, p. 2831–2838, 2006.
- CHIAN, E.S.K.; DEWALLE. F.B. Sanitary Landfill Leachates and Their Treatment. *Journal of Environmental. Engineering Division*, v. 2, p.411–431, 1976.
- CHRISTENSEN, T.H.; KJELDSSEN, P.; ALBRECHTSEN, H.-J.; HERON, G. ; NIELSEN, P. H.;BJERG, P. L.; HOLM, P.E., Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 24, p.119-202, 1994.
- CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. P. L.; JENSEN, D. L.; J. B.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H-J.; HERON G. Biochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, v. 16, p. 659-718, 2001.

CICEK, N., A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater, *Can. Biosyst. Eng.*, vol. 45, 2003, p. 6.37–6.49.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA n.º 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, 14 maio, 2011.

COPAM/CERH. *Deliberação Normativa Conjunta COPAM/ CERH nº 01 de 05 de maio de 2008*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Estadual de Política Ambiental. Diário do Executivo de Minas Gerais, 06 maio, 2008.

CORBATÓN-BÁGUENA, M. J. C., BLANCO S. A., VELA M. C. V., Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions, *Desalination*, v. 360, p. 87-96, 2015.

COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J.C.L.; AMARAL, M.C.S. Recycled reverse osmosis membranes with high flux and fouling resistance. In: The International Desalination Association World Congress, IDA 2017, 15 a 20 de outubro de 2017, São Paulo/SP.

DAN, N. P. Biological treatment of high salinity wastewater using yeast and bacterial systems. 2002. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Asian Institute of Technology, Thailand, 2002.

DAVOR D.; KRESIMIR, K.; TEA, S. Hybrid processes for treatment of landfill leachate: Coagulation/UF/NF-RO and adsorption/UF/NF-RO. *Separation and Purification Technology*, v. 168, p. 39-46, 2016.

DEAK, T. Environmental Factors Influencing Yeast. In: ROSA, C. A.; PETER, G. (Eds.). *Yeast Handbook: Biodiversity and Ecophysiology*. Berlim: Springer Verlag, p. 155-174, 2005.

DIAMADOPOULOS, E.; SAMARAS, P.; DABOU, X.; SAKELLAROPOULOS, G.P. Combined treatment of leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v. 36, p. 61–68, 1997.

FERNANDES, F., COSTA, R. H. R., GOMES, L. P., FERREIRA, J. A., BEAL, L. L., CASTILHOS JR, A. B., SILVA, S. M. C. P.; CAMPOS J. C., LOPES, D. D., BOFF, R. D., SILVA, J. D. Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A. B. (Org.). *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário*. Brasil, Rio de Janeiro: ABES, cap. 5, p. 209–300, 2006.

FIGLIARO, F.A. Avaliação de um sistema integrado de tratamento de resíduos sólidos urbanos e de chorume, com ênfase na fase metanogênica. 2004. 133 f. Dissertação (Mestrado em

Saneamento, Meio Ambiente e Recurso Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

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

FOO, K. Y.; HAMEED, B.H., An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p.54–60, 2009.

GOMES, L. P.; LANGE, L. C.; AMORIM, A.; MIRANDA, A. S.; FERREIRA, C. F. A.; MORAVIA, W. G.; GOMES, L. A. Aplicação de Tratamentos Biológicos Anaeróbios para Lixiviados de Resíduos Sólidos Urbanos. In: GOMES, L. P. (Org.). Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. 1 ed. Rio de Janeiro: Abes, cap. 6, p. 172-203, 2009.

GOMES, R. F., Desempenho de “*Air Stripping*” conjugado com biorreator com membranas inoculado com biomassa leveduriforme (*Saccharomyces cerevisiae*) para remoção de matéria orgânica, amônia e toxicidade do lixiviado de aterro sanitário. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recurso Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação com membranas. Ed. E-papers, Escola Piloto em Engenharia Química/ COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 180p., 2006.

HARMS, H.; SCHLOSSER, D.; WICK, L.Y. Untapped potential: exploiting fungi in bioremediation of hazardous chemicals. *Nature Reviews - Microbiology*, v. 9, p. 177-192, 2011.

HILAL, N.; AI-ZOUBI, H.; DARWISH, N.A.; MOHAMMAD; ABU ARABI, M. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, v. 170, p. 281-308, 2004.

HUSSAIN, A.A.; NATARAJ, S.K.; ABASHAR, M.E.E.; AI-MUTAZ, I.S.; AMINABHAVI, T. M. Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models. *Journal of Membrane Science*, v. 310, p. 321–336, 2008.

HWANG, K. J.; LIN, T.T. Effect of morphology of polymeric membrane on the performance of cross-flow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v.199, p. 41– 52, 2002.

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

INSEL, G.; DAGDAR, M.; DOGRUEL, S.; DIZGE, N.; COKGOR, E.; KESKINLER, B. Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 825– 832, 2013.

JAKOPOVIC, H. K.; MARIN, M.; MARKO, M.; MIRJANA, C.; IVAN, M., Treatment of landfill leachate by ozonation, ultrafiltration, nanofiltration and membrane bioreactor. *Fresenius Environment Bulletin*, v. 17, p. 687–695, 2008.

JUANG, L.C.; TSENG, D.H.; LIN, H.Y., Membrane Processes for Water Reuse from the Effluent of Industrial Park Wastewater Treatment Plant: A Study on Flux and Fouling of Membrane. *Desalination*, v. 202, p. 302–309, 2007.

KANG, K.; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, v. 36, p. 4023–4032, 2002.

KAWAHIGASHI, F. Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KAWAHIGASHI, F., MENDES, M. B., JUNIOR, V. G. A., GOMES, V. H., FERNANDES, F., HIROOKA, E. Y., KURODA, E. K., Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado, Rio de Janeiro, v. 19, n. 3, p. 235-244, jul./set. 2014. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v19n3/1413-4152-esa-19-03-00235.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2014

KENNEDY, K.J., LENTZ, E.M. Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB). Reactors. *Water Research*, v. 34, p. 3640–3656, 2000.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of municipal solid leachate. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 297-336, 2002.

KOSUTIC, K.; KUNST, B. Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities. *Desalination*, v.142, p. 47-56, 2012.

KURNIAWAN, T. A., LO, W., CHANG G., SILLANPAA, ME., Biological processes for treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, p. 2032-2047, 2010.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v.129, p. 80-100, 2006.

LANGE, L.C.; SIMÕES, G.F.; FERREIRA, C.F.A. Aterro sustentável: um estudo para a cidade de Catas Altas, MG. In: CASTILHOS JR., A.B. (Org.). Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. Rio de Janeiro: Rima ABES, 294 p., 2003.

LE-CLECH, P.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 218, p. 117–129, 2003.

LEE, S. J., DILAVER, M., PARK P. K., KIM, J. H., Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. *Journal of Membrane Science*, v. 432, p. 97105, 2013.

LI G., WANG, W., DU, D. Applicability of nanofiltration for the advanced treatment of landfill leachate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, p. 2343–2347, 2000.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D., Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Manage*, v. 19, p. 409–415, 1999.

LIAO, B. Q.; BAGLEY, D. M.; KRAEMER, H. E.; LEPPARD, G. G.; LISS, S. N., A Review of Biofouling and its Control in Membrane Separation Bioreactors. *Water Environmental Research*, v. 76, p. 425-436, 2004.

LIN, C.Y.; CHANG, F.Y.; CHANG, C.H.; Co-digestion of leachate with septage using a UASB reactor. *Bioresource Technology*, v. 73, p. 175–178, 2000.

MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A.; MOREIRA, J. C. Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico como alternativa para a solução de um grave problema ambiental e de saúde pública – revisão bibliográfica. *Cadernos Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 19, p. 11-9, 2011.

MCBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 406p., 1994.

MORAIS, J. L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.

MORAVIA, W. G. Avaliação do Tratamento de Lixiviados de Aterro Sanitário Através de Processo Oxidado Avançado Conjugado com Sistema de Separação por Membrana. 2010. 237 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MORAVIA, W. G. Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas. 2007. 154 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology, 2 ed., Editora Kluwer. Acad. pub, 1996.

NASCENTES A. L.; NASCIMENTO, M. M. P.; BRASIL, F. C.; CAMPOS, J. C.; FERREIRA, J. A., Tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico - Aspectos operacionais e microbiológicos. *Revista Teccen*, v. 8, p. 05-12, 2015.

NAKAMURA, ORIME, T., MATSUMOTO, K., Response of zeta potential to cake formation and pore blocking during microfiltration of latex particles. *Journal of Membrane Science*, v. 401-4002, p. 274-281, 2012.

NYSTROM, M.; KAIPIA, L.; LUQUE, S., Fouling and retention of NF membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 98, 1995, p. 249-262, 1995.

O'LEARY, P. R; TCHOBANOGLIOUS, G. Landfilling, Chapter 14. In: TCHOBANOGLIOUS, G.;

KREITH, F. Handbook of Solid Waste Management. 2 ed. McGraw-Hill, 2002.

ORLANDO, L, M. Avaliação de Desempenho da Estação de Tratamento de Lixiviados da Central de Tratamento de Resíduos da Zona da Mata – Juiz de Fora/MG. 2014. 63f. Graduação (Engenharia Ambiental e Sanitarista) Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.

PAGES, N.; YAROSHCHUK, A.; GILBERT, O.; CORTINA, J. L.. Rejection of Trace Ionic Solutes in nanofiltration: influence of aqueous phase composition. *Chemical Engineering Science*, v. 104, p. 107-115, 2013.

PETERS, T.A.. Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration, *Desalination*. v. 119, p. 289 – 293, 1998.

PEYRAVI, M., JAHANSHAHI, M., ALIMORADI, M., GANJIAN, E. Old landfill leachate treatment through multistage process: membrane adsorption bioreactor and nanofiltration. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 39, p. 803–1816, 2016.

POHLAND, F.G.; HARPER, S. R., Critical review and summary of leachate and gas production from landfills. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, U.S.A., 1986.

PONTALIER, P.Y.; ISMAIL, A.; GHOUL, M. Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 12, p. 175–181, 1997.

QASIM, S. R.; CHIANG, W., Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Technomic Publishing, Lancaster, 1994.

QUEIROZ, L. M., ARAMAL, M. S., MORITA, D. M., YABROUDI, S. C., SOBRINHO P.A., Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e póstratamento de lixiviados de aterros sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v.16, n.4, p. 403-410, out./dez. 2011. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/esa/v16n4/a12v16n4.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2014.

REINHART, R. D.; TOWNSEND, G. T., Landfill Bioreactor Design and Operation, Lewis Publishers, Nova York, Estados Unidos, 1998.

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

ROBINSON, T., Membrane bioreactors: Nanotechnology improves landfill leachate quality. *Filtration & Separation*, v. 44, p. 38-39, 2007.

SARRIA, V.; DERONT, M.; PERINGER, P.; PULGARIN C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment. *Apple Catalysis B*. v.40, n.3, p.231-46, 2003.

SEIDEL, A.; ELIMELECH, M. Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. *Journal of Membrane Science*, v. 203, p. 245-255, 2012.

SILVA, A. C. Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado. 2002. 99f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

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

SILVA, M. K., Biorreator com membranas: uma alternativa para o tratamento de efluentes. 2009. 196f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grand do Sul. Porto Alegre, 2009.

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

SOUTO, G. D.B. Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). 371 f. – Tese (Doutorado Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, G. DE. Monitoramento de Parâmetros qualitativos e quantitativos de líquidos percolados de aterro sanitários – Estudo em piloto experimental. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2005.

SCHAFER, A. I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. Nanofiltration: Principles and Applications, 560p. Elsevier, Oxford, 2005.

STEPHENSON, T.; JUDD, S.; JEFFERSON, B.; BRINDLE, K. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, UK, 2001.

STEVENSON, F. J. Humus Chemistry: genesis, composition, reactions. 2. ed. New York: John Wiley, 496 p., 1994.

- TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemospher*, v. 53, p. 737-744, 2003.
- VAN DIJK, L.; RONCKEN, G. C. G. Membrane bioreactors for wastewater treatment: the state of the art and new developments. *Water Science of Technology*, v. 35, p. 35-41, 1997.
- VAN DE LISDONK, C. A. C.; VAN PAASSEN, J. A. M.; SCHIPPERS, J. C., Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems. *Desalination*, v. 132, p. 101–108, 2000.
- VON SPERLING, M., Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; Lodos Ativados, v. 4, DESA, UFMG, Belo Horizonte, Brasil, 2002.
- WANG J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, v. 24, p. 427, 2006.
- WANG, G.; FAN, Z.; WU, D.; QIN, L.; ZHANG, G.; GAO, C.; MENG, Q. Anoxic/ aerobic granular active carbon assisted MBR integrated with nanofiltration and reverse osmosis for advanced treatment of municipal landfill leachate. *Desalination*, v. 349, p. 136-144, 2014.
- WELANDER L.; HENRYSSOW, T.; WELANDER, T. Nitrification of Landfill Leachate Using Suspended-Carrier Biofilm Technology. *Water Research*, v. 31, p. 2351-2355, 1997.
- WICHITSATHIAN, B.; SINDHUJA, S.; VISVANATHAN, C.; AHN, K. H. Landfill leachate treatment by yeast and bacteria based membrane bioreactors. *Journal of Environmental Science and Health part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v. 39, n. 9, p. 2391–2404, 2004.
- WOJCIECHOWSKA, E. Potential and limits of landfill leachate treatment in a multi-stage subsurface flow constructed wetland – Evaluation of organics and nitrogen removal. *Bioresource Technology*, v. 236, p. 146 – 154, 2017.

ANEXO

Gráficos de ajuste dos dados experimentais ao modelo de Hermia

1. Pressão de operação de 8 bar

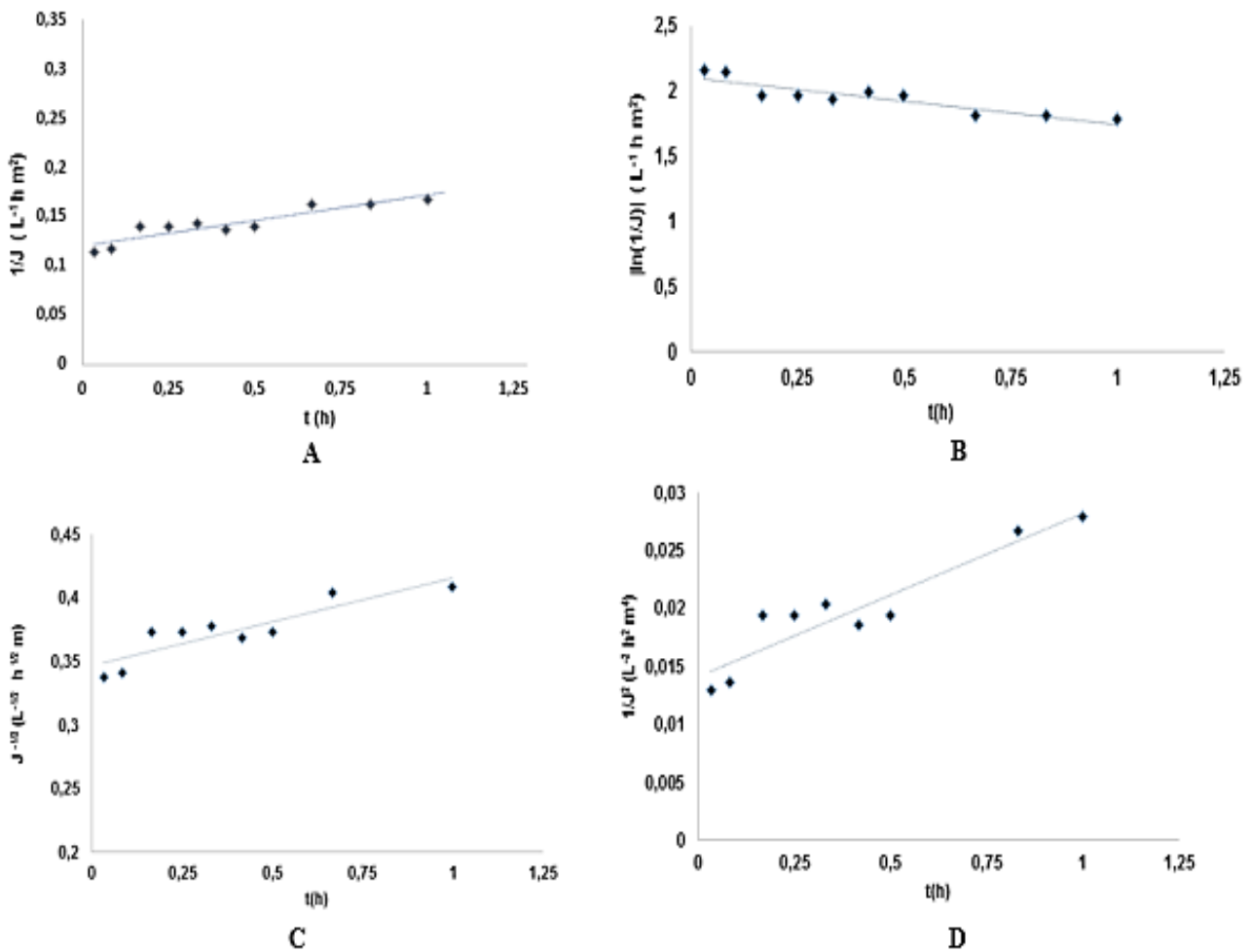


Fig. 1 Fluxo permeado previsto para (A) Bloqueio intermediário dos poros (B) Bloqueio completo dos poros (C) Bloqueio padrão dos poros (D) Formação de torta

2. Pressão de operação de 10 bar

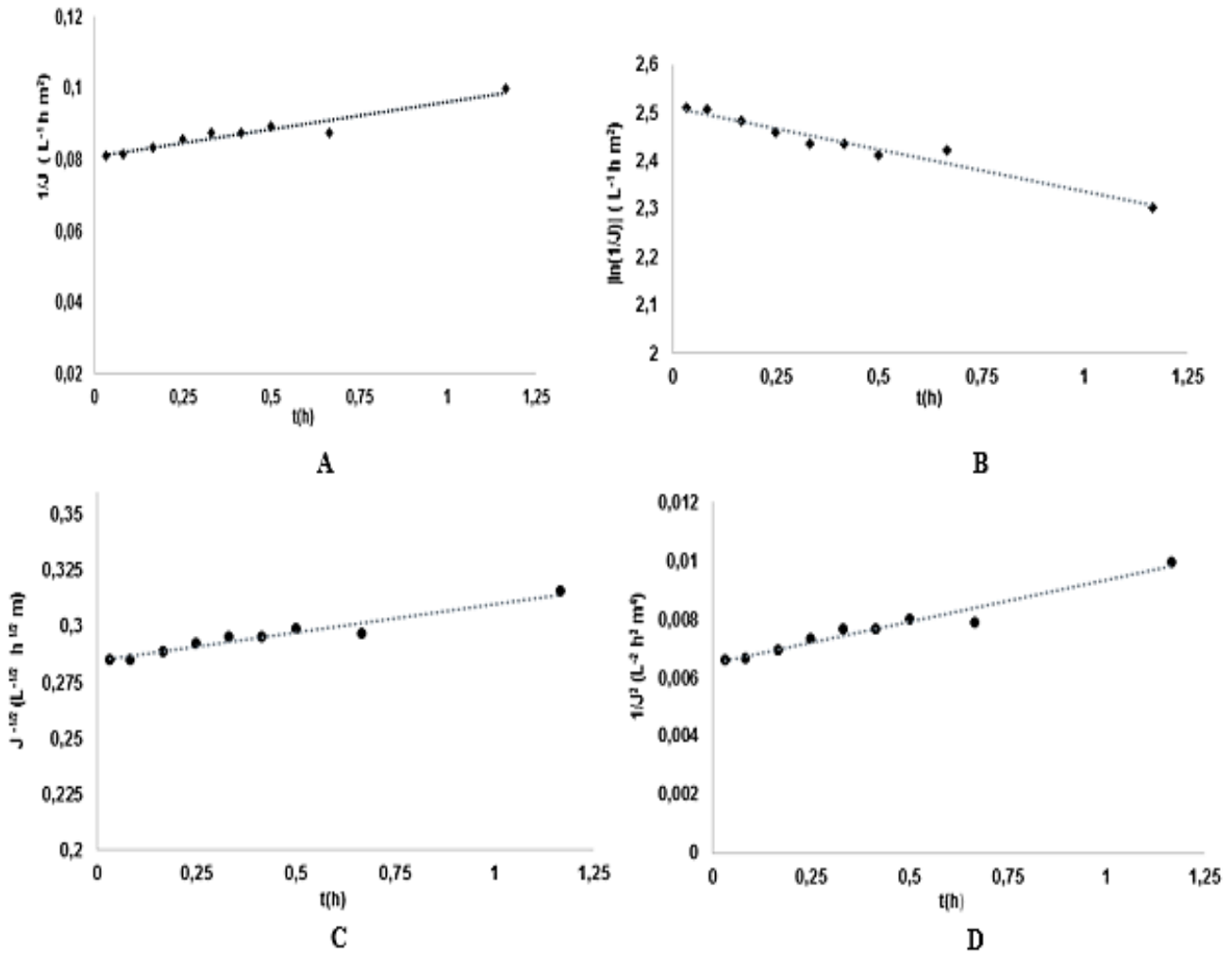


Fig. 2 Fluxo permeado previsto para (A) Bloqueio intermediário dos poros (B) Bloqueio completo dos poros (C) Bloqueio padrão dos poros (D) Formação de torta

3. Pressão de operação de 12 bar

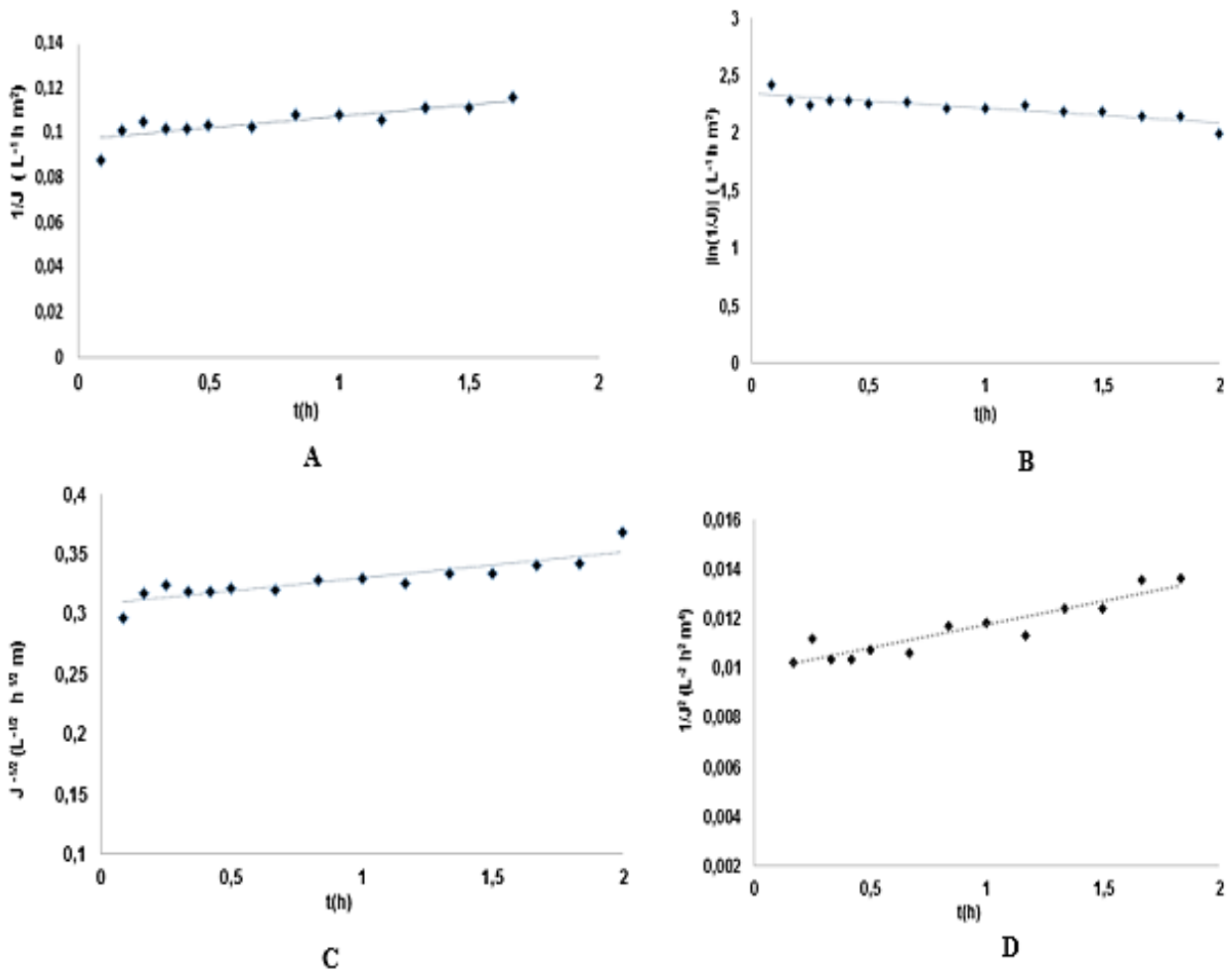


Fig. 3 Fluxo permeado previsto para (A) Bloqueio intermediário dos poros (B) Bloqueio completo dos poros (C) Bloqueio padrão dos poros (D) Formação de torta