

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE LIXIVIADO
DE ATERRO SANITÁRIO ATRAVÉS DE
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
CONJUGADO COM SISTEMA DE SEPARAÇÃO
POR MEMBRANAS

Wagner Guadagnin Moravia

Belo Horizonte

2010

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE LIXIVIADO
DE ATERRO SANITÁRIO ATRAVÉS DE
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
CONJUGADO COM SISTEMA DE SEPARAÇÃO
POR MEMBRANAS**

Wagner Guadagnin Moravia

Wagner Guadagnin Moravia

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE
ATERRO SANITÁRIO ATRAVÉS DE PROCESSO
OXIDATIVO AVANÇADO CONJUGADO COM
SISTEMA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Gerenciamento de Resíduos Sólidos

Orientador: Prof^a. Dr^a. Liséte Celina Lange

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2010

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa.

Aos que amo,

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo, pela constante presença em minha vida, minha eterna gratidão.

Aos meus pais Marcus e Terezinha pelo aporte de amor, caráter e princípios; aos meus irmãos Weber e Marcus pela inspiração, amizade e incentivos; e a minha querida Míriam, pelo carinho, compreensão e exemplo.

A minha orientadora Liséte Celina Lange, exemplo de pessoa e profissional, pelo apoio, oportunidade, confiança, credibilidade e ensinamentos.

Aos bolsistas André Amaral Ribeiro e Lineker Max Goulart Coelho pelas boas idéias e ajuda nas análises laboratoriais.

A Superintendência de Limpeza Urbana do Município de Belo Horizonte – SLU/PBH, em especial a Central de Tratamento de Resíduos Sólidos da BR-040, pelo fornecimento do efluente e apoio operacional.

A COPPE/UFRJ, em especial ao professor Cristiano Piacsek Borges, pela disciplina ministrada fundamental no desenvolvimento deste trabalho.

A empresa PAM Membranas Seletivas, em especial ao Roberto Bentes de Carvalho, pela ajuda na concepção do projeto e implementação das unidades experimentais.

A Estação de Tratamento de Esgoto ETE Arrudas/COPASA pelo fornecimento do lodo utilizado como inóculo nas análises de caracterização do efluente em estudo.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – DEMET/UFMG, em especial ao professor Dagoberto Brandão Santos e a técnica Patrícia Mara Trigueiro de Azevedo, pela disponibilidade dos equipamentos e ajuda nas análises de MEV.

Ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG pela oportunidade.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pela concessão de recursos, Edital Universal/2008.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão de recursos, Edital Universal/2007.

A Gerência de Planejamento e Monitoramento Ambiental da Secretaria Municipal de Meio Ambiente da Prefeitura de Belo Horizonte – GPLA/SMMA/PBH pelo apoio, incentivo e compreensão.

Àqueles que porventura não foram citados e de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os lixiviados de aterro sanitário são caracterizados pela alta concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos. Este efluente, quando descartado sem tratamento prévio, causa grandes impactos ambientais. Estudos reportados na literatura com o lixiviados de aterro sanitário mostraram que os processos biológicos não são suficientes no atendimento aos padrões de lançamento vigentes. Uma alternativa atrativa para este tipo de lixiviado são os processos oxidativos avançados (POA), definido como processo que envolve a geração de radicais hidroxilas, altamente reativos, que têm alta capacidade de destruição de poluentes orgânicos. Entretanto, quando aplicado de forma isolada, não permite o enquadramento do efluente, sendo necessária sua conjugação com técnicas de pós-tratamento. Os processos de separação por membranas (PSM) são variações dos processos convencionais de filtração clássica, onde a matriz seletiva apresenta poros muito inferiores ou são meios densos. A conjugação do POA/Fenton com PSM apresenta diversas vantagens e se mostra adequada no tratamento deste efluente. A presente pesquisa objetivou avaliar, em escala de bancada, a tratabilidade do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte através do POA/Fenton com PSM visando o enquadramento. O estudo compreendeu a caracterização do lixiviado bruto como subsídio para o dimensionamento e otimização dos tratamentos propostos. Na primeira etapa da pesquisa os resultados apontaram que o lixiviado apresentou características de aterro sanitário estabilizado. Observou-se também que o lixiviado bruto apresentou uma fração de DQO inerte em torno de 40% e biodegradabilidade máxima de 46,6%, sendo quase a totalidade dos compostos constituintes de baixa massa molar (< 5 kDa). A concentração de substâncias húmicas compõe 26,9% do total de DQO nas épocas mais concentradas, sendo predominante a espécie ácidos húmicos. Já na segunda etapa, o POA/Fenton em suas condições otimizadas apresentou, em todas as frações de massa molar, elevada eficiência de remoção de DQO, cor e substâncias húmicas. No lodo gerado foi detectado concentrações de DQO e carbono total elevadas, sinalizando o fenômeno de adsorção durante a reação de oxidação. Os PSM mostraram-se como tratamento complementar viável tecnicamente, com rejeição média de cor real de 99,6%, ST de 99,4%, matéria orgânica em termos de DQO de 98,4%, NTK de 91,6%, fósforo total de 100%, alcalinidade de 100% e de 83,0% dos íons cloretos presentes. A íntegra das etapas de tratamento foi suficiente para o enquadramento do efluente tratado relativos aos parâmetros avaliados com exceção do nitrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Lixiviado, Processo Oxidativo Avançado, Processo de Separação por Membrana.

ABSTRACT

The landfill leachate is characterized by high recalcitrant organic matter concentration, ammonia and toxic compounds. This effluent can be an environmental problem due to its high pollutant potential when it is released without treatment. Studies reported in the literature showed that biological processes are not sufficient in meeting the discharge standards in force. An attractive alternative for this type of leachate are advanced oxidation processes (AOP). AOP is defined as a process that involves the generation of hydroxyl radicals, highly reactive, which have high capacity for destruction of organic pollutants. However, when applied in isolation, does not permit the framing of the effluent and has to be combined with techniques of post-treatment. The processes of membrane separation (MSP) are variations of conventional filtration processes, where the selective array are constituted for pores much lower or dense medium. The combination of the AOP/Fenton with MSP has several advantages and is adequate to treat landfill leachate. This study aimed to assess, in bench scale, the treatability of the leachate from the Belo Horizonte landfill through the AOP/Fenton with in order to framing to the environmental standards. The study involved the characterization of raw leachate as a subsidy for the design and optimization of biological treatment. In the first stage of the research results indicated that the leachate had features of stabilized landfill. It was also noted that the raw leachate has a fraction of inert COD of around 40% and maximum degradation of 46.6% and almost all of the components has low molecular weight (< 5 kDa). The concentration of humic substances was equivalent to 26.9% of total of the COD in periods of hidric deficit, with predominance species humic acids. In the second step, the AOP/Fenton, in their optimized conditions, showed high removal efficiency of COD, color and humic substances in all fractions of molecular weight. In the second step, the AOP/Fenton, in their optimized conditions, showed high removal efficiency of COD, color and humic substances in all fractions of molecular weight. In the sludge generated was detected high COD and total carbon concentration, evidencing the adsorption phenomenon during the oxidation reaction. The MSP shown to be technically feasible as a complementary treatment, with average real color rejection of 99.6%, TS of 99.4%, organic matter in terms of COD of 98.4%, TKN of 91.6%, phosphorus total of 100%, alkalinity of 100% and chloride ions present of 83.0%. The conjugation of all steps was sufficient to framing the treated effluent to the environmental standards in all parameters with the exception of nitrogen.

KEY-WORDS: Leachate Treatment; Oxidative Advanced Process, Membrane Separation Process.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XIX
Capítulo 1 - Estudo de caracterização de lixiviados de aterro sanitário estabilizado.....	1
1 INTRODUÇÃO.....	2
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	5
3.2 ATERRO SANITÁRIO	6
3.3 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE RSU EM ATERROS SANITÁRIOS.....	8
3.4 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	10
3.4.1 Definição	10
3.4.2 Composição	11
3.4.3 Fatores intervenientes	12
3.4.4 Geração.....	13
3.4.5 Caracterização	15
3.4.5.1 Parâmetros coletivos específicos.....	15
3.4.5.2 Parâmetros coletivos não específicos	20
3.5 TRATAMENTO DE LIXIVIADOS.....	27
3.5.1 Tratamentos biológicos	29
3.5.1.1 Recirculação	29
3.5.1.2 Lodos ativados	30
3.5.1.3 Lagoas de estabilização	30
3.5.1.4 Filtros biológicos	30
3.5.1.5 Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo - RAFA.....	30
3.5.2 Tratamentos físico-químicos	31
3.5.2.1 Coagulação/Floculação.....	31
3.5.2.2 Precipitação química.....	31
3.5.2.3 Adsorção	32
3.5.2.4 Evaporação	32
3.5.2.5 Remoção por arraste	32
3.5.3 Novas tendências no tratamento de efluentes.....	32
3.6 LEGISLAÇÃO PERTINENTE.....	34
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	38
4.2 CARACTERIZAÇÃO COLETIVA ESPECÍFICA.....	39
4.2.1 Parâmetros convencionais	39
4.2.2 Parâmetros complementares	40
4.2.2.1 Carbono orgânico total	40
4.2.2.2 Potencial zeta.....	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO COLETIVA NÃO ESPECÍFICA	41
4.3.1 DQO inerte	41
4.3.2 Biodegradabilidade.....	41
4.3.3 Distribuição de massa molar.....	42
4.3.4 Substâncias húmicas	45
4.3.4.1 Especificação	46
4.3.4.2 Extração da fração sólida.....	46

V

4.4	AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DO LIXIVIADO	47
5	RESULTADOS OBTIDOS	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO COLETIVA ESPECÍFICA	48
5.1.1	Parâmetros convencionais	48
5.1.2	Parâmetros complementares	51
5.1.2.1	Carbono orgânico total	51
5.1.2.2	Potencial zeta	52
5.2	CARACTERIZAÇÃO COLETIVA NÃO ESPECÍFICA	52
5.2.1	DQO inerte <i>versus</i> biodegradabilidade	53
5.2.2	Distribuição de massa molar	55
5.2.3	Substâncias húmicas	56
5.2.3.1	Validação do método de Lowry modificado	56
5.2.3.2	Quantificação e especiação	58
5.2.3.3	Substâncias húmicas <i>versus</i> DQO inerte/Biodegradabilidade	59
5.3	AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DO LIXIVIADO	61
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
7	REFERÊNCIAS	65
<i>Capítulo 2 - Otimização do processo oxidativo avançado empregando o reagente de fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário</i>		
1	INTRODUÇÃO	72
2	OBJETIVOS	74
2.1	OBJETIVO GERAL	74
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	74
3	REVISÃO DA LITERATURA	75
3.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	75
3.2	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	78
3.3	REAGENTE DE FENTON (FENTON HOMOGÊNEO - $Fe(II)/H_2O_2$)	79
3.3.1	Fatores condicionantes da reação Fenton	81
3.3.1.1	Concentração de reagentes	81
3.3.1.2	Tipo de ferro (ferroso ou férrico)	82
3.3.1.3	pH	82
3.3.1.4	Tempo de reação	83
3.3.1.5	Temperatura	83
3.3.2	Otimização - Técnicas de delineamentos experimentais	83
3.3.2.1	Delineamento em esquemas fatoriais	85
3.3.2.2	Delineamento composto central rotacional	89
3.4	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO	93
3.4.1	Cinética de pseudo-primeira ordem	94
3.4.2	Cinética de pseudo-segunda ordem	94
3.5	ESTUDO DE EQUILÍBRIO - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	95
3.5.1	Modelo de Langmuir	96
3.5.2	Modelo de Freundlich	97
3.5.3	Modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller)	97
4	METODOLOGIA	99
4.1	OTIMIZAÇÃO DO POA	99
4.1.1	Análise univariada	102
4.1.1.1	Determinação do tempo de reação	102
4.1.1.2	Determinação do intervalo de valores para o pH	103
4.1.1.3	Determinação do intervalo de valores para a dosagem de reagentes	103
4.1.1.4	Determinação do intervalo de valores para a velocidade de mistura	103
4.1.1.5	Determinação do intervalo de valores para a temperatura do processo	103

4.1.2	Análise multivariada.....	103
4.1.2.1	Determinação dos fatores significativos do processo.....	104
4.1.2.2	Condições operacionais críticas dos fatores significativos do processo.....	105
4.1.2.3	Validação do processo de otimização e verificação de controle	108
4.2	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO POA.....	108
4.3	ESTUDO CINÉTICO DE REAÇÃO DO POA.....	109
4.4	AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DURANTE O POA	109
4.4.1	Cinética de adsorção	109
4.4.2	Isotermas de adsorção.....	109
4.5	AVALIAÇÃO DA SEDIMENTABILIDADE DO LODO GERADO NO POA	110
5	RESULTADOS OBTIDOS.....	111
5.1	OTIMIZAÇÃO DO POA	111
5.1.1	Análise univariada	111
5.1.1.1	Determinação do tempo de reação.....	111
5.1.1.2	Determinação do intervalo de valores para o pH	112
5.1.1.3	Determinação do intervalo de valores para a dosagem de reagentes	112
5.1.1.4	Determinação do intervalo de valores para a velocidade de mistura	113
5.1.1.5	Determinação do intervalo de valores para o temperatura do processo	114
5.1.2	Análise multivariada.....	115
5.1.2.1	Determinação dos fatores significativos do processo.....	115
5.1.2.2	Condições operacionais críticas dos fatores significativos do processo.....	124
5.1.3	Validação do processo de otimização e verificação de controle	136
5.2	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO POA.....	137
5.2.1	Caracterização coletiva específica.....	137
5.2.1.1	Potencial zeta.....	140
5.2.2	Caracterização coletiva específica.....	142
5.2.2.1	DQO inerte <i>versus</i> biodegradabilidade.....	142
5.2.2.2	Distribuição de massa molar.....	142
5.2.2.3	Substâncias húmicas	144
5.3	BALANÇO DE MASSA.....	145
5.4	ESTUDO CINÉTICO DE REAÇÃO DO POA.....	147
5.5	AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DURANTE O POA	149
5.5.1	Cinética de adsorção	149
5.5.2	Isoterma de adsorção	150
5.6	AVALIAÇÃO DA SEDIMENTABILIDADE DO LODO GERADO NO POA	152
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	153
7	REFERÊNCIAS.....	156
<i>Capítulo 3 - Avaliação do sistema de micro/ultrafiltração em série com nanofiltração para o pós-tratamento de lixiviado tratado por processo oxidativo avançado.....</i>		
1	INTRODUÇÃO.....	161
2	OBJETIVOS.....	163
2.1	OBJETIVO GERAL	163
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	163
3	REVISÃO DA LITERATURA	164
3.1	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	164
3.2	TIPOS DE PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	166
3.3	ESTRUTURA, MORFOLOGIA E MATERIAIS DE COMPOSIÇÃO DE MEMBRANAS.....	167
3.4	MEMBRANAS MICROPOROSAS POLIMÉRICAS ANISOTRÓPICAS INTEGRAIS	168
3.4.1	Características.....	168
3.4.1.1	Espessura	168
3.4.1.2	Porosidade	169

3.4.1.3	Seletividade	169
3.4.1.4	Permeabilidade	169
3.4.2	Técnicas de preparação.....	169
3.5	FORÇA MOTRIZ E MECANISMOS DE TRANSPORTE	170
3.6	INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS.....	170
3.7	MODOS DE OPERAÇÃO E TIPOS DE ESCOAMENTO	172
3.8	MÓDULOS DE MEMBRANAS.....	173
3.9	PROCESSOS QUE UTILIZAM O GRADIENTE DE PRESSÃO COMO FORÇA MOTRIZ	176
3.9.1	Fluxo de permeado e capacidade seletiva da membrana.....	176
3.9.2	Mecanismo de separação	177
3.9.3	Polarização por concentração, fluxo limite e fluxo crítico.....	178
3.9.4	Avaliação da incrustação	181
3.9.5	Fatores que interferem na incrustação e estratégias de controle	183
3.9.5.1	Propriedades da alimentação	184
3.9.5.2	Condições de operação do sistema	185
3.9.5.3	Propriedades da membrana.....	186
3.10	LIMPEZA DE MEMBRANAS.....	187
3.10.1	Limpeza física.....	187
3.10.1.1	Recirculação	188
3.10.1.2	Retrolavagem.....	188
3.10.1.3	Relaxamento	189
3.10.1.4	Ultrasonificação.....	189
3.10.2	Limpeza química	189
4	MATERIAIS E MÉTODOS	192
4.1	EFLUENTE EMPREGADO NA ALIMENTAÇÃO DOS PSMS	192
4.2	UNIDADES EXPERIMENTAIS DE MF/UF E NF	192
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	194
4.3.1	Tipologia dos módulos e características das membranas	194
4.3.2	Técnicas de caracterização	196
4.3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	196
4.3.2.2	Permeabilidade hidráulica	196
4.4	AVALIAÇÃO DA MF E UF NA REMOÇÃO DE LODO DO EFLUENTE PÓS-POA	196
4.4.1	Seleção do PSM: método da pontuação ponderada.....	197
4.5	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS	198
4.5.1	Condições de operação	199
4.5.1.1	Pressão de operação.....	199
4.5.1.2	Velocidade de escoamento	199
4.5.1.3	Técnicas de recuperação de fluxo.....	199
4.6	AVALIAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO NO PROCESSO DE MF	200
4.7	PROTOCOLO DE LIMPEZA QUÍMICA DE MANUTENÇÃO DAS MEMBRANAS.....	200
4.8	OPERAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS PSM	202
5	RESULTADOS OBTIDOS	203
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	203
5.1.1	Microfiltração/Ultrafiltração	203
5.1.2	Nanofiltração	204
5.2	AVALIAÇÃO DA MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DE LODO DO EFLUENTE PÓS-POA	205
5.2.1	Permeabilidade hidráulica	205
5.2.2	Seletividade	206
5.2.3	Seleção do PSM para remoção de lodo do efluente pós-POA: método da pontuação ponderada	207

5.3	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS PSM	208
5.3.1	PSM para remoção de lodo do efluente pós-POA: Microfiltração.....	208
5.3.1.1	Pressão de operação.....	208
5.3.1.2	Velocidade de escoamento	210
5.3.1.3	Técnicas de recuperação de fluxo.....	211
5.3.2	PSM para polimento final do permeado da MF: Nanofiltração	215
5.3.2.1	Pressão de operação.....	215
5.3.2.2	Velocidade de escoamento	216
5.3.2.3	Permeabilidade hidráulica	217
5.4	AVALIAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DO PROCESSO DE MF	217
5.5	PROTOCOLO DE LIMPEZA QUÍMICA DE MANUTENÇÃO DOS PSM	219
5.5.1	Microfiltração	219
5.5.2	Nanofiltração	223
5.6	OPERAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS PSM	224
5.6.1	Microfiltração	224
5.6.2	Nanofiltração e tratamento em ciclo completo.....	226
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	231
7	REFERÊNCIAS.....	233
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	237

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.3.1 - Fases de estabilização dos resíduos sólidos urbanos.	9
Figura 1.3.2 - Balanço hídrico da formação dos lixiviados.	15
Figura 1.3.3 - Estágios da decomposição da matéria orgânica do solo.	23
Figura 1.3.4 - Caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos.	25
Figura 1.3.5 - Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos fúlvicos.	25
Figura 1.3.6 - Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos húmicos.	26
Figura 1.3.7 - Parâmetros de decisão para a seleção do tipo de tratamento de lixiviados.	28
Figura 1.4.1 - Protocolo de caracterização do lixiviado.	38
Figura 1.4.2 - (a) Estação Amarela de Tratamento de Efluentes – EATE/CTRS-BR-040 (b) Tanque de amostragem.	39
Figura 1.4.3 - Reatores aeróbios utilizados no monitoramento da DQO inerte.	41
Figura 1.4.4 - Célula de ultrafiltração.	42
Figura 1.4.5 - Etapas de ultrafiltração das amostras: (a) Ultrafiltração da amostra; (b) Interrupção em volume de retido = 20 ml; (c) Acréscimo de 100 ml de água destilada; (d) Interrupção em volume de retido = 20 ml e agitação por 10 minutos.	43
Figura 1.5.1 - Precipitação nos meses de (a) Janeiro/2009 e (b) Fevereiro/2009 (superávit hídrico); (c) Maio/2009 e (d) Junho/2009 (déficit hídrico).	50
Figura 1.5.2 - Relação DQO/COT do lixiviado bruto.	52
Figura 1.5.3 - Perfis de DQO solúvel do lixiviado bruto e glicose com concentração correspondente (a) período de superávit hídrico; (b) período de déficit hídrico.	53
Figura 1.5.4 - Percentual de DQO inerte e biodegradabilidade do lixiviado bruto em diferentes períodos sazonais.	54
Figura 1.5.5 - Distribuição de massa molar do lixiviado bruto em diferentes períodos sazonais: (a) e (b) Percentual e concentração de DQO empregando membranas de 1, 10 e 100 kDa; (b) e (c) Percentual e concentração de DQO empregando membranas de 5, 10 e 100 kDa	55
Figura 1.5.6 - Absorbâncias teóricas pelas equações de Frolund e as absorbâncias experimentais obtidas para soluções de padrão BSA, com diferentes concentrações de padrão de substâncias húmicas: (a) BSA + 0 mg/L de SH; (b) BSA + 17 mg/L de SH; (c) BSA + 51 mg/L de SH e (d) BSA + 102 mg/L de SH.	57
Figura 1.5.7 - (a) Absorbâncias teóricas relativa à concentração do padrão de substâncias húmicas em função da concentração de proteína BSA; (b) Curva de correlação entre as absorbâncias e a concentração de substâncias húmicas.	58
Figura 1.5.8 - Substâncias húmicas no lixiviado em diferentes períodos sazonais; (a) e (b) Concentração; (c) e (d) Especificação.	59
Figura 1.5.9 - Perfis de DQO solúvel do lixiviado bruto e glicose com concentração correspondente (a) extrato com massa molar menor que 5 kDa; (b) extrato com massa molar entre 5 e 10 kDa; (c) extrato com massa molar entre 10 e 100 kDa e (d) extrato com massa molar maior que 100 kDa.	60

Figura 1.5.10 - DQO inerte e Biodegradabilidade dos extratos de lixiviado bruto com diferentes massas molares.	61
Figura 2.3.1 - Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.	76
Figura 2.3.2 - Representação codificada dos ensaios experimentais no Planejamento Composto Central.	90
Figura 2.3.3 - Pontos de estacionaridade de uma função.	93
Figura 2.4.1 - Fluxograma das atividades de estratégia sequencial de planejamento.	100
Figura 2.4.2 - Comparação do número de ensaios da análise multivariada entre o delineamento fatorial completo de 2ª ordem para cinco variáveis e a estratégia sequencial de planejamento empregado na pesquisa.	101
Figura 2.4.3 - Jar Test utilizado nos ensaios de POA.	102
Figura 2.4.4 - Pontos de amostragens e parâmetros a serem abordados na etapa do POA. ...	108
Figura 2.5.1 - (a) Decaimento da DQO (b) Temperatura do líquido reacional e pH durante o ensaio de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.	111
Figura 2.5.2 - Eficiência de remoção de DQO para a variação do fator pH durante o ensaio de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.	112
Figura 2.5.3 - Eficiência de remoção de DQO para a variação do fator (a) concentração de solução de H ₂ O ₂ referente quantidade de H ₂ O ₂ em relação à quantidade estequiométrica de O ₂ necessária para a estabilização total da DQO (b) proporção FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂ durante os ensaios de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.	113
Figura 2.5.4 - Eficiência de remoção de DQO para a variação do fator velocidade de mistura durante o ensaio de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.	114
Figura 2.5.5 - Eficiência de remoção de DQO para a variação do fator temperatura do líquido reacional durante o ensaio de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.	114
Figura 2.5.6 - (a) Efeitos principais e (b) Interações entre efeitos para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de determinação dos fatores significativos.	117
Figura 2.5.7 - (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de determinação dos fatores significativos.	119
Figura 2.5.8 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de determinação dos fatores significativos.	120
Figura 2.5.9 - (a) Efeitos principais e (b) Interações entre efeitos para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de determinação dos fatores significativos.	121
Figura 2.5.10 - (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de determinação dos fatores significativos.	123
Figura 2.5.11 - Análise de resíduos para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de determinação dos fatores significativos.	123

Figura 2.5.12 - (a) Superfície de Resposta e (b) Curvas de Contorno para geração de lodo em termos de ST em função da temperatura e velocidade de mistura na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.	126
Figura 2.5.13 - Análise de resíduos para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.	127
Figura 2.5.14 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da temperatura e velocidade de mistura na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.	128
Figura 2.5.15 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.	128
Figura 2.5.16 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função das concentrações de H ₂ O ₂ e Fe na fase de otimização dos fatores principais do POA.	131
Figura 2.5.17 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de H ₂ O ₂ e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.	131
Figura 2.5.18 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de Fe e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.	132
Figura 2.5.19 - Análise de resíduos para o delineamento composto central rotacional 23 para eficiência de remoção de DQO na fase de otimização dos fatores principais do POA.	134
Figura 2.5.20 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função das concentrações de H ₂ O ₂ e Fe na fase de otimização dos fatores principais do POA.	134
Figura 2.5.21 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função da concentração de H ₂ O ₂ e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.	135
Figura 2.5.22 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função da concentração de Fe e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.	135
Figura 2.5.23 - Análise de resíduos para o delineamento composto central rotacional 23 para geração de lodo em termos de ST.	135
Figura 2.5.24 - Verificação de controle do processo: (a) Eficiência de remoção de DQO e (b) Produção de lodo no POA.	137
Figura 2.5.25 - Potencial zeta do efluente pós-POA.	141
Figura 2.5.26 - Percentual de DQO inerte e biodegradabilidade do lixiviado bruto e do sobrenadante do efluente pós-POA.	142
Figura 2.5.27 - Distribuição de massa molar: (a) Lixiviado bruto empregando membranas de 1, 10 e 100 kDa; (b) Efluente pós-POA empregando membranas de 1, 10 e 100 kDa; (c) Lixiviado bruto empregando membranas de 5, 10 e 100 kDa e (b) Efluente pós-POA empregando membranas de 5, 10 e 100 kDa.	143
Figura 2.5.28 - Concentração de substâncias húmicas e DQO total do lixiviado bruto, efluente pós-POA e do lodo gerado no POA.	144

Figura 2.5.29 - Especificação de substâncias húmicas: (a) Efluente pós-POA; (b) Lodo gerado no POA.	145
Figura 2.5.30 - Concentrações de SH, DQO, CT, ST e Fe nas diferentes fases POA.....	146
Figura 2.5.31 - Decaimento de DQO em função do tempo durante a reação de oxidação do POA.	148
Figura 2.5.32 - Parâmetros de controle da reação de oxidação do POA: (a)pH; (b) Potencial redox e (c)Temperatura do líquido reacional.	148
Figura 2.5.33 - Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem durante a reação Fenton.....	149
Figura 2.5.34 - Resumo dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem.	150
Figura 2.5.35 - Estudo (a) Efeito do tempo de agitação no equilíbrio de adsorção para as diferentes concentrações de DQO avaliadas em relação à remoção de DQO; (b) Isotermas de adsorção experimental e referenciada na literatura.	151
Figura 2.5.36 - Avaliação da sedimentabilidade do lodo gerado no POA: (a) Curva de sedimentação e (b) Curva de velocidade de sedimentação.....	152
Figura 3.3.1 - Representação esquemática dos fluxos em uma membrana.	165
Figura 3.3.2 - Classificação dos processos de separação por membranas.....	166
Figura 3.3.3 - Classificação das membranas quanto à estrutura e morfologia.	167
Figura 3.3.4 - Mecanismos de incrustação de membranas. (a) bloqueio completo de poros, (b) bloqueio parcial de poros, (c) formação de torta e (d) bloqueio interno de poros.....	171
Figura 3.3.5 - Comparação entre: (a) Escoamento frontal e (b) Escoamento tangencial.	173
Figura 3.3.6 - Tipos mais usuais de módulos de membranas.	174
Figura 3.3.7 - Filtração: (a) de superfície; (b) de profundidade.	177
Figura 3.3.8 - Mecanismos de filtração de profundidade.	178
Figura 3.3.9 - Polarização por concentração do soluto no processo de separação por membranas.....	179
Figura 3.3.10 - Formação de torta no processo de separação por membranas.	179
Figura 3.3.11 - Representação do fluxo crítico e fluxo limite em função da pressão aplicada no processo de separação por membranas.	181
Figura 3.3.12 - Fatores intervenientes e estratégias de controle de incrustação.....	184
Figura 3.4.1 - Desenho esquemático do sistema de MF/UF.....	193
Figura 3.4.2 - (a) Unidade experimental de MF/UF; (b) Vista Frontal; (c) Vista Lateral.....	193
Figura 3.4.3 - Desenho esquemático do sistema de NF.....	194
Figura 3.4.4 - (a) Unidade experimental de NF; (b) Vista Frontal; (c) Vista Lateral.....	194
Figura 3.4.5 - (a) Membranas fibras ocas; (b) Módulos de MF e UF.	195
Figura 3.4.6 - Detalhes da membrana de NF.....	195
Figura 3.4.7 - Pontos de amostragens e respectivos parâmetros abordados na etapa dos PSM.	202

Figura 3.5.1 - Imagens obtidas por MEV das membranas (a) MF - seção transversal; (b) MF - detalhes dos poros; (c) UF - seção transversal; (d) UF - detalhes da camada suporte. ...	203
Figura 3.5.2 - Permeabilidade hidráulica para água microfiltrada dos módulos de membranas novos (a) MF; (b) UF.	204
Figura 3.5.3 - Permeabilidade hidráulica para água microfiltrada do módulo de membrana novo de NF.	204
Figura 3.5.4 - Permeabilidade hidráulica para água microfiltrada e efluente pós-POA com diferentes valores de pH da alimentação para os processos de (a) Microfiltração; (b) Ultrafiltração.....	205
Figura 3.5.5 - Relação entre fluxo de permeado e pressão de operação para determinação de pressão crítica no processo de MF.....	208
Figura 3.5.6 - (a) Perfil de fluxo de permeado para MF para diferentes pressões de operação; (b) Permeabilidade operacional para MF para diferentes pressões de operação.....	209
Figura 3.5.7 - Permeabilidade hidráulica do módulo de MF para diferentes condições de incrustação.	210
Figura 3.5.8 - Permeabilidade hidráulica do módulo de MF para diferentes faixas de pressões aplicadas empregando efluente pós-POA.....	210
Figura 3.5.9 - (a) Perfil de fluxo de permeado para MF para diferentes velocidade de escoamento durante a operação; (b) Permeabilidade operacional para MF para diferentes velocidade de escoamento durante a operação.	211
Figura 3.5.10 - (a) Perfil de fluxo permeado em diferentes modos de operação; (b) Recuperação do fluxo para cada técnica de minimização da incrustação.	212
Figura 3.5.11 - Avaliação da frequência e duração da operação de retrolavagem: 15 minutos durante 30 segundos.	213
Figura 3.5.12 - Avaliação da frequência e duração da operação de retrolavagem: 15 minutos durante 15 segundos.	213
Figura 3.5.13 - Avaliação da frequência e duração da operação de retrolavagem: 10 minutos durante 30 segundos.	213
Figura 3.5.14 - Eficiência de recuperação de fluxo de permeado de cada operação retrolavagem e fluxo médio das diferentes condições de retrolavagem.....	214
Figura 3.5.15 - Vazão de permeado para diferentes condições de retrolavagem.	214
Figura 3.5.16 - Relação entre fluxo de permeado e pressão de operação para determinação de pressão crítica no processo de NF.	215
Figura 3.5.17 - (a) Perfil de fluxo de permeado para NF para diferentes pressões de operação; (b) Permeabilidade operacional para NF para diferentes pressões de operação.....	215
Figura 3.5.18 - (a) Perfil de fluxo de permeado para NF para diferentes velocidade de escoamento durante a operação; (b) Permeabilidade operacional para MF para diferentes velocidade de escoamento durante a operação.	216
Figura 3.5.19 - Permeabilidade hidráulica do módulo de NF empregando água microfiltrada e efluente.	217
Figura 3.5.20 - (a) Valores dos fluxos J_i , J_a , J_f e J_v ; (b) Relação entre J_a/J_i , J_f/J_i e J_v/J_i ; (c) Valores das resistências R_m , R_a , R_b , R_g e R_{total} , (d) Fração das resistências em relação a e	

R_{total} para MF com alimentação em pH 7, pressão de operação de 0,25 bar e regime de escoamento equivalente a Re igual a 5.700.....	218
Figura 3.5.21 - Imagens obtidas por MEV da superfície da membrana de MF (a) Membrana limpa; (b) Membrana incrustada.	219
Figura 3.5.22 - Imagens obtidas por MEV da torta formada na superfície da membrana de MF.	219
Figura 3.5.23 - Recuperação da permeabilidade hidráulica após incrustação com efluente pós-POA do módulo de MF empregando água microfiltrada.	220
Figura 3.5.24 - (a) Efeitos principais e (b) Interações entre efeitos para a resposta recuperação de permeabilidade hidráulica na fase de determinação do protocolo de limpeza química da membrana de MF.	221
Figura 3.5.25 - Imagens obtidas por MEV da membrana de MF (a) Superfície da membrana totalmente limpa; (b) Detalhe da seção transversal da membrana totalmente limpa; (c) Superfície da membrana incrustada; (d) Detalhe da seção transversal da membrana incrustada; (e) Superfície da membrana após limpeza química; (f) Detalhe da seção transversal da membrana após limpeza química pelo protocolo selecionado.	222
Figura 3.5.26 - Recuperação da permeabilidade hidráulica após incrustação com permeado da MF do módulo de NF empregando água microfiltrada.	223
Figura 3.5.27 - Aspecto de incrustação da membrana durante a operação do processo de MF: (a) 0 minutos; (b) 60 minutos; (c) 120 minutos.....	224
Figura 3.5.28 - Operação de MF (a) Aspectos da alimentação e do permeado; (b) Torta formada.....	224
Figura 3.5.29 - Concentrações de poluentes da alimentação e permeado do processo de MF durante diferentes tempos de operação e respectivas eficiências de remoção (a) Cor aparente; (b) Ferro total; (c) Sólidos totais e (d) DQO total.....	225
Figura 3.5.30 - Aspecto das amostras das etapas do tratamento (a) Lixiviado bruto; (b) Efluente pós-POA; (c) Permeado da MF e (d) Permeado da NF.	228
Figura 3.5.31 - Eficiências de remoção de poluentes por etapa de tratamento e do sistema completo: (a) Cor real; (b) ST; (c) DQO; (d) COT, (e) NTK, (f) Fósforo total, (g) Alcalinidade e (h) Cloretos.....	229

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.3.1 - Classificação dos resíduos sólidos urbanos quanto à periculosidade.....	6
Tabela 1.3.2 - Faixas de concentrações de parâmetros convencionais de caracterização do lixiviado durante as fases de estabilização biológica.	12
Tabela 1.3.3 - Principais fatores que influenciam a composição dos lixiviados de aterro sanitários.....	13
Tabela 1.3.4 - Relação entre a estabilidade de colóides e potencial zeta.	19
Tabela 1.3.5 - Concentrações de metais pesados em lixiviados de aterros sanitários.....	20
Tabela 1.3.6 - Padrões de lançamento de substâncias inorgânicas segundo a DN 1/12008.....	36
Tabela 1.4.1 - Cálculos para determinação das massas de lipídeos, carboidratos, proteínas, substâncias húmicas e DQO na caracterização por distribuição de massa molar.	43
Tabela 1.4.2 - Características de massa molar para espécies de substâncias húmicas.....	46
Tabela 1.5.1 - Caracterização coletiva específica do lixiviado bruto.....	48
Tabela 1.5.2 - Concentrações de diferentes carbono do lixiviado bruto.	51
Tabela 1.5.3 - Potencial zeta do lixiviado bruto.....	52
Tabela 2.3.1 - Potencial de redução de alguns agentes oxidantes em água.....	76
Tabela 2.3.2 - Tipos de POA relacionados com o peróxido de hidrogênio como precursor de radicais hidroxila.	77
Tabela 2.3.3 - Principais aspectos positivos e negativos na utilização de POA para o tratamento de efluente.	77
Tabela 2.3.4 - Classe de Riscos para o peróxido de hidrogênio.....	78
Tabela 2.3.5 - Características de diferentes delineamentos empregados em otimização multivariada (CCR = Composto Central Rotacional, BB = Box-Behnken e DH = Doehlert).....	85
Tabela 2.3.6 - Quadro da análise de variância – ANOVA.	89
Tabela 2.3.7 - Teste da falta de ajuste e para a regressão linear.....	92
Tabela 2.4.1 - Etapas da estratégia sequencial de planejamento empregada na otimização do POA.	99
Tabela 2.4.2 - Níveis de variação dos fatores do delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} para os ensaios de POA.....	104
Tabela 2.4.3 - Condição dos fatores do delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} empregado nos ensaios de POA.....	105
Tabela 2.4.4 - Níveis de variação dos fatores do delineamento composto central rotacional 2^2 para os ensaios de POA na determinação dos valores críticos (mínimos) de geração de lodo.	106
Tabela 2.4.5 - Condição dos fatores do delineamento composto central rotacional 2^2 empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos (mínimos) de geração de lodo.	106

Tabela 2.4.6 - Níveis de variação dos fatores do delineamento composto central rotacional 2^2 para os ensaios de POA na determinação dos valores críticos (máximos) de remoção de DQO.	107
Tabela 2.4.7 - Condição dos fatores do delineamento composto central rotacional 2^3 empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos (máximos) de remoção de DQO.	107
Tabela 2.5.1 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} empregado nos ensaios de POA.....	116
Tabela 2.5.2 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento composto central rotacional 2^2 empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.	124
Tabela 2.5.3 - Teste da falta de ajuste e ANOVA para o modelo quadrático.	125
Tabela 2.5.4 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento composto central rotacional 2^3 empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos na fase de otimização dos fatores principais do POA.	129
Tabela 2.5.5 - Teste da falta de ajuste e ANOVA para o modelo quadrático.	130
Tabela 2.5.6 - Fatores principais do processo otimizado e eficiência de remoção de DQO estimada e real.	136
Tabela 2.5.7 - Fatores auxiliares do processo otimizado e produção de lodo estimada e real.	136
Tabela 2.5.8 - Caracterização coletiva específica do lixiviado bruto e efluente pós-POA. ...	138
Tabela 2.5.9 - Caracterização coletiva específica do lodo gerado no POA.....	140
Tabela 2.5.10 - Potencial zeta do efluente pós-POA.....	141
Tabela 2.5.11 - Balanço de massa de SH, DQO, CT, ST e Fe no POA.	146
Tabela 2.5.12 - Coeficientes experimentais dos modelos cinéticos avaliados na cinética de adsorção.	150
Tabela 2.5.13 - Coeficientes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas na avaliação da adsorção.	151
Tabela 2.5.14 - IVL do lodo gerado pós-POA.	152
Tabela 3.3.1 - Principais características e aplicações dos processos de separação por membranas.....	166
Tabela 3.3.2 - Relação de alguns materiais utilizados no preparo de membranas.	168
Tabela 3.3.3 - Modos de preparação de membranas microporosas poliméricas e suas mais usuais aplicações.....	170
Tabela 3.3.5 - Principais características dos módulos de membranas.....	175
Tabela 3.3.6 - Fluxos envolvidos no cálculo das resistências da membrana.....	182
Tabela 3.3.7 - Principais agentes de limpeza de membranas.	191
Tabela 3.4.1 - Principais características dos módulos de MF e UF.....	195
Tabela 3.4.2 - Principais características dos módulos de NF.	196
Tabela 3.4.3 - Valores numéricos relativos à importância de cada fator para seleção do PSM a ser conjugado com a NF.	197

Tabela 3.4.4 - Definição qualitativa dos graus de classificação dos resultados de cada fator para seleção do PSM a ser conjugado com o processo de NF.....	198
Tabela 3.4.5 - Combinações de agentes químicos avaliados nos ensaios de limpeza da membrana de MF.....	201
Tabela 3.4.6 - Níveis de variação dos fatores do delineamento fatorial completo 2^2 para os ensaios de limpeza química da membrana de MF.....	201
Tabela 3.4.7 - Condições dos fatores do delineamento fatorial completo 2^2 empregadas nos ensaios de de limpeza química da membrana de MF.....	201
Tabela 3.5.1 - Especificação química do ferro presente no efluente pós-POA em função do pH.	206
Tabela 3.5.2 - Caracterização prévia do lixiviado bruto, da alimentação e do permeado dos processos de MF e UF para diferentes valores de pH.	206
Tabela 3.5.3 - Pontuação obtida no método da pontuação ponderada para o processo de MF para seleção do PSM como tratamento do efluente pós-POA a ser conjugado com o processo de NF.	207
Tabela 3.5.4 - Pontuação obtida no método da pontuação ponderada para o processo de UF para seleção do PSM como tratamento do efluente pós-POA a ser conjugado com o processo de NF.	207
Tabela 3.5.5 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento fatorial completo 2^2 empregado na avaliação do protocolo de limpeza química da membrana de MF.....	221
Tabela 3.5.6 - Caracterização coletiva específica do lixiviado bruto e efluente pós-POA. ...	226
Tabela 3.5.7 - Caracterização coletiva específica dos permeados dos processos de MF e NF.	227

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ζ	Potencial Zeta
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AF	Ácidos Fúlvicos
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AH	Ácidos Húmicos
ASCE	American Society of Civil Engineers
AVT	Ácidos Voláteis Total
BSA	Soro Albumina Bovina
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CETEC	Centro Tecnológico de Minas Gerais
CI	Carbono Inorgânico
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
CTRS	Central de Tratamento de Resíduos Sólidos
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DN	Deliberação Normativa
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSS	Dodecil Sulfato de Sódio
EATE	Estação Amarela de Tratamento de Efluentes
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAPEMIG	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais
HU	Huminas
IBAM	Instituto Brasileiro de Administração Municipal
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IVL	Índice Volumétrico do Lodo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MM	Massa Molar
NBR	Norma Técnica Brasileira
NF	Nanofiltração
N-NH ₃	Nitrogênio Amoniacal
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OD	Oxigênio Dissolvido
OI	Osmose Inversa
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
PSM	Processo de Separação por Membranas
PTM	Pressão Transmembrana
RAFA	Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo
Re	Número de Reynolds
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SH	Substâncias Húmicas
S_I	Fração Inerte Solúvel
SMP	Produtos Microbianos Solúveis
SNH	Substâncias Não Húmicas
S_p	Produtos Metabólicos Residuais Solúveis
SR_i	DQO residual
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors</i>

Capítulo 1

ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO ESTABILIZADO

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos urbanos são materiais orgânicos e inorgânicos, dispostos de forma heterogênea, resultantes da natureza e das atividades humanas. Sua origem é variada como resíduos residenciais, comerciais, industriais, de serviços de saúde, limpeza pública e da construção civil. São considerados rejeitos, mas podem ser utilizados gerando economia de recursos naturais e proteção à saúde pública quando destinados com a tecnologia adequada.

Atualmente, o aterro sanitário é a solução mais simples e barata para a destinação final dos resíduos sólidos urbanos (EEA, 1998). Segundo a ASCE (*American Society of Civil Engineers*), o aterro sanitário é um método de disposição de resíduos no solo, sem prejudicar o meio ambiente, sem provocar doenças ou riscos para a segurança e a saúde pública, empregando princípios de Engenharia para confinar os resíduos na menor área possível e reduzir ao máximo seu volume. Os resíduos devem ser cobertos com uma camada de terra ao término de cada jornada ou a intervalos mais frequentes, quando for necessário.

Apesar de ser considerada uma solução segura para o tratamento de resíduos, esta técnica gera subprodutos que causam impactos ambientais significativos, tais como o lixiviado e o biogás, os quais necessitam ser drenados, coletados, conduzidos e tratados de forma adequada, para que não sejam dispostos no meio ambiente trazendo prejuízos ao ar, solo, águas subterrâneas e superficiais.

O lixiviado de aterro sanitário apresenta alto potencial poluidor. Este efluente, quando descartado sem tratamento prévio, causa grandes problemas ambientais como: a toxicidade para a biota existente no solo e comunidades aquáticas atingidas; a diminuição do oxigênio dissolvido e a eutrofização nos corpos d'águas receptores.

O tratamento de lixiviados apresenta-se como desafio principalmente para lixiviados de aterros sanitários estabilizados, os quais apresentam alta concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos, além de elevado pH e valores de cor. As opções disponíveis para o tratamento deste efluente são geralmente aquelas que podem ser usadas para efluentes industriais. Estas incluem tratamento de natureza física, química e biológica. O tipo de tratamento mais difundido, principalmente devido ao seu baixo custo e simplicidade operacional, é o tratamento de natureza biológica (TATSI *et al.*, 2003).

O sucesso da escolha racional dos processos a serem aplicados no tratamento de lixiviados reside em um bom conhecimento das propriedades deste efluente. De fato, um dos grandes problemas enfrentados no tratamento de lixiviados é a ausência de dados de caracterização físico-química mais aprofundada.

A caracterização de efluentes biológicos em geral pode ser realizada em três níveis: a determinação de parâmetros coletivos específicos e não-específicos, a identificação individual dos compostos e a identificação de classes de compostos (BARKER *et al.*, 1999). Os parâmetros coletivos específicos ou convencionais são métodos padronizados na literatura, usualmente empregados, que fornecem informações sobre as propriedades físico-químicas, hidrobiológicas e ecotoxicológicas do efluente. Já os parâmetros coletivos não-específicos, entendem-se como métodos de caracterização reconhecidos na literatura, ainda não padronizados, e que fornecem informações direcionadas a uma determinada propriedade do efluente. A identificação individual ou em classes de compostos orgânicos identifica especificamente o composto poluente ou a sua classe, permitindo, desta forma, a avaliação detalhada dos contaminantes presentes.

Esta etapa da pesquisa objetivou-se avaliar, de forma aprofundada, as principais características do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte, considerando sua sazonalidade, visando justificar a escolha racional das tecnologias de tratamento aplicadas nos capítulos posteriores, além de subsidiar a otimização das etapas de tratamento e a adoção de procedimentos operacionais mais adequados.

Os resultados reunidos neste capítulo podem contribuir para um melhor entendimento das propriedades de lixiviados de aterro sanitário, ampliando informações substanciais para a proposta e dimensionamento de sistemas de tratamento deste efluente, de forma a melhorar o desempenho destas técnicas visando o enquadramento conforme os padrões de lançamento da legislação vigente.

Esta pesquisa insere-se no projeto de âmbito da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - Demanda Universal FAPEMIG/TEC APQ01249-08.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a tratabilidade do lixiviado bruto do aterro sanitário de Belo Horizonte com base na caracterização coletiva detalhada.

2.2 Objetivos específicos

- Efetuar a caracterização coletiva específica do lixiviado bruto;
- Verificar os efeitos de sazonalidade nas características do lixiviado bruto;
- Avaliar a biodegradabilidade do lixiviado bruto em diferentes frações de massa molar;
- Determinar a fração de DQO inerte do lixiviado bruto em diferentes frações de massa molar;
- Analisar a distribuição de massa molar do lixiviado bruto;
- Quantificar e qualificar a presença de substâncias húmicas no lixiviado bruto.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão bibliográfica contextualiza a problemática dos lixiviados de aterro sanitário, conceituando inicialmente temas como resíduos sólidos urbanos, aterro sanitário como solução de tratamento de resíduos, definição e geração de lixiviado e técnicas de caracterização deste efluente. Aborda, também, a legislação pertinente aos lixiviados de aterro sanitário no âmbito estadual para Minas Gerais. O intuito principal desta revisão é citar algumas técnicas de caracterização aplicadas em lixiviado de aterro sanitário visando o conhecimento deste efluente bruto e, nas etapas posteriores desta pesquisa, a avaliação da eficiência do tratamento através de processo oxidativo avançado conjugado com processos de separação por membranas.

3.1 Resíduos sólidos urbanos

A norma brasileira NBR-10004/2004 (ABNT, 2004) define resíduos sólidos como resíduos nos estados sólidos ou semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são materiais heterogêneos (orgânicos e inorgânicos), resultantes das atividades humanas e da natureza no contexto urbano, os quais podem ser parcialmente utilizados, gerando, entre outros aspectos, proteção à saúde pública e economia de recursos naturais (FUNASA, 2004). A constituição desse tipo de resíduo é formada por uma mistura de substâncias facilmente, moderadamente, dificilmente e não degradáveis. Sua composição varia de acordo com fatores sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos da região de origem.

São várias as formas possíveis de se classificar os RSU. A norma brasileira NBR-10004/2004 (ABNT, 2004) apresenta a classificação destes materiais quanto a sua periculosidade (Tabela 1.3.1):

Tabela 1.3.1 - Classificação dos resíduos sólidos urbanos quanto à periculosidade.

Categoria		Especificação dos resíduos
Classe I Perigosos		São os resíduos que podem representar risco à saúde pública e ao meio ambiente, ou apresentam uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
Classe II Não perigosos	II A Não inertes	São aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I ou de resíduos classe II B. Os resíduos classe II A podem apresentar as seguintes propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
	II B Inertes	São os resíduos que ao sofrerem contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR-10006, não tiverem nenhum de seus componentes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Fonte: NBR-10004/2004 (ABNT, 2004)

Os RSU constituem uma forte fonte de poluição, portanto, seu correto tratamento e destinação são de suma importância na preservação do meio ambiente e na segurança à saúde pública.

Entende-se pelo tratamento dos resíduos sólidos urbanos, a série de procedimentos destinados a reduzir a quantidade dos resíduos gerados ou a gerar e o potencial poluidor dos mesmos. O tratamento dos resíduos gerados pode ser de caráter físico ou biológico, e tem como objetivo tornar o resíduo, ou parte dele, em material inerte e não mais poluidor (IBAM, 2001).

O aterro sanitário tem sido aceito como um dos meios de tratamento e destinação final dos RSU mais adequados quando corretamente implantados e monitorados, de modo a minimizar os efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde pública causados pela disposição inadequada de tais resíduos. Atualmente no Brasil, observa-se uma tendência do incentivo do emprego da redução na fonte, da reciclagem, da compostagem aeróbia e da incineração como alternativas de tratamento e destinação final dos resíduos.

3.2 Aterro sanitário

A norma brasileira NBR-8419/1992 (ABNT, 1992), define aterro sanitário de RSU como a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos na menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores se for necessário.

O aterro sanitário é o método mais simples e barato de disposição de resíduos sólidos urbanos (EEA, 1998). Em muitos países de baixa e média renda, essa técnica de destinação final dos resíduos é a mais adotada, e é pouco provável que essa realidade venha a se modificar em um curto prazo. Mesmo em países desenvolvidos, onde há uma forte política de minimização, reciclagem, reuso e incineração de resíduos, o aterro sanitário é a opção preferencial no tratamento de RSU (ALLEN, 2003).

No Brasil, segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE, em seu levantamento no ano de 2008, 45,1% dos municípios brasileiros não possuem solução adequada (disposição em aterro controlado ou a céu aberto) para seus resíduos, e somente 38,6% utilizam aterros sanitários (ABRELPE, 2008).

A elaboração de um projeto, a implantação e a operação de aterros sanitários requer um conhecimento da mecânica dos resíduos de forma a viabilizar, técnica e economicamente, o empreendimento. De acordo com Lange *et al.* (2003), a concepção do projeto do aterro deve considerar o sistema de operação, drenagem das águas pluviais, impermeabilização da base do aterro, cobertura final, sistemas de coleta de líquidos percolados e gases gerados, análise de estabilidade dos maciços de terra e resíduos, sistema de monitoramento e fechamento do aterro. Estes critérios de projeto são detalhadamente descritos em IPT/CEMPRE (2000) e IBAM (2001).

Também fazem parte das estruturas de controle dos aterros sanitários cercas, portarias, balança, instalação de apoio, almoxarifado, pátio de estocagem de material, galpões para abrigo de veículos, acesso externo e interno e iluminação. Distâncias mínimas de 500 m de núcleos residenciais, 200 m de corpos hídricos, 20 km de aeroportos, 3 m do lençol freático, distanciamento viável sob o ponto de vista econômico-ambiental da área de geração de resíduos, disponibilidade de material argiloso para cobertura, vegetação rasteira ou de pequeno porte e zoneamento ambiental compatível (ABNT, 1985; NAGALI, 2005).

Devido à crescente urbanização, a quantidade de áreas adequadas ambiental e economicamente disponíveis para a instalação de aterros sanitários torna-se cada vez menor, exigindo uma abordagem técnica mais precisa. As considerações dos aspectos técnicos, ambientais e sócio-econômicos, aliadas às técnicas de geoprocessamento, permitem a obtenção de algumas alternativas para a localização desses aterros, visando garantir a minimização dos impactos ambientais oriundos desse tipo de empreendimento (CALIJURI *et al.*, 2002).

Apesar dos aterros sanitários serem considerados uma solução segura para a destinação de resíduos, esta técnica gera rejeitos que causam impactos ambientais significativos, tais como lixiviado e biogás, os quais necessitam ser drenados, coletados, conduzidos e tratados de forma correta, para que não sejam dispostos no meio ambiente trazendo prejuízo ao ar, solo e águas subterrâneas e superficiais.

3.3 Processo de degradação de RSU em aterros sanitários

Marques (2001) afirma que os aterros sanitários podem ser entendidos como verdadeiros reatores biológicos heterogêneos, tendo como principais componentes de entrada e alimentação os resíduos e a água, e como principais elementos de saída o lixiviado e o biogás.

Segundo Castilhos Jr. *et al.* (2003), o processo de degradação dos compostos orgânicos e inorgânicos constituintes dos resíduos é um fenômeno constituído essencialmente pela superposição de mecanismos biológicos e físico-químicos, catalisados pelo fator água, presente nos resíduos pela umidade inicial e pelas águas que infiltram ou são recirculadas. Esses mecanismos são capazes de converterem os resíduos em substâncias mais estáveis, através da atuação de organismos decompositores como: bactérias, arqueias metanogênicas, fungos, protozoários e algas (FIORE, 2004).

Os principais fatores que influenciam a cinética dos processos de biodegradação dos resíduos são: granulometria, composição, idade, umidade, peso específico e grau de compactação dos resíduos, aspectos quantitativos e qualitativos de nutrientes, temperatura e pH dos líquidos presentes no aterro.

No processo de decomposição dos resíduos, a degradação anaeróbia é predominante, sendo esta um processo bioquímico complexo composto de várias reações sequenciais, cada uma com sua população bacteriana específica. Pohland e Harper (1986) definem cinco fases distintas para avaliar a estabilização dos resíduos sólidos em aterros sanitários, visualizadas na Figura 1.3.1 e descritas a seguir.

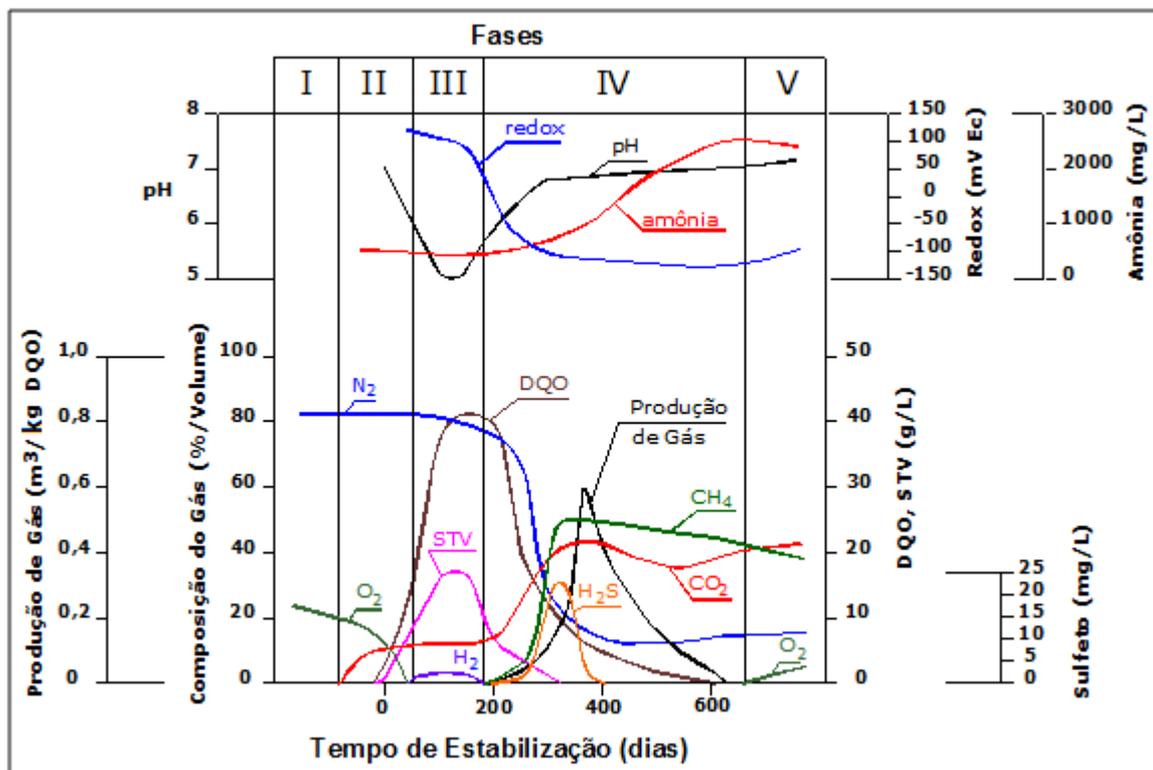


Figura 1.3.1 - Fases de estabilização dos resíduos sólidos urbanos.

Fonte: Pohland e Harper (1986) *apud* Castilhos Jr. *et al.* (2003)

- **Fase I (Fase de ajustamento inicial)** - Esta fase está associada com a disposição recente dos resíduos e início do acúmulo de umidade no interior do aterro, tem curta duração e se caracteriza pela presença de microrganismos aeróbios e facultativos. Os compostos orgânicos biodegradáveis começam a sofrer degradação em condições aeróbias.
- **Fase II (Fase de transição)** - Nesta fase há a transição do ambiente aeróbio para o anaeróbio. Uma tendência para condições redutoras é estabelecida de acordo com a mudança dos aceptores de elétrons, de oxigênio para nitratos e sulfatos, e substituição do oxigênio pelo dióxido de carbono. Ao final desta fase observam-se concentrações de DQO e ácidos graxos voláteis no lixiviado.
- **Fase III (Fase de formação de ácidos)** - A contínua hidrólise dos resíduos, seguida pela conversão microbiológica dos compostos orgânicos biodegradáveis, resulta na produção dos ácidos graxos voláteis em concentrações bastante elevadas. Uma diminuição do pH é nitidamente observada, o que aumenta a solubilização de compostos inorgânicos. Há o consumo de nutrientes (nitrogênio e fósforo) em função do crescimento dos microrganismos associados à produção de ácidos.

- **Fase IV (Fase de fermentação)** - Durante esta fase, os ácidos intermediários são consumidos pelas arqueias metanogênicas, sendo convertidos a metano e dióxido de carbono. A carga orgânica do lixiviado decresce e a produção de gases aumenta proporcionalmente. O valor do pH é elevado, sendo controlado pela capacidade tampão do sistema bicarbonato, que, conseqüentemente, suporta o crescimento das arqueias metanogênicas. O potencial de óxi-redução do sistema encontra-se em valores baixos e há um importante consumo de nutrientes. Sulfatos e nitratos são reduzidos a sulfeto e amônia, respectivamente. Os metais são removidos do lixiviado por complexação e precipitação.
- **Fase V (Fase de maturação final)** - Nesta fase a concentração de substrato e nutrientes disponíveis torna-se limitante e a atividade microbiológica reduz significativamente. A produção de gases entra em queda acentuada e o lixiviado apresenta baixa carga orgânica. O oxigênio e espécies oxidadas podem lentamente reaparecer, observando-se um aumento do potencial redox. A degradação de matérias orgânicas resistentes a biodegradação pode ocorrer lentamente e haver formação de moléculas e ácidos húmicos.

A composição do lixiviado e sua taxa de geração variam de uma fase para a outra e refletem a atividade microbiológica que ocorre na massa de resíduos. Em função das contínuas descargas de resíduos nos aterros é comum observarmos a ocorrência simultânea das fases de estabilização, tornando complexa a identificação do estágio de degradação dos resíduos através das características do lixiviado gerado.

3.4 Lixiviado de aterro sanitário

3.4.1 Definição

O lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como o líquido proveniente da umidade natural e água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos. É um líquido escuro, de odor desagradável, contendo alta carga orgânica e inorgânica.

As seguintes denominações são atribuídas aos líquidos originados em locais de disposição de resíduos sólidos, como aterros sanitários: chorume, sumeiro, chumeiro, lixiviado e percolado. (IPT/CEMPRE, 2000). Apesar destes termos serem usualmente utilizados para designar o

líquido proveniente das células de aterramento dos RSU, existem diferenças nos significados de cada um deles.

Para vários autores, o termo *lixiviado* se mostra mais adequado para se denominarem os líquidos drenados em células de aterros sanitários. Este termo engloba o líquido gerado a partir da combinação da umidade inicial dos resíduos, a água gerada durante o processo de decomposição biológica e a água de infiltração na camada de cobertura da célula do aterro.

3.4.2 Composição

Os *lixiviados* de aterro sanitário são constituídos basicamente de uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e diversas espécies de microrganismos (ANDRADE, 2002). A composição química e microbiológica do *lixiviado* é bastante complexa e variável, uma vez que, além de depender das características dos resíduos depositados, é influenciada pelas condições ambientais, pela forma de operação do aterro e, principalmente, pela dinâmica dos processos de decomposição que ocorrem no interior das células (EL FADEL *et al.*, 2002; KJELDSSEN *et al.*, 2002).

Os aterros sanitários mais comuns recebem uma mistura de resíduos domésticos, comerciais e industriais mistos, mas excluem quantidades significativas de resíduos químicos específicos. Desta maneira, os *lixiviados* podem ser caracterizados como uma solução aquosa com quatro grupos de poluentes: material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), macro componentes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) e compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas etc.) (CHRISTENSEN *et al.*, 1994 *apud* KJELDSSEN *et al.*, 2002).

O tempo de aterramento influi sobre a qualidade do *lixiviado* de aterro sanitário, de forma que o seu potencial poluidor decresce com o tempo de aterramento. A quantidade de substâncias químicas no resíduo é finita e, sendo assim, a qualidade do *lixiviado* alcança um limite de diversidade de seus componentes depois de aproximadamente dois ou três anos, seguidos pelo declínio gradual nos anos seguintes (PAES, 2003).

Na Tabela 1.3.2 são apresentados intervalos de variação da composição do *lixiviado* segundo as fases de degradação. Observa-se que as faixas de concentração dos parâmetros relativas aos aterros novos são mais elevadas do que nos aterros antigos.

Tabela 1.3.2 - Faixas de concentrações de parâmetros convencionais de caracterização do lixiviado durante as fases de estabilização biológica.

Parâmetros	Unidade	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
DQO	mg/L	480 a 18.000	1.500 a 71.100	580 a 9.760	31 a 900
DBO	mg/L	100 a 10.900	1.000 a 57.700	600 a 3.400	4 a 120
DBO/DQO	-	0,23 a 0,87	0,40 a 0,80	0,17 a 0,64	0,02 a 0,13
pH	-	6,7	4,7 a 7,7	6,3 a 8,8	7,1 a 8,8
NTK	mg/L	180 a 860	14 a 1.970	25 a 82	7 a 490
N-NH ₃	mg/L	120 a 125	2 a 1.030	6 a 430	6 a 430
P-PO ₄ ³⁻	mg/L	0,6 a 1,7	0,2 a 120	0,7 a 14	0,2 a 14
Alcalinidade total	mg/L	200 a 2.500	140 a 9.650	760 a 5.050	200 a 3.520
AVT ^(*)	mgHAc/L	100 a 3.000	3.000 a 18.800	250 a 4.000	ausente
Cloretos	mg/L	30 a 5.000	30 a 5.000	30 a 5.000	30 a 5.000
Sulfatos	mg/L	10 a 458	10 a 3.240	ausente	5 a 40
ST	mg/L	2.050 a 2.450	4.120 a 55.300	2.090 a 6.410	1.460 a 4.640
Cádmio	mg/L	190 a 490	70 a 3.900	76 a 490	76 a 254
Chumbo	mg/L	0,001 a 0,004	0,01 a 1,44	0,01 a 0,10	0,01 a 0,10
Cobre	mg/L	0,085 a 0,39	0,005 a 2,2	0,03 a 0,18	0,02 a 0,56
Cromo	mg/L	0,023 a 0,28	0,06 a 18	0,05	0,05
Ferro	mg/L	68 a 312	90 a 2.200	115 a 336	4 a 20
Magnésio	mg/L	66 a 96	3 a 1.140	81 a 505	81 a 190
Manganês	mg/L	0,60	0,6 a 41	0,6	0,60
Níquel	mg/L	0,02 a 1,55	0,03 a 79	0,01 a 1	0,07
Potássio	mg/L	35 a 2.300	35 a 2.300	35 a 2.500	35 a 2.500
Sódio	mg/L	20 a 7.600	-	-	-
Zinco	mg/L	0,06 a 21	0,65 a 220	0,40 a 6	0,40
Coliformes totais	NMP/100 ml	10 ⁰ a 10 ⁵	10 ⁰ a 10 ⁵	ausente	ausente
Coliformes termotolerantes	NMP/100 ml	10 ⁰ a 10 ⁵	10 ⁰ a 10 ⁵	ausente	ausente

(*) Ácidos Voláteis Totais;

Fonte: Adaptado de D'Almeida e Vilhena (2000); Pohland e Harper (1986);

3.4.3 Fatores intervenientes

Nos aterros sanitários ocorrem diferentes processos biológicos, físicos e químicos que afetam constantemente a composição do lixiviado, influenciando assim em suas características. Esses processos são influenciados por uma série de fatores, dos quais os principais são retratados na Tabela 1.3.3.

Tabela 1.3.3 - Principais fatores que influenciam a composição dos lixiviados de aterro sanitários.

Principais fatores que influenciam a composição de lixiviado de aterro sanitário	
Características dos resíduos	Composição; granulometria; umidade; idade do resíduo; pré-tratamento;
Condições ambientais	Geologia; regime pluviométrico; temperatura; clima.
Características do aterro	Aspectos construtivos das células; balanço hídrico; grau de compactação dos resíduos; propriedades do terreno; codisposição de resíduos líquidos; irrigação; recirculação.
Processos internos	Hidrólises; adsorção; biodegradação; especiação; dissolução; diluição; redução; troca iônica; tempo de contato; partição; geração e transporte de gás.

Fonte: El Fadel *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002; Cintra *et al.*, 2002

É difícil definir um lixiviado típico, pois sua composição varia muito de acordo com esses fatores. Além disto, normalmente o lixiviado contém altas concentrações de uma variedade de substâncias que podem causar interferências nas análises, comprometendo a comparação dos resultados. É importante ressaltar também que a composição do lixiviado pode variar consideravelmente de um local para outro dentro de um mesmo aterro, como também em um mesmo local entre diferentes épocas do ano.

3.4.4 Geração

O lixiviado é originado da digestão da matéria orgânica sólida por ação de exoenzimas produzidas pelos microrganismos envolvidos na degradação biológica, em combinação com a água de infiltração e umidade natural dos resíduos. A função dessas exoenzimas é solubilizar a matéria orgânica para que possa ser assimilada pelas células bacterianas.

A geração do lixiviado acontece quando o teor de umidade dos resíduos excede sua capacidade de campo, que é definida como a máxima umidade que é retida em um meio poroso sem produzir percolação (EL-FADEL *et al.*, 2002).

O processo de geração do lixiviado pode ser influenciado por fatores climáticos (precipitação pluviométrica, evapotranspiração e temperatura), hidrogeológicos (escoamento superficial, infiltração, topografia, geologia e recirculação do lixiviado), pelas características da camada de cobertura (umidade, vegetação, declividade), características dos resíduos (composição gravimétrica, compactação, permeabilidade, granulometria, peso específico, etc.) e pelo método de impermeabilização de fundo do local.

Uma estimativa aproximada da quantidade de lixiviado gerado é necessária para o dimensionamento dos sistemas de drenagem, armazenamento e tratamento de efluentes em

um aterro sanitário. Além disto, um melhor entendimento do fluxo de umidade no aterro é particularmente importante para a avaliação da degradação dos resíduos e produção de biogás.

Fatores não controláveis como o regime pluviométrico a que está submetida a região onde se localiza o aterro sanitário, e a velocidade de degradação dos resíduos pela ação dos microrganismos tornam difícil uma estimativa precisa da geração de lixiviados. Métodos para estimar o volume de lixiviado gerado vêm sendo desenvolvidos e aprimorados. Castilhos Jr. *et al.* (2003) citam que os métodos mais empregados são: o método suíço e o método do balanço hídrico.

O método suíço aplica coeficientes empíricos, que dependem do grau de compactação dos resíduos ou do seu peso específico (CETESB, 1979; LIMA, 1995 *apud* IPT/CEMPRE, 2000), conforme segue:

- para aterros pouco compactados, com o resíduo aterrado apresentando um peso específico entre 4 kN/m^3 e 7 kN/m^3 , espera-se que 25 a 50% da precipitação média anual que incide sobre a área do aterro transforme-se em lixiviados;
- para aterros mais compactados, com peso específico maior que 7 kN/m^3 , espera-se que 15 a 25% da precipitação média anual que incide sobre a área do aterro transforme-se em lixiviados.

O balanço hídrico consiste na soma das parcelas de água que entram e na subtração das que deixam a célula do aterro mensalmente, sendo esta a forma mais adequada de se estimar a geração de lixiviados (IPT/CEMPRE, 2000).

A Figura 1.3.2 apresenta um esquema generalizado da formação do lixiviado e a Equação 3.1 mostra a fórmula algébrica do balanço hídrico.

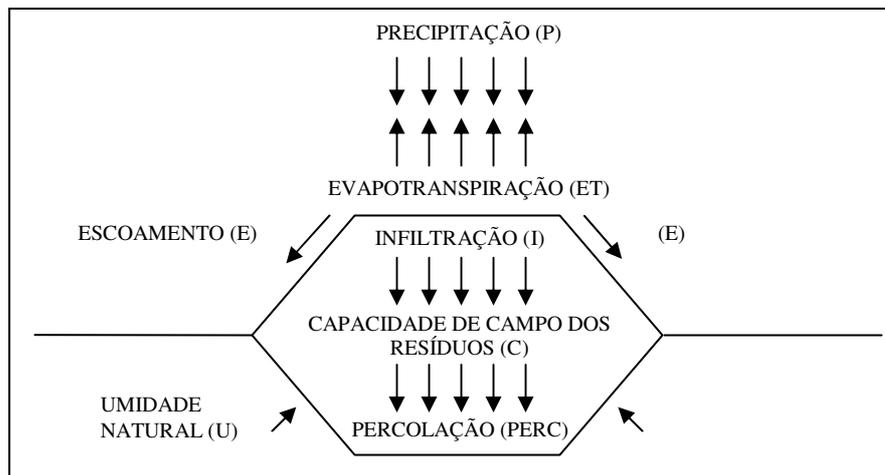


Figura 1.3.2 - Balanço hídrico da formação dos lixiviados.

$$PERC = P - ET - E - C + U \quad (1.1)$$

3.4.5 Caracterização

A caracterização de efluentes biológicos em geral pode ser realizada em três níveis: a determinação de parâmetros coletivos específicos e não-específicos, a identificação individual dos compostos e a identificação de classes de compostos (BARKER *et al.*, 1999). Os parâmetros coletivos específicos ou convencionais são métodos padronizados na literatura usualmente empregados na caracterização de efluentes, enquanto que para os parâmetros coletivos não específicos tais como DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia, distribuição de massa molar e substâncias húmicas, entendem-se como métodos de caracterização encontrados na literatura, ainda não padronizados, e que fornecem informações direcionadas a uma determinada propriedade do efluente.

3.4.5.1 Parâmetros coletivos específicos

Os principais parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização coletiva específica de lixiviados são: o potencial hidrogeniônico (pH), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO), o nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e nitrogênio amoniacal (N-NH₃), fósforo, cloretos, alcalinidade, série sólidos e metais pesados.

a) pH

O pH representa a concentração de íons hidrogênio H⁺ em escala anti-logarítmica, indicando condições de acidez, neutralidade ou alcalinidade do meio. Nos processos de biodegradação, o desenvolvimento dos microrganismos está relacionado diretamente às faixas predominantes de pH. Os ácidos orgânicos voláteis são excelentes indicadores do grau de degradabilidade e do andamento dos processos anaeróbios, pois estes são gerados na fase acidogênica (células

novas) e consumidos na fase metanogênica (células antigas). O desenvolvimento de bactérias metanogênicas (que atuam na formação de metano) ocorre em faixas de pH entre 6,6 e 7,3 (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 1993).

b) Matéria orgânica

A matéria orgânica no lixiviado pode ser quantificada de forma indireta pelo seu potencial poluidor através da DBO e DQO. A DBO pode ser definida como a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar, por meio de processos bioquímicos, a matéria orgânica carbonácea, diferente da DQO, que utiliza um agente oxidante (dicromato de potássio) em meio ácido, para a oxidação química da matéria orgânica.

Neste texto, sempre que se referir à DBO está-se implicitamente referindo a DBO padrão, ou seja, DBO₅ dias a 20°C.

A relação DBO/DQO é um indicador do nível de degradação biológica do lixiviado. De acordo com Kjeldsen (2002), aterros novos possuem relação DBO/DQO na ordem de 0,4 - 0,5, valores semelhantes aos característicos de efluentes sanitários, enquanto que em aterros antigos esta relação é menor do que 0,1. Este fato pode ser explicado pela fração considerável da DQO corresponder a ácidos graxos voláteis (AGV) que se degradam com o tempo.

O carbono orgânico total (COT) é um teste instrumental de medida direta da matéria orgânica presente em efluentes, através da quantificação do carbono orgânico liberado na forma de CO₂ após oxidação. Este parâmetro tem sido cada vez mais empregado no monitoramento de águas residuárias para validar outras técnicas de quantificação de matéria orgânica utilizadas, aumentando assim a confiabilidade analítica dos resultados. Além do reduzido tempo de análise, a principal vantagem deste método é que, ao contrário da DBO e DQO, é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre a interferência de outros átomos ligados à estrutura orgânica tais como o nitrogênio e hidrogênio, e espécies inorgânicas como Fe (II), Mn (II), sulfeto e cloreto, evitando a interferência destes compostos nas análises aumentando assim a confiabilidade dos resultados.

c) Nutrientes

O ecossistema biológico requer, além da matéria orgânica, macronutrientes como nitrogênio e fósforo, e micronutrientes como cálcio, magnésio, enxofre, potássio, ferro, zinco, cobre, cobalto dentre outros. Estes nutrientes são encontrados na maioria dos aterros sanitários,

contudo, nos casos em que há limitação de nutrientes para a degradação biológica, o fósforo é o elemento limitante mais comum (WARITH e SHARMA, 1998).

d) Cloretos

Os cloretos (Cl⁻) são advindos da dissolução de sais e geralmente não constituem em um problema de toxicidade para os microrganismos responsáveis pela degradação biológica. Isto porque, segundo Chernicharo (1997), a toxicidade por sais está associada ao cátion e não ao ânion do sal. Adicionalmente, os íons cloretos podem provocar efeito antagônico ao se combinar com cátions metálicos, como prata, mercúrio e chumbo, formando complexos estáveis e reduzindo, assim, a concentração desses metais na forma solúvel e, conseqüentemente, os riscos de toxicidade no efluente.

e) Alcalinidade

É a medida da capacidade dos íons presentes em um meio capazes de neutralizar ácidos. A alcalinidade pode ser devida a bicarbonatos, carbonatos ou hidróxidos, e representa a capacidade do meio em resistir a possíveis oscilações do pH. Existe uma grande relação entre o pH, alcalinidade e teor de ácidos voláteis, que determina o sistema ácido/base, devendo esta relação ser mantida dentro de certos limites para que um equilíbrio químico satisfatório entre os microrganismos atuantes na degradação biológica seja alcançado e preservado.

f) Sólidos

Todos os contaminantes da água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos (VON SPERLING, 1995). A presença de sólidos em suspensão nas águas, principalmente aqueles presentes no lixiviado, leva a um aumento da turbidez influenciando diretamente na entrada de luz e diminuindo o valor de saturação do oxigênio dissolvido.

O termo sólidos sedimentáveis é aplicado aos sólidos em suspensão que se sedimentam, sob condições específicas, em razão da influência da gravidade. A distinção entre sólidos dissolvidos ou suspensos refere-se ao tamanho das partículas e de sua capacidade para passar por um papel filtro de tamanho especificado (0,45 µm). As menores partículas correspondem aos sólidos dissolvidos, enquanto as de maiores dimensões são consideradas sólidos em suspensão. Ao submeter os sólidos a uma temperatura elevada (550 ± 50°C), a fração orgânica é volatilizada, permanecendo após combustão apenas a fração inorgânica. Portanto os sólidos voláteis representam uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, ao passo que os sólidos não voláteis (fixos) representam a matéria inorgânica ou mineral.

f) *Potencial zeta*

A estabilidade dos colóides (partículas com tamanhos entre 10^{-3} a $1 \mu\text{m}$) depende da resultante final de forças de interação entre as superfícies das partículas coloidais (DI BERNARDO *et al.*, 2002). Essas forças de interação advêm da natureza eletromagnética das interações entre a matéria. Nas dispersões coloidais aquosas pode haver: interação repulsiva de dupla camada de cargas, interação atrativa de van der Waals, interação estérica repulsiva de cadeias de polímeros adsorvidos nas partículas, interação atrativa de polímeros, interação de moléculas de solvente (solvatação) e interação hidrofóbica.

As partículas coloidais adquirem cargas elétricas na superfície quando expostas em contato com um solvente. A concentração elevada de íons próximos à superfície do colóide é denominada camada compacta, a partir da qual se forma a camada difusa, na qual a concentração de íons é menor. Estas camadas influenciam a distribuição dos íons da solução na vizinhança da partícula coloidal, atraindo e repelindo contraíons e co-íons respectivamente. Os contraíons que se encontram na camada compacta estão fortemente atraídos à partícula e são capazes de migrarem junto com ela, mas os que estão na camada difusa, nem todos possuem esta capacidade. O plano no interior da camada difusa que corresponde ao limite da capacidade dos contraíons de acompanhamento da partícula é denominado plano de cisalhamento. O potencial máximo de repulsão eletrostática ocorre exatamente na superfície da partícula, e é ele que tem que ser neutralizado para a desestabilização da mesma, mas é muito difícil de ser medido. O que pode ser medido é o potencial manifestado no plano de cisalhamento, que é o conceito de potencial zeta, isto porque o potencial zeta corresponde ao potencial das cargas que estão dentro do plano de cisalhamento e pode ser medido por eletroforese, uma vez que estas cargas migrarão com a partícula para o polo de sinal contrário (DI BERNARDO *et al.*, 2002; DI BERNARDO, 1993 *apud* PAVANELLI, 2001; SABESP, 1975).

O conhecimento do potencial zeta no tratamento de lixiviado é muito importante, pois ele determina o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão ou suas tendências rumo à coagulação. Quando as forças intrapartículas se aproximam do equilíbrio, as partículas apresentam potencial de aglutinação e conseqüentemente maior a probabilidade de ocorrência de suspensões. Em contrapartida, quando este valor se afasta do equilíbrio esse comportamento é minimizado (OENNING, 2006). A Tabela 1.3.4 relaciona as características de estabilidade de colóides com o valor do potencial zeta.

Tabela 1.3.4 - Relação entre a estabilidade de colóides e potencial zeta.

Característica de estabilidade	Potencial zeta (mV)
Máxima aglomeração e precipitação	+ 3 a zero
Excelente aglomeração e precipitação	-1 a -4
Fraca aglomeração e precipitação	-5 a -10
Fronteira de aglomeração (aglomeração de 2 a 10 colóides)	-11 a -20
Patamar de pequena estabilidade (poucos aglomerados)	-21 a -30
Estabilidade moderada (sem aglomerados)	-31 a -40
Boa estabilidade	-41 a -50
Estabilidade muito boa	-51 a -60
Estabilidade excelente	-61 a -80
Máxima estabilidade	-81 a -100

Fonte: SABESP (1975) *apud* Silva (1999)

h) Toxicidade

Diferentes agentes podem ser tóxicos a biota existente no lixiviado e, conseqüentemente, atuar inibindo os processos de degradação biológica, dentre os quais se podem destacar os metais pesados, os sulfetos, a amônia, os cátions alcalinos e alcalino-terrosos como sódio, potássio, cálcio e magnésio, compostos orgânicos, como os ácidos acéticos, hidrogênio, oxigênio, dentre outros. Segundo diversos autores, a toxicidade do lixiviado não pode ser associada a uma substância isoladamente e nem a soma de todas as substâncias presentes, mas sim ao efeito sinérgico entre as diferentes substâncias existentes no efluente (SILVA et al., 2004, KOHN et al., 2004).

Os metais pesados são aqueles que têm densidade maior que 5 g/cm³. São comumente utilizados na indústria e podem, se presentes em elevadas concentrações, retardar ou inibir o processo biológico aeróbio ou anaeróbio de biodegradação (SISINNO e OLIVEIRA, 2000).

Geralmente, as concentrações dos metais presentes nos lixiviados provenientes de resíduos domésticos são relativamente baixas, aumentando caso haja o despejo de resíduos industriais. As concentrações variam de acordo com a fase de decomposição do resíduo, sendo maiores

durante a fase de fermentação ácida, quando estes elementos estarão mais solúveis e menores na fase final de estabilização, onde o pH normalmente é mais básico (RAY e CHAN, 1986).

Na Tabela 1.3.5 apresentam-se alguns dos metais encontrados mais frequentemente nos lixiviados de aterro sanitário.

Tabela 1.3.5 - Concentrações de metais pesados em lixiviados de aterros sanitários.

Metal	Concentração média (mg/L)	Metal	Concentração média (mg/L)
Antimônio	4,52	Ferro	2,21
Arsênio	0,042	Manganês	9,59
Bário	0,853	Mercúrio	0,002
Berílio	0,006	Níquel	0,326
Cádmio	0,022	Prata	0,021
Cromo	0,175	Selênio	0,012
Cobre	0,168	Tálio	0,175
Chumbo	0,162	Zinco	8,32

Fonte: Qasim e Chiang (1994)

3.4.5.2 Parâmetros coletivos não específicos

A caracterização empregando parâmetros coletivos não específicos fornece informações práticas na compreensão dos fenômenos que ocorrem em praticamente todas as etapas do tratamento, possibilitando o aperfeiçoamento das tecnologias, a definição de procedimentos operacionais mais eficientes, o aprimoramento dos modelos matemáticos e, conseqüentemente, a concepção de fluxogramas de estações de tratamento de lixiviados mais coerentes para a remoção de carga orgânica. Amaral (2007) adaptou métodos analíticos para a caracterização de lixiviados de aterro sanitário empregando os seguintes parâmetros: DQO inerte, biodegradabilidade e distribuição de massa molar.

Neste trabalho foram abordados os seguintes parâmetros coletivos não específicos: DQO inerte, biodegradabilidade, distribuição de massa molar e substâncias húmicas.

a) DQO inerte

A identificação das características do efluente com ênfase na matéria orgânica faz parte da estratégia operacional do tratamento biológico. Um dos parâmetros mais amplamente usados para esta identificação é a DQO. Enquanto este parâmetro é preferido por prover um balanço de elétrons e energia entre o substrato orgânico, biomassa e oxigênio utilizado, por outro lado ele não diferencia a matéria orgânica entre biodegradável e inerte. A fração de DQO inerte passa pelo tratamento inalterada, mascarando o resultado de tratabilidade biológica e, dificultando assim o estabelecimento de um critério de limitação expresso em termos de DQO (GERMILI *et al.*, 1991).

A determinação da DQO inerte pode ser feita através do método de Germili *et al.* (1991), e consiste do monitoramento de dois reatores em paralelo inoculados com a mesma DQO inicial, um alimentado com a amostra e outro com glicose. Considerando que a DQO inerte (S_I) e os produtos metabólicos residuais solúveis (S_P) totalizam a DQO residual (SRt_{efl}) e que a fração de DQO inerte da glicose é nula, a DQO inerte do efluente pode ser calculada como a diferença entre a DQO residual da amostra e a DQO da solução de glicose no final do experimento (SRt_{gl}), em que a atividade biológica já foi encerrada. As Equações 1.2, 1.3 e 1.4 determinam a DQO inerte.

$$SRt_{efl} = S_I + S_P \quad (1.2)$$

$$SRt_{gl} = S_P \quad (1.3)$$

$$S_I = SRt_{efl} - SRt_{gl} \quad (1.4)$$

b) Biodegradabilidade

Os compostos biodegradáveis são aqueles susceptíveis à decomposição pela ação dos microrganismos. Estes podem ser classificados em relação à facilidade de degradação e, indiretamente, ao estado físico em rapidamente, moderadamente ou lentamente biodegradáveis. Os compostos rapidamente biodegradáveis apresentam-se geralmente na forma solúvel, consistindo de moléculas relativamente simples, que podem ser utilizadas diretamente pelas bactérias heterotróficas, enquanto que os compostos moderadamente e lentamente biodegradáveis apresentam-se geralmente na forma particulada, embora possa haver matéria orgânica solúvel de degradação mais lenta, consistindo de moléculas mais complexas, demandando o processo de hidrólise. Já os compostos recalcitrantes são aqueles que resistem a biodegradação e tendem a persistir e acumular no ambiente. Tais materiais não são necessariamente tóxicos aos microrganismos, mas simplesmente são resistentes ao ataque metabólico.

A avaliação da biodegradabilidade subsidia a determinação da concepção de sistemas de tratamento mais adequado para uma condição específica, podendo evitar problemas futuros como baixas eficiências e custos elevados de manutenção de operação.

No entanto, a biodegradabilidade do efluente é afetada por muitos fatores (PAINTER, 1995). Os fatores mais relevantes são: fonte e quantidade de microrganismos e condições físico-químicas do meio, tais como concentração de oxigênio, temperatura, pH, dentre outros.

Uma das formas de determinação da biodegradabilidade é através do método de Zahn-Wellens, que consiste do monitoramento do decaimento de DQO de reatores de 2 litros alimentados com amostra, solução de nutrientes contendo CaCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 e tampão fosfato e lodo proveniente de reatores aeróbios como inóculo, até a sua estabilização, com periodicidade de 2 dias. Os reatores são incubados a 25°C e submetidos a aeração (OECD, 1995). A biodegradabilidade é dada pela seguinte equação.

$$\% \text{bio deg.} = \frac{(DQO_{\text{inicial}} - DQO_{\text{final}}) \times 100}{f_e \times DQO_{\text{inicial}}} \quad (1.5)$$

O coeficiente f_e corresponde à fração de substrato empregada na produção de energia pelos microrganismos envolvidos na biodegradação, podendo variar de 1,0 a 0,7 para a degradação aeróbia.

c) Distribuição de massa molar

O conhecimento das distribuições de massa molar dos compostos e o estudo das transformações nelas ocorridas durante o tratamento possibilitam o delineamento dos mecanismos de remoção de matéria orgânica e, em consequência, o aperfeiçoamento das tecnologias de tratamento de efluentes (LEVINE *et al.*, 1985 *apud* AMARAL, 2007).

Ao longo das etapas do tratamento biológico e/ou físico-químicos dos lixiviados, a distribuição de tamanho dos compostos presentes é modificada, afetando a tratabilidade do efluente. Segundo Barker *et al.* (1999), essa alteração é devida a fatores dinâmicos do processo como a síntese de novas células, floculação, quebra enzimática de macromoléculas e oxidação bioquímica, e a fatores operacionais como tempo de detenção hidráulica, configuração do reator e tipo de substrato.

A distribuição de massa molar pode ser obtida como distribuição discreta por ultrafiltração em membranas. O papel fundamental da membrana é atuar como barreira seletiva, que permite a passagem de certos componentes da mistura ao passo que retém outros. De acordo com Cheryan (1986), a seletividade da membrana no processo de ultrafiltração está relacionada, principalmente, às dimensões das moléculas ou partículas presentes no efluente e ao diâmetro de corte da membrana.

O poro de uma membrana é normalmente referido na literatura e, especialmente, pelos fabricantes, através da massa molar de corte ou exclusão, que designa a massa molar do

menor componente que será retido com uma eficiência de 95%. Em geral, quando se trata da separação de macromoléculas, a unidade mais utilizada para a massa molar de corte é o Dalton (Da), onde 1 Dalton equivale à 1/12 da massa de um átomo do isótopo 12 do carbono (C12), ou aproximadamente $1,66 \times 10^{-27}$ kg.

d) *Substâncias húmicas*

A matéria orgânica existente em solos e águas naturais apresenta-se como um sistema complexo de várias substâncias de diversas naturezas e por uma transformação contínua, sob ação de fatores edáficos, climáticos, biológicos, químicos e físicos. O material originado destas transformações pode ser dividido em dois grandes grupos. O primeiro, denominado genericamente de substâncias não húmicas (SNH), é constituído por proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos graxos e outros compostos orgânicos de características físicas e químicas bem definidas. O segundo, denominado substâncias húmicas (SH), origina-se da oxidação e subsequente polimerização da matéria orgânica, onde se apresenta como uma mistura heterogênea de moléculas polidispersas com elevadas massas molares e grupos funcionais distintos (STEVENSON, 1994).

A Figura 1.3.3 apresenta, de forma simplificada, os estágios da decomposição da matéria orgânica do solo e a geração de substâncias húmicas em meio aquoso.

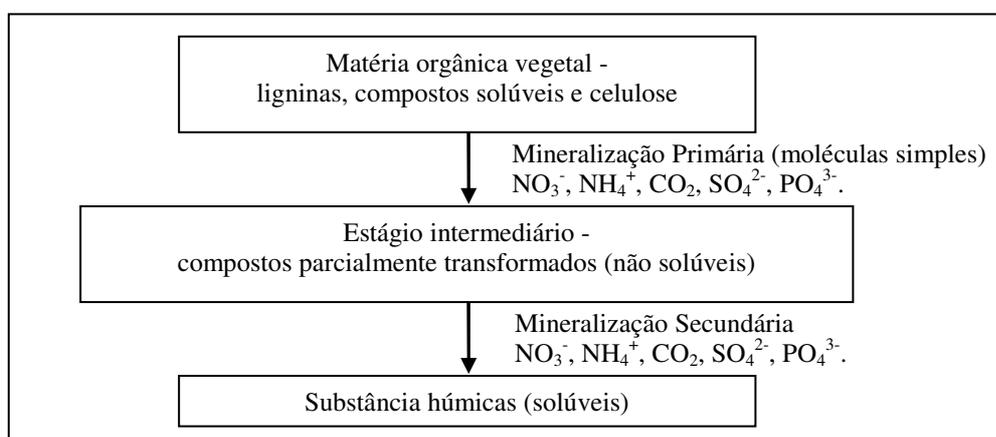


Figura 1.3.3 - Estágios da decomposição da matéria orgânica do solo.

As substâncias húmicas podem ser definidas como uma série de polímeros amorfos de coloração amarela-marrom a preta, de massa molar relativamente alta, formados por reações de sínteses secundárias, bióticas e abióticas (STEVENSON, 1994). De acordo com o mesmo autor, a classificação das substâncias húmicas é meramente operacional e baseia-se nas propriedades de solubilidade em soluções extratoras aquosas em diversos valores de pH. Os termos ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU) referem-se às principais

frações até hoje usadas para descrever componentes húmicos. A fração AH é aquela solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido ($\text{pH} < 2$), a fração AF é aquela que, após solubilização em álcali, se mantém solúvel a qualquer valor de pH e a fração HU é insolúvel em qualquer condição de pH.

Estruturalmente, as três frações húmicas são similares, mas diferem em massa molar e conteúdo de grupos funcionais. Os ácidos fúlvicos possuem a menor massa molar, menos carbono e nitrogênio e tem o mais alto conteúdo de grupos funcionais possuidores de oxigênio (CO_2H , OH , $\text{C}=\text{O}$) por unidade de peso que as outras duas frações húmicas. A estrutura química e propriedades da fração humina parecem ser similares àquelas dos ácidos húmicos. A insolubilidade da humina pode ser proveniente dela ter sido firmemente adsorvida ou ligada a constituintes inorgânicos do solo. A resistência à degradação microbiana dos materiais húmicos parece também ser em grande parte devido à formação de complexos metálicos e/ou argilo-orgânicos estáveis (SCHNITZER e KHAN, 1978 *apud* SANTOS e CAMARGO, 1999).

Entre as substâncias húmicas, os ácidos húmicos e fúlvicos são os mais estudados. A composição média de uma unidade básica para o ácido húmico e fúlvico, em termos de fórmulas químicas médias, é respectivamente, a seguinte: $\text{C}_{187}\text{H}_{186}\text{O}_{89}\text{N}_9\text{S}_2$ e $\text{C}_{135}\text{H}_{182}\text{O}_{95}\text{N}_5\text{S}_2$ adaptado de Schnitzer e Khan (1978) *apud* Santos e Camargo (1999). A Figura 1.3.4 diferencia a composição e as principais propriedades dos ácidos húmicos e fúlvicos, e as Figuras 1.3.5 e 1.3.6 apresentam a estrutura molecular destes compostos.

Ácidos fúlvicos	Dinâmica	Ácidos húmicos
	<i>Tendência da grandeza</i>	
500 a 2.000 unidades	Massa molar	20.000 a 100.000 unidades
42,8 - 50,6%	Conteúdo de carbono	54,4 - 54,9%
3,8 - 5,3%	Conteúdo de hidrogênio	4,8 - 5,6%
2,0 - 3,3%	Conteúdo de nitrogênio	4,1 - 5,5%
1,3 - 3,6%	Conteúdo de enxofre	0,6 - 0,8%
39,7 - 47,8%	Conteúdo de oxigênio	34,1 - 35,2%
1.120 - 1.400 cmol _c kg ⁻¹	Grupos ácidos	500 - 670 cmol _c kg ⁻¹
Menor	Grau de polimerização	Maior
Maior	Biodegradabilidade	Menor

Figura 1.3.4 - Caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Fonte: adaptado de Schnitzer e Khan (1978) *apud* Santos e Camargo (1999)

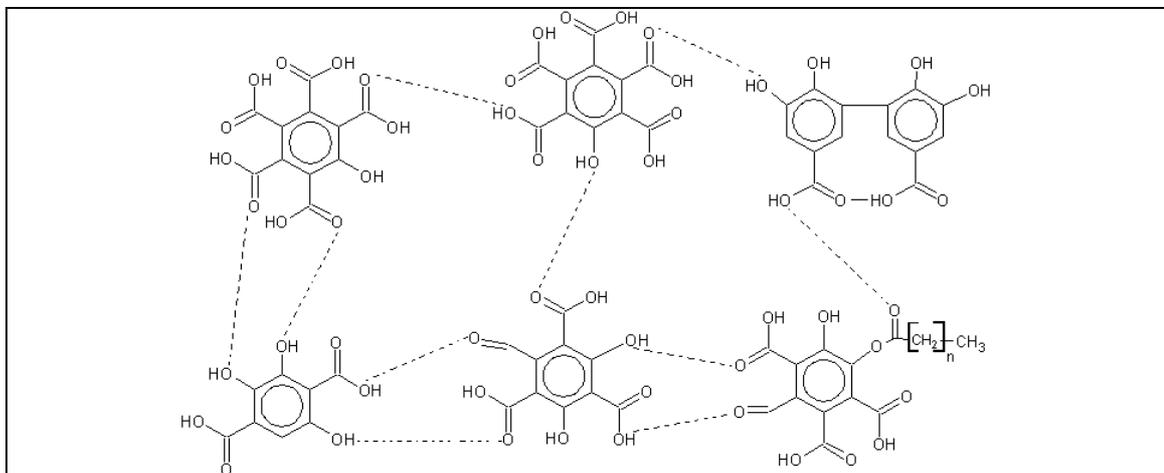


Figura 1.3.5 - Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos fúlvicos.

Fonte: Adaptado de Schulten e Schnitzer (1997)

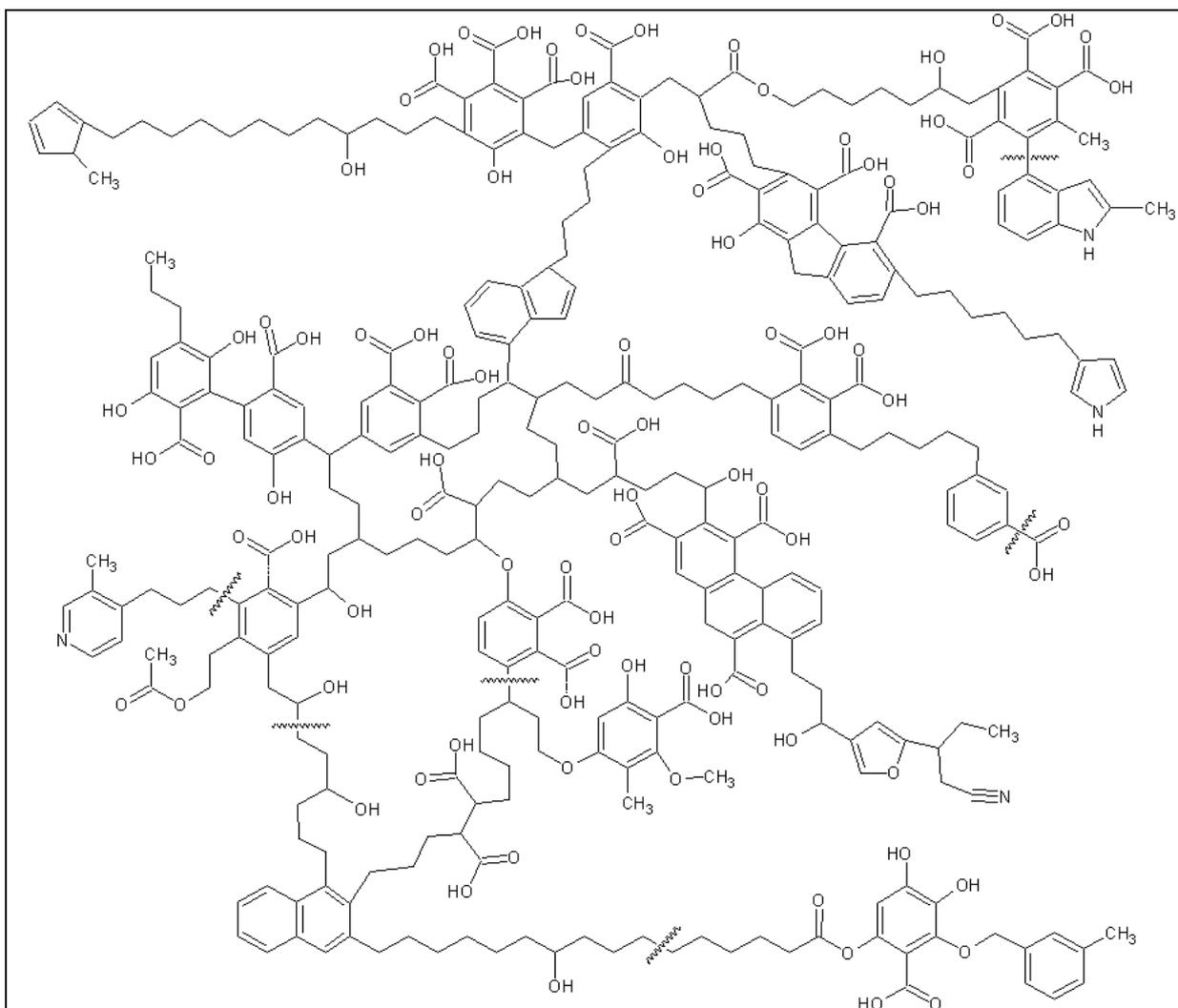


Figura 1.3.6 - Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos húmicos.

Fonte: Adaptado de Schulten e Schnitzer (1997)

No caso de lixiviado de aterro sanitário, diversos autores (ZOUBOULIS *et al.*, 2004; KANG *et al.*, 2002; EL FADEL e KHOURY, 2000) afirmam que a recalcitrância pode ser associada com a presença de compostos de elevada massa molar com estruturas muito complexas, como é o caso das substâncias húmicas. Kang *et al.* (2002) relatam que em seus estudos determinaram que 50 a 60% do conteúdo de DQO do lixiviado na fase metanogênica (estabilizado), descrita em função de pH e da idade do aterro, eram constituídos por substâncias húmicas. Vale ressaltar também que tais substâncias são as principais responsáveis pela coloração parda encontrada neste efluente. A grande participação de substâncias húmicas na cor do lixiviado explica o fato desta diminuir com o abaixamento do pH. (NOBREGA *et al.*, 2007 *apud* SOUTO, 2009).

3.5 Tratamento de lixiviados

Os lixiviados originários de aterros sanitários contêm altas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas e possui um grande potencial poluidor de águas subterrâneas e superficiais. Estudos demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo, mesmo a grandes distâncias do local de contaminação, assim como alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga (KJELDSEN *et al.*, 2002; BAUN *et al.*, 2004). Por este motivo, a implementação de sistemas de tratamento para este efluente é uma medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e uma forma de garantir melhores condições sanitárias para a população.

Um dos principais desafios no tratamento de lixiviado é a variabilidade da composição deste efluente. A maioria dos aterros sanitários brasileiros não possui nenhum tipo de tratamento para o lixiviado gerado ou trata de maneira ineficiente (MANNARINO *et al.*, 2006).

Geralmente, os processos biológicos são indicados para tratar lixiviado com alta relação DBO/DQO face ao baixo custo operacional. Os métodos físico-químicos têm sido sugeridos para tratamento de lixiviado antigo e diluído com baixa biodegradabilidade, que necessitam de tratamento químico mais agressivo para redução do teor de matéria orgânica dissolvida (MARTTINEN *et al.*, 2002). A Figura 1.3.7 sugere um critério de seleção do tipo de tratamento de lixiviados de acordo com alguns parâmetros do efluente.

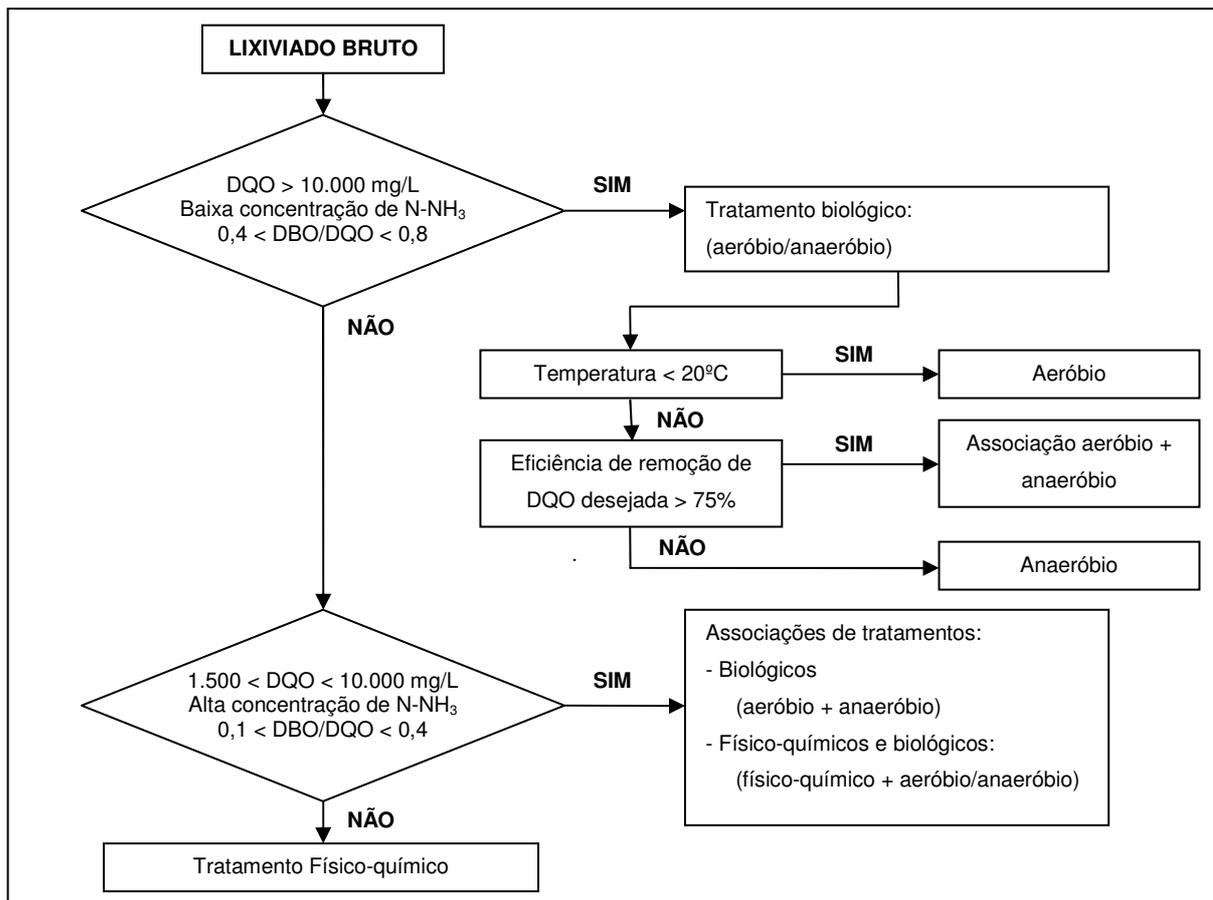


Figura 1.3.7 - Parâmetros de decisão para a seleção do tipo de tratamento de lixiviados.

Fonte: Adaptado de Kurniawan *et al.* (2006); Jordão e Pessoa (2005); Forgie, (1988)

Os lixiviados característicos de um aterro novo apresentam disponibilidade de compostos orgânicos biodegradáveis de fácil remoção pelos microrganismos envolvidos no tratamento biológico, baixa concentração de nitrogênio amoniacal, tóxico à biomassa ativa em altas concentrações, e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixo peso molecular, sendo o tratamento biológico neste caso mais adequado.

Quando o lixiviado não apresenta características provenientes de um aterro novo, presume-se que houve um decréscimo significativo de sua fração orgânica biodegradável. Neste caso, espera-se também uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Isto significa que tanto o tratamento biológico aeróbio como anaeróbio podem ser limitados na remoção desses compostos orgânicos. Este problema pode ser amenizado com associações entre tratamentos biológicos (aeróbio e anaeróbio) e biológicos e físico-químicos. Porém, para remoção do nitrogênio amoniacal, a conjugação dos tratamentos aeróbio e anaeróbio pode ser indicada para a técnica de nitrificação/desnitrificação, auxiliando inclusive na remoção da DQO remanescente (residual).

Quando a relação DBO/DQO torna-se muito baixa, ou seja, a predominância de matéria orgânica refratária sobre matéria orgânica biodegradável, característica dos lixiviados de aterros mais antigos, a provável concentração de ácidos graxos voláteis será muito baixa, tornando mais indicado o tratamento fundamentado em processos físico-químicos.

De maneira geral, não há tecnologia que, atuando isoladamente, consiga tratar efluentes com compostos tão recalcitrantes e com elevada carga orgânica como no lixiviado. As soluções convencionais são baseadas em sistemas combinados, cujas preocupações fundamentais estão associadas principalmente à eficiência e ao custo do tratamento.

3.5.1 Tratamentos biológicos

Os tratamentos biológicos são os processos mais utilizados, não só para o tratamento do lixiviado, mas também para outros efluentes em geral. Esses processos de tratamento são baseados na nutrição dos microrganismos com substrato poluente, podendo ser divididos em aeróbios e anaeróbios, dependendo do aceptor de elétrons utilizado. A principal aplicação desse processo está orientada à remoção da matéria orgânica presente. Dependendo da característica do lixiviado a ser tratado, o tratamento biológico permite tratar grandes volumes de efluente, transformando compostos complexos em CO_2 e H_2O (processo aeróbio) ou CH_4 e CO_2 (processo anaeróbio) com custos relativamente baixos.

No Brasil, em se tratando de tratamento biológico de lixiviados, além do processo de recirculação realizado no próprio aterro, são mais usuais os sistemas de lodos ativados, variações de lagoas de estabilização, filtros biológicos e reatores anaeróbios (CASTILHOS JR. *et al.*, 2006).

3.5.1.1 Recirculação

A recirculação consiste em aspergir o lixiviado sobre as células de aterramento através de aspersores ou de caminhões pipa. Esta técnica combina o tratamento anaeróbio no interior da célula com a evaporação natural, que ocorre a cada recirculação, reduzindo desta forma a alta carga orgânica e o volume do efluente a ser tratado. Este processo só deve ser adotado em regiões onde o balanço hídrico é negativo, ou seja, em regiões onde a taxa de evaporação é maior do que a precipitação pluviométrica. Segundo Cintra *et al.* (2002), ainda devem ser levados em conta possíveis riscos ambientais, tais como a poluição do solo e das águas subterrâneas; e arraste de substâncias tóxicas pela infiltração do excesso recirculado, principalmente se houver danos na camada impermeabilizante de fundo.

3.5.1.2 Lodos ativados

Lodos ativados é um processo em que o material orgânico, solúvel e coloidal é degradado na presença de oxigênio por ação de microrganismos em um tanque aerado mecanicamente. Os produtos finais dessa biodegradação são: dióxido de carbono, água, nitratos e massa celular. Esta massa celular é decantada e parte dela retorna ao tanque de aeração, aumentando a concentração de microrganismos no sistema. Quando aplicada no tratamento de lixiviados, esta técnica apresenta alguns aspectos negativos como: inibição da degradação devido a presença de substâncias tóxicas, variação da temperatura e do pH e, principalmente, a nitrificação; e no caso de lixiviados estabilizados, a relação C/N pode ser muito baixa para o metabolismo aeróbio.

3.5.1.3 Lagoas de estabilização

As lagoas de estabilização são lagoas naturais ou artificiais preparadas adequadamente para receber efluente. Estas lagoas funcionam como reatores biológicos, onde microrganismos contidos no próprio efluente degradam o material orgânico. As lagoas são classificadas pela presença ou ausência de oxigênio, existindo várias categorias ou tipos. Nas lagoas aeróbias, os microrganismos degradam o substrato na presença de oxigênio; e nas anaeróbias, a degradação ocorre em ausência de oxigênio. Os diferentes tipos de lagoas de estabilização são variações ou combinações desses processos, podendo serem instaladas em série (sistema australiano) ou em paralelo.

3.5.1.4 Filtros biológicos

Os filtros biológicos caracterizam-se por ser uma configuração de reator na qual se preenche parte do seu volume interno com material de enchimento inerte. O material de enchimento serve como suporte para os microrganismos, que formam películas ou biofilmes na sua superfície, propiciando alta retenção da biomassa no reator. Esses filtros podem ser aeróbios ou anaeróbios, sendo que nos filtros aeróbios é necessário, como condição do processo, uma ampla ventilação através dos interstícios suficiente para manter o suprimento de oxigênio.

3.5.1.5 Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo - RAFA

O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (RAFA) ou UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors*) é um sistema de tratamento anaeróbio de grande potencial no tratamento do lixiviado. Apresenta como vantagens de tratamento: a pequena área requerida, o baixo custo de implantação e a relativa simplicidade de operação. Esse reator não possui qualquer material de enchimento para servir de suporte para a biomassa. A

imobilização dos microrganismos ocorre por meio de auto-adesão, formando flocos ou grânulos densos, que se dispõem em camadas de lodo a partir do fundo. O reator anaeróbio desempenha várias funções ao mesmo tempo simplificando o processo. Executa a função de decantador primário, de reator biológico, de decantador secundário e de digestor de lodo. No seu interior, existe um separador de sólidos que também funciona como separador de gases do líquido.

3.5.2 **Tratamentos físico-químicos**

Os tratamentos baseados em processos físico-químicos são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária, e podem ser empregados de forma associada como técnicas de pré e pós-tratamento de lixiviados. No entanto, os tratamentos físico-químicos convencionais apresentam, geralmente, o inconveniente de ter que adicionar mais compostos químicos a um meio que já se encontra muito agressivo, além de apresentarem um maior custo operacional quando comparados com os tratamentos biológicos.

No Brasil, as técnicas de tratamento físico-químico mais empregadas são: a coagulação-floculação, a precipitação química, a adsorção, a evaporação e a remoção por arraste (JUCÁ, 2002).

3.5.2.1 Coagulação/Floculação

As operações de coagulação/floculação são empregadas em conjunto, para remoção de substâncias estáveis, como metais pesados, compostos orgânicos em solução e partículas coloidais em suspensão. O processo de coagulação desestabiliza as partículas coloidais pela ação do agente coagulante adicionado e, para aumentar o tamanho das partículas, é empregado a floculação que promove a aglomeração das partículas muito pequenas, formando coágulos ou flocos maiores, mais susceptíveis a decantação (SILVA, 2002).

3.5.2.2 Precipitação química

A precipitação química tem sido empregada para a remoção de compostos orgânicos refratários, amônia e metais pesados devido a sua praticidade operacional e por demandar equipamento simples (OZTURK *et al.*, 2003; CALLI *et al.*, 2005). Durante a precipitação química, os íons dissolvidos na solução são transformados numa fase sólida insolúvel via reações químicas.

3.5.2.3 Adsorção

A adsorção é geralmente aplicada para remoção de espécies químicas dissolvidas, como, por exemplo, metais pesados, íons metálicos e uma variedade de substâncias orgânicas, principalmente matéria orgânica recalcitrante de lixiviados, passíveis de serem adsorvidos em matrizes sólidas adequadas, como o carvão ativo (que remove orgânicos) (AZIZ *et al.*, 2004). Basicamente, a adsorção é um processo de transferência de massa no qual a substância é transferida da fase líquida para a fase sólida onde permanece ligada por interações físicas ou químicas.

3.5.2.4 Evaporação

O lixiviado pode ser concentrado pela evaporação direta ou forçada. A evaporação direta pode ocorrer em locais de alta insolação, onde o lixiviado deve ser disposto em lagoas e concentrado pela ação do calor ambiente. A evaporação forçada é feita em um tanque metálico onde o lixiviado é aquecido a uma temperatura entre 80 e 90°C, propiciando a evaporação de uma parte da fração líquida, concentrando o teor de sólidos no líquido (IBAM, 2001).

3.5.2.5 Remoção por arraste

Substâncias voláteis podem ser removidas do lixiviado por volatilização, através de processo físico de arraste com ar (*stripping*). No caso da remoção da amônia presente em grandes quantidades no lixiviado, pode ser necessário elevar o pH do meio, de modo que favoreça a transformação do íon amônio em amônia livre.

3.5.3 **Novas tendências no tratamento de efluentes**

Dentre as novas tendências no tratamento de efluentes, alguns processos têm sido desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos, como é o caso dos lixiviados de aterro sanitário. Entre eles se destacam os processos oxidativos avançados e os processos de separação por membranas, empregados com excelentes resultados na remediação de espécies químicas recalcitrantes (SARRIA *et al.*, 2003, BANDALA *et al.*, 2004, HABERT *et al.*, 2006).

Os processos oxidativos avançados são definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente reativo de baixa seletividade, que possibilita a transformação de um grande número de contaminantes. Destacam-se por serem extremamente rápidos, eficientes e,

principalmente, por utilizarem reagentes que quando decompostos não sejam agressivos ao meio ambiente.

Embora nem todos os processos oxidativos avançados estejam disponíveis em escalas apropriadas, grandes avanços tecnológicos dos últimos anos têm permitido o desenvolvimento de vários sistemas comerciais de tratamento de lixiviado (GOGATE e PANDIT, 2004).

Lopez *et al.* (2004) conferiram a efetividade do processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton para o tratamento lixiviado. O lixiviado empregado foi proveniente de um aterro sanitário municipal localizado no sul da Itália (pH = 8,2; DQO = 10.540 mg/L; DBO = 2.300 mg/L; COT = 3.900 mg/L; N-NH₃ = 5.210 mg/L). A avaliação do processo foi realizada em termos do incremento da razão DBO₅/DQO (biodegradabilidade), até um valor compatível com tratamento biológico. Empregou-se concentração de 275 mg/L de Fe²⁺, 3.300 mg/L de peróxido de hidrogênio e pH igual a três, houve um incremento na biodegradabilidade do efluente que passou a apresentar a razão DBO₅/DQO igual a 0,5, em 2 horas de reação.

Os processos de separação por membranas diferenciam-se dos processos convencionais de filtração clássica por apresentarem matriz seletiva com abertura de poros bem menores do que os processos convencionais ou, até mesmo, não apresentam poros. Suas principais vantagens são o fato de não ocorrer mudança de fase durante a separação, não necessitarem de adição de reagentes químicos e possibilitarem o processamento de substâncias termolábeis.

Os processos de separação por membranas aplicados no tratamento de lixiviados têm sido muito estudados nas últimas décadas. De acordo com Trebouet *et al.* (2001) a tecnologia de membranas, tem sido amplamente usada nos países europeus. O emprego de nanofiltração tem ganhado popularidade nos últimos anos, principalmente pela sua capacidade de remoção de DQO, o que muitas vezes permite que o efluente atinja os limites de descarga impostos pela legislação desses países.

Martinen *et al.* (2002) empregaram a combinação de pré-tratamento biológico com nanofiltração e obtiveram remoção de 90% para DQO total e 27-50% para nitrogênio amoniacal. No entanto, a remoção da condutividade foi baixa, uma vez que a maior parte dos íons solúveis no lixiviado permeou a membrana.

3.6 Legislação pertinente

A Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA 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”. Esta Resolução influi em âmbito federal e fixa normas gerais sobre os assuntos nela tratados, deixando a cargo dos órgãos ambientais estaduais e municipais suplementá-la de acordo com suas necessidades e peculiaridades. Contudo, as normas estaduais e municipais ficam proibidas de fixarem parâmetros menos restritivos aos estabelecidos na Resolução e, até mesmo, ir contra seus dispositivos.

O estado de Minas Gerais foi um dos pioneiros na elaboração de norma específica que regulamenta o lançamento de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de lixiviados de aterros sanitários. As duas normas que contemplavam este aspecto eram: a Deliberação Normativa nº. 10, de 16 de dezembro de 1986 (DN 10/1986) e a Deliberação Normativa nº. 46, de 09 de agosto de 2001 (DN 46/2001), do Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. Recentemente, confirmando sua preocupação na atualização da legislação vigente, o estado de Minas Gerais através do COPAM e do Conselho Estadual de Recursos Hídricos – CERH regulamentou a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº. 1, de 05 de maio de 2008 (DN 1/2008).

A DN 1/2008 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. Devido à grande extensão da DN, serão transcritos apenas os aspectos diretamente ligados a este trabalho.

“(...) Art. 29 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Deliberação Normativa não incluem restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 6,0 e 9,0;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

a) óleos minerais até 20 mg/L;

b) óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L.

VI - ausência de materiais flutuantes;

VII - DBO: até 60 mg/L ou:

a) tratamento com eficiência de redução de DBO em no mínimo 60% e média anual igual ou superior a 70% para sistemas de esgotos sanitários e de percolados de aterros sanitários municipais; e

b) tratamento com eficiência de redução de DBO em no mínimo 75% e média anual igual ou superior a 85% para os demais sistemas.

VIII - DQO - até 180 mg/L ou:

a) tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 55% e média anual igual ou superior a 65% para sistemas de esgotos sanitários e de percolados de aterros sanitários municipais;

b) tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 70% e média anual igual ou superior a 75% para os demais sistemas;

(...)

IX - Substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno: até 2,0 mg/L de LAS, exceto para sistemas públicos de tratamento de esgotos sanitários;

X - Sólidos em suspensão totais até 100 mg/L, sendo 150 mg/L nos casos de lagoas de estabilização.”

A Tabela 1.3.6 apresenta valores de padrões de lançamento de substâncias potencialmente prejudiciais presentes nos lixiviados, de acordo com a classe do corpo d'água receptor.

Tabela 1.3.6 - Padrões de lançamento de substâncias inorgânicas segundo a DN 1/12008.

Parâmetros	Valor (mg/L)
	Classe ^(a) I, II, III e IV
Parâmetros inorgânicos	
Arsênio total	0,2
Bário total	5,0
Boro total	5,0
Cádmio total	0,1
Chumbo total	0,1
Cianeto livre	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo total	0,5
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	1,0
Nitrogênio amoniacal total ^(b)	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0
Parâmetros orgânicos	
Clorofórmio	1,0
Dicloroetano	1,0
Fenóis totais	0,5

^(a) Nas águas de Classe Especial não é tolerado o lançamento de efluente;

^(b) Não aplicável a sistemas de tratamento de esgotos sanitários

No Brasil, devido à falta de monitoramento sistemático em aterros sanitários, pouco se encontra sobre avaliações de desempenho de sistemas de tratamento de lixiviados na remoção de poluentes. A dificuldade de atender a legislação que regulamenta o tratamento e a disposição de lixiviados se deve a própria falta de estudos sobre o tema. Assim, maiores investimentos em pesquisas e uma maior atuação da fiscalização dos órgãos ambientais, ajudariam a diminuir os impactos da poluição causados por esta fonte.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios físico-químicos realizados nos estudos de tratabilidade do lixiviado foram executados no Laboratório de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, com exceção dos ensaios de potencial zeta que foi executado no Laboratório de Análise de Superfície e Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica da mesma instituição.

Visando o conhecimento das características do lixiviado em questão, para subsidiar as etapas seguintes desta pesquisa na investigação de tratamentos baseados em processos físico-químicos, este efluente foi submetido a um protocolo de caracterização conforme representado na Figura 1.4.1.

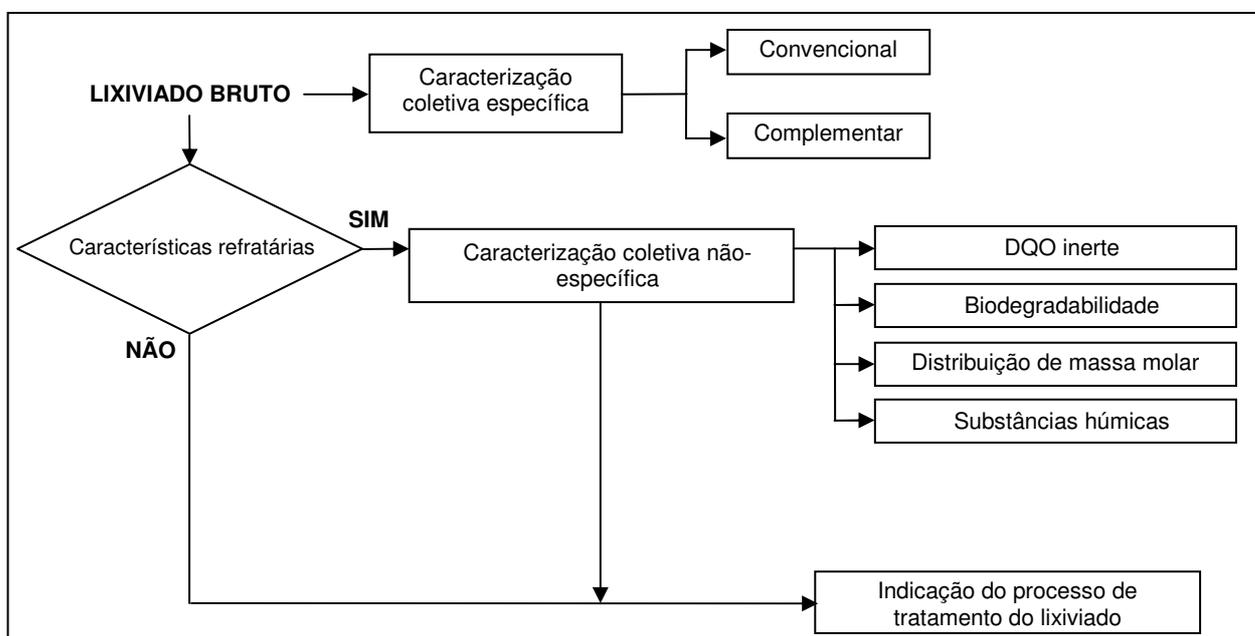


Figura 1.4.1 - Protocolo de caracterização do lixiviado.

4.1 Local de amostragem

Segundo o último censo do IBGE em 2000, Belo Horizonte é uma cidade com cerca de 2,5 milhões de habitantes, e de acordo com as informações prestadas pela Superintendência de Limpeza Urbana - SLU da Prefeitura Municipal é atendida em quase toda a sua totalidade (92%) pelos serviços de coleta de lixo e limpeza pública.

A Central de Tratamento de Resíduos Sólidos da BR-040 - CTRS-BR-040, local onde se encontra o aterro sanitário, ocupa uma área de 144,9 hectares e está situada no km 531 da BR-040, na região Noroeste da cidade de Belo Horizonte - MG - Brasil. O aterro sanitário da

CTRS-BR-040 operou durante 33 anos, desde quando foi implantado em 1975, quando recebia aproximadamente 250 t/dia de resíduos, até o seu encerramento em 2008, comportando 4.200 t/dia. As células de aterramento possuem diferentes idades e características. Atualmente gera 300 m³/dia de lixiviado e funciona como área de transbordo. O lixiviado gerado é transportado para a Estação de Tratamento de Esgoto do Ribeirão Arrudas da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (ETE Arrudas/COPASA), onde é tratado juntamente com o esgoto doméstico através de sistema de lodos ativados.

O lixiviado utilizado nesta pesquisa foi coletado na Estação Amarela de Tratamento de Efluentes (EATE) da CTRS-BR-040 (Figura 1.4.2), diretamente do dreno de lixiviado da célula AC05, com idade respectiva de 9 anos contados a partir do início de sua operação.



Figura 1.4.2 - (a) Estação Amarela de Tratamento de Efluentes – EATE/CTRS-BR-040 (b) Tanque de amostragem.

4.2 Caracterização coletiva específica

Para uma melhor compreensão da variabilidade das características do lixiviado durante o ano, a caracterização do lixiviado bruto foi realizada em diferentes condições de sazonalidade: período de superávit hídrico e déficit hídrico. O período de superávit hídrico se define pelo maior aporte de água de infiltração na célula de aterramento ocorrendo durante a época de maior pluviosidade, enquanto que o período de déficit hídrico tem comportamento contrário. O período de superávit hídrico correspondeu aos meses de janeiro e fevereiro, enquanto que o de déficit hídrico aos meses de maio e junho, respectivos, ao ano de 2009. Para cada período foram realizadas 5 amostragens mensais, totalizando 20 amostragens.

4.2.1 Parâmetros convencionais

As análises dos parâmetros DQO, DBO, pH, cor aparente/real, nitrogênio total e amoniacal, alcalinidade, cloretos, fósforo, série sólidos e metais pesados foram realizadas em

conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.2.2 Parâmetros complementares

4.2.2.1 Carbono orgânico total

As determinações de carbono orgânico total foram feitas em um analisador de COT marca SHIMADZU – modelo 5000A, com catalisador de sensibilidade normal. Este equipamento mede a quantidade de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) da amostra. O COT é dado pela subtração das concentrações de CT e CI. Para a determinação de carbono total, a amostra injetada é carreada para um tubo de combustão a 680°C contendo platina suportada em alumina e sofre oxidação catalítica a CO₂. Para a determinação de carbono inorgânico a amostra injetada reage com o ácido fosfórico 25%, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO₂. O CO₂ produzido, tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. As concentrações de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico x concentração) feitas previamente por injeção de padrões.

As soluções padrão foram preparadas em balões de 25 ml, utilizando água ultrapura e reagentes analíticos marca Shimadzu. Para o preparo dos padrões de CT foi utilizado ftalato ácido de potássio sem tratamento prévio. Os padrões de CI foram obtidos pela mistura de hidrogeno carbonato de sódio (44,25%) e carbonato de sódio (55,75%). Este último foi seco por 1 hora à temperatura de 285°C.

4.2.2.2 Potencial zeta

As medidas de mobilidades eletrosféricas foram realizadas utilizando o potenciômetro marca ZETA-METER - modelo ZETA-METER 3.0+. O potencial zeta (ζ) das partículas do efluente foi calculado a partir da μ_E usando a Equação 1.6 (VASCONCELOS *et al.*, 2004).

$$\zeta = \frac{\mu_E \cdot \eta}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (1.6)$$

Onde:

- ζ = potencial zeta (mV);
- μ_E = mobilidades eletrosféricas (mm.s⁻¹/v.cm⁻¹);
- ϵ_0 = permissividade do vácuo (C²J⁻¹m⁻¹);
- ϵ_r = dielétrica relativa do meio (adimensional);
- η = viscosidade do efluente (Nm⁻²s).

4.3 Caracterização coletiva não específica

As metodologias de caracterização dos seguintes parâmetros coletivos não específicos: DQO inerte, biodegradabilidade e distribuição de massa molar estão de acordo com os métodos adaptados por Amaral (2007) para lixiviados de aterro sanitário com características refratárias.

4.3.1 DQO inerte

Os ensaios de DQO inerte foi de acordo com o método proposto por Germili *et al.* (1991) e consistiram na montagem de pares de reatores aeróbios, com capacidade para 2 litros, em regime de batelada, um alimentado com a amostra de concentração conhecida e o outro com solução de glicose de concentração equivalente. Os reatores foram inoculados com lodo de reatores de lodos ativados da ETE Arrudas/COPASA com concentração de SSV de 100 mg/L, alimentados com 2 ml de solução de cada nutrientes empregados no ensaio de DBO e aerados através de compressores elétricos. Os reatores foram monitorados utilizando-se o parâmetro DQO até que a atividade biológica fosse encerrada. A Figura 1.4.3 mostra o reator utilizado na determinação da DQO inerte.



Figura 1.4.3 - Reatores aeróbios utilizados no monitoramento da DQO inerte.

4.3.2 Biodegradabilidade

Para a avaliação da biodegradabilidade realizada através da adaptação do método de Zahn-Wellens (OECD, 1995), foram empregados reatores de 2 litros, alimentados com lixiviado, 2 ml de solução de cada nutriente empregados no ensaio de DBO e inóculo na concentração de 100 mg/L de SSV (lodo de reatores de lodo ativado da ETE Arrudas/COPASA). Os reatores foram submetidos à aeração por meio de compressores elétricos, e a depleção do substrato foi

monitorada por meio de análise de DQO solúvel (filtrada) durante 15 a 20 dias, com periodicidade de aproximadamente 2 dias. A biodegradabilidade foi determinada pelo percentual da DQO removida.

4.3.3 Distribuição de massa molar

A distribuição de massa molar das amostras foi determinada utilizando-se uma célula de ultrafiltração (série 8000, modelo 8200, marca Amicon), conforme mostra a Figura 1.4.4, operada em paralelo. A ultrafiltração foi realizada utilizando-se membranas com massa molar de corte de 1, 10 e 100 kDa e posteriormente 5, 10 e 100 kDa. A pressão aplicada na célula foi de 5 e 30 psi, respectivamente, quando empregadas membranas de 100 e 10, 5 e 1 kDa.



Figura 1.4.4 - Célula de ultrafiltração.

Inicialmente as membranas foram lavadas com água deionizada, e depois de se filtrar aproximadamente 150 ml de água deionizada, a célula foi despressurizada e carregada com a amostra previamente filtrada em um filtro de vidro AP40. Após a filtração de aproximadamente 180 ml de amostra, outros 100 ml de água deionizada foram acrescentados e a ultrafiltração continuou até que o volume retido fosse menor que 20 ml. A célula despressurizada era então deixada sob agitação por cerca de 10 minutos para recuperar compostos eventualmente adsorvidos à membrana, e o volume aferido com água destilada para 20 ml. Na Figura 1.4.5 são ilustradas as etapas da ultrafiltração do lixiviado.

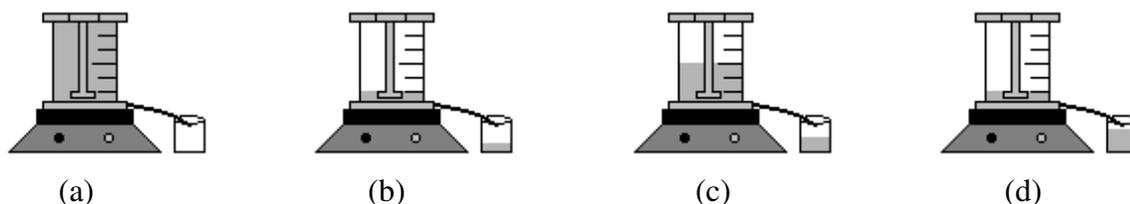


Figura 1.4.5 - Etapas de ultrafiltração das amostras: (a) Ultrafiltração da amostra; (b) Interrupção em volume de retido = 20 ml; (c) Acréscimo de 100 ml de água destilada; (d) Interrupção em volume de retido = 20 ml e agitação por 10 minutos.

As frações retidas foram analisadas quanto à concentração de lipídeos, carboidratos, proteínas, substâncias húmicas e DQO de acordo com os cálculos relacionados na Tabela 1.4.1.

Tabela 1.4.1 - Cálculos para determinação das massas de lipídeos, carboidratos, proteínas, substâncias húmicas e DQO na caracterização por distribuição de massa molar.

Classificação	Cálculo
MM > 100 kDa	$C_{retido \rightarrow 100kDa} \times v$
10 < MM < 100 kDa	$(C_{retido \rightarrow 10kDa} - C_{retido \rightarrow 100kDa}) \times v$
1 ou 5 < MM < 10 kDa	$(C_{retido \rightarrow 1kDa \text{ ou } 5kDa} - C_{retido \rightarrow 10kDa}) \times v$
MM < 1 ou 5 kDa	$(C_{bruto} \times V) - (C_{retido \rightarrow 1kDa \text{ ou } 5kDa} \times v)$

Em que:

MM = massa molar;

C = concentração de lipídeos, carboidratos, proteínas, substâncias húmicas ou DQO (mg/L);

v = volume do retido (L);

V = volume da amostra bruta carregada na célula de ultrafiltração (L).

Os resultados foram expressos em termos de concentração e porcentagem (m/m).

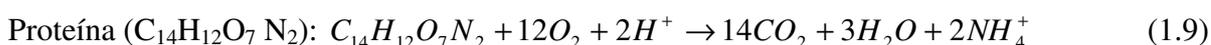
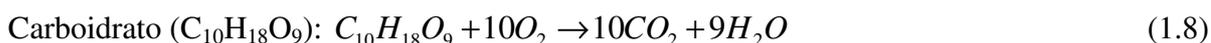
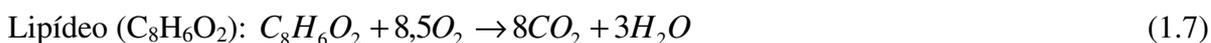
As análises de lipídeos foram realizadas empregando o método da sulfofosfovanilina (POSTMA *et al.*, 1968). O método consiste na adição de ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico concentrado e solução de vanilina, os quais na presença de lipídeos resultam em uma cor rosa. A absorvância foi lida a 537 nm em espectrofotômetro HACH DR2000. A concentração de lipídeos presentes nas amostras foi determinada através de uma curva padrão previamente construída para o óleo de soja.

As análises de carboidratos foram realizadas pelo método do fenol e ácido sulfúrico baseado na metodologia descrita por Dubois *et al.* (1956). A adição dos reagentes (fenol e ácido sulfúrico) a amostras que contenham carboidrato resulta em uma coloração laranja. A absorvância foi lida a 488 nm em espectrofotômetro HACH DR2000. A concentração de carboidratos presentes nas amostras foi determinada através de uma curva padrão previamente construída para a glicose.

As análises de proteína foram realizadas empregando-se o método de Lowry *et al.* (1951). Este método se baseia na reação do cobre com a proteína em meio alcalino e pela posterior redução do reagente de fosfomolibdato-fosfotungstenato no reagente de Folin-Ciocalteu. Quando o reagente Folin-Ciocalteu é adicionado à amostra contendo proteínas e previamente tratada com o cobre, ocorre a redução deste reagente, resultando em uma cor mais intensa, com absorção máxima em 750 nm. A concentração de proteínas presentes nas amostras foi determinada através de uma curva padrão previamente construída para a proteína soro albumina bovina (BSA).

As análises de substâncias húmicas foram de acordo com o método de Lowry modificado validado por Frolund *et al.*, 1995. Este método foi adaptado para o lixiviado de aterro sanitário em estudo.

As concentrações de lipídeos, carboidratos, proteínas e substâncias húmicas foram convertidas em DQO e a diferença entre o valor da DQO e do somatório das concentrações destes compostos corresponde à parcela de compostos não identificados, denominada de “outros”. As conversões das concentrações de lipídeos, carboidratos e proteínas em DQO foram feitas usando coeficientes estequiométricos baseados na composição típica de cada substância, de acordo com Henze *et al.*, (2002). As Equações 1.7, 1.8 e 1.9 representam as reações de oxidação destes compostos.



Para a conversão das substâncias húmicas em DQO, em função da complexidade destes compostos, foi verificada uma relação empírica de substâncias húmicas *versus* DQO onde se utilizou ácido húmico técnico com padrão. Os resultados foram realizados em triplicata, onde

a inclinação da reta das médias dos pontos obtidos corresponde ao fator de conversão em DQO destes compostos.

Baseado nestas reações e resultados empíricos, os fatores de conversão foram calculados como 2,03 gDQOg⁻¹ para lipídeos, 1,13 gDQOg⁻¹ para carboidrato, 1,20 gDQOg⁻¹ para proteína e 1,22 gDQOg⁻¹ para substâncias húmicas.

4.3.4 Substâncias húmicas

Na determinação da concentração de substâncias húmicas (SH) das amostras foi empregado o método de Lowry modificado (FROLUND *et al.*, 1995). Este método consiste na execução do método de Lowry (ver item 4.3.3) com e sem a adição de CuSO₄, onde a interferência da cor no ensaio sem a adição de CuSO₄ é atribuída principalmente às substâncias húmicas. Frolund *et al.* (1995) observaram uma redução de absorvância em torno de 20% para a curva padrão construída para a proteína soro albumina bovina (BSA) quando medido sem a adição de CuSO₄; e não observaram redução de absorvância para a curva construída para as substâncias húmicas quando empregado ácido húmico comercial como padrão.

Visando a adequação do ensaio para o efluente em estudo, a concentração de substâncias húmicas em função da absorvância foi determinada através da construção das curvas padrão para a proteína BSA e substâncias húmicas, variando-se a concentração em 0, 20, 40, 70, 100 e 120 mg/L para proteínas e 0, 17, 51 e 102 mg/L para substâncias húmicas, efetuando-se as leituras de absorvâncias com e sem a adição de CuSO₄. Para o padrão de substâncias húmicas foi utilizado ácido húmico técnico marca Sigma-Aldrich. As Equações 1.10 a 1.12 representam o cálculo do fator de redução de absorvância discretizado em função das absorvâncias dissociadas para proteínas e substâncias húmicas.

$$A_{c/Cu} = A_{proteínas} + A_{substâncias\ húmicas} \quad (1.10)$$

$$A_{s/Cu} = F.A_{proteínas} + A_{substâncias\ húmicas} \quad (1.11)$$

Sendo que:

F = Fator de redução de absorvância.

Para [substâncias húmicas] = 0 $\rightarrow A_{substâncias\ húmicas} = 0$

Assim:

$$A_{c/Cu} = A_{proteínas} \text{ e } A_{s/Cu} = F.A_{proteínas} \rightarrow A_{s/Cu} = F.A_{c/Cu} \rightarrow F = A_{s/Cu} / A_{c/Cu} \quad (1.12)$$

Onde:

$A_{c/Cu}$	=	absorbância com a adição $CuSO_4$;
$A_{s/Cu}$	=	absorbância sem a adição $CuSO_4$;
$A_{proteínas}$	=	absorbância teórica dissociada para proteínas;
$A_{substâncias\ húmicas}$	=	absorbância teórica dissociada para substâncias húmicas.

É importante observar que este método pode apresentar variações em função do tipo de ácido húmico utilizado. Frolund *et al.* (1995) testou dois tipos de ácido húmico comercial de diferentes fornecedores e constatou diferença de 12% no fator de redução de absorbância.

4.3.4.1 Especiação

A especificação das substâncias húmicas do lixiviado bruto foi realizada através da quantificação desses compostos em alíquotas separadas do efluente fracionadas em massas molares entre 5, 10 e 100 kDa, segundo as massas molares das espécies de substâncias húmicas propostas por McBride (1994) mostradas na Tabela 1.4.2.

Tabela 1.4.2 - Características de massa molar para espécies de substâncias húmicas.

	Ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos	Humina
Massa molar (Da)	640 - 5.000	10.000 - 100.000	> 100.000

Fonte: McBride (1994)

4.3.4.2 Extração da fração sólida

Posteriormente nesta pesquisa foi necessária a quantificação e a especificação das substâncias húmicas presentes em frações semi-sólidas (lodo gerado do processo oxidativo avançado). Nestes casos, as análises de substâncias húmicas foram precedidas de procedimento de extração destes compostos, da fase sólida para a fase líquida.

O procedimento de extração foi de acordo com Benites *et al.* (2003) e consistiu, inicialmente, na coleta de 5 ml de amostra de material semi-sólido. Transferiu-se para um tubo de centrífuga de 50 ml, onde se adicionou a esse material 20 ml de NaOH 0,1 mol/L, homogeneizando-se e mantendo em repouso por 24 horas. Em seguida, submeteu-se à centrifugação a 4.500 rpm por 30 minutos recolhendo o sobrenadante. Adicionou mais 20 ml de NaOH 0,1 mol/L e agitou-se até o desprendimento e ressuspensão do precipitado. Centrifugou-se novamente nas mesmas condições apresentadas recolhendo o sobrenadante (extrato alcalino) e reservando o precipitado. Ajustou-se o pH do extrato alcalino para 1,0 ($\pm 0,1$) pela adição de gotas de solução de H_2SO_4 20%, decantou-se por 18 horas. O material foi filtrado em membrana de 0,45 μm onde o filtrado foi recolhido aferindo-se o volume para

50 ml usando H₂O destilada (fração ácidos fúlvicos). Adicionou-se NaOH 0,1 mol/L sobre o precipitado até a lavagem completa do filtro aferindo seu volume para 50 ml usando H₂O destilada (fração ácidos húmicos). A concentração de substâncias húmicas foi considerada como a soma das concentrações da fração de ácidos húmicos e fúlvicos considerando-se as diluições aplicadas.

4.4 Avaliação da tratabilidade do lixiviado

A avaliação da tratabilidade do lixiviado foi realizada tendo em vista os resultados obtidos na caracterização coletiva específica, com base nas propriedades físicas, químicas e biológicas bem como nos constituintes do lixiviado em estudo.

5 RESULTADOS OBTIDOS

5.1 Caracterização coletiva específica

5.1.1 Parâmetros convencionais

A caracterização do lixiviado bruto foi realizada levando-se em conta os efeitos de sazonalidade: durante período de superávit hídrico e déficit hídrico, totalizando 20 amostragens. Na Tabela 1.5.1 são apresentados os valores de máximos, mínimos, médios e respectivos desvios obtidos dos parâmetros avaliados.

Tabela 1.5.1 - Caracterização coletiva específica do lixiviado bruto.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Superávit hídrico				Déficit hídrico			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio	Máx.	Mín.	Média	Desvio
Cor real	uH	568	420	467	60	1.579	1.229	1.374	155
Cor aparente	uH	748	519	590	94	1.845	1.536	1.711	154
DQO	mg/L	2.428	2.220	2.354	94	3.156	2.886	2.990	130
DBO ₅	mg/L	85	50	68	15	130	70	99	28
DBO ₂₀	mg/L	130	75	105	23	195	100	154	44
DBO/DQO	-	0,04	0,02	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03	0,01
pH	-	8,44	8,10	8,26	0,15	8,55	8,07	8,30	0,22
Nitrogênio Total	mg/L	1.172	1.036	1.105	57	1.731	1.054	1.429	308
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	1.144	941	1.055	85	1.547	1.062	1.250	317
Alcalinidade	mg/L	6.041	4.791	5.263	557	8.089	7.137	7.576	430
Cloretos	mg/L	2.333	2.033	2.190	124	2.533	2.155	2.325	172
Fósforo	mg/L	19,6	11,3	14,5	3,7	43,0	28,0	34,5	6,9
ST	mg/L	9.408	8.120	8.801	591	13.100	9.310	11.255	1.927
STF	mg/L	6.002	5.114	5.595	370	7.702	5.602	6.707	1.020
STV	mg/L	3.736	2.452	3.227	614	5.378	3.678	4.528	931
SST	mg/L	26,5	17,0	22,4	4,1	43,0	24,5	34,0	8,4
SSF	mg/L	4,5	1,5	3,1	1,4	13,0	1,8	7,7	5,5
SSV	mg/L	22,0	15,5	19,3	2,8	30,0	22,7	26,3	3,3
Cádmio	mg/L	0,524	< 0,005	0,466	0,264	0,605	< 0,005	0,366	0,111
Chumbo	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
Cromo	mg/L	0,49	< 0,05	0,23	0,23	0,56	0,07	0,29	0,23
Ferro	mg/L	10,35	2,20	5,68	3,60	11,36	3,56	7,54	3,49
Zinco	mg/L	0,14	0,07	0,10	0,03	0,21	0,07	0,13	0,07

Obs. ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis, SST-Sólidos Suspensos Totais, SSF-Sólidos Suspensos Fixos, SSV-Sólidos Suspensos Voláteis

Os moderados valores de desvios demonstram condição de estabilidade nas características do lixiviado nas épocas sazonais avaliadas. O fato de o lixiviado ter sido coletado diretamente do dreno da célula AC05 do aterro sanitário da CTRS-BR-040 contribuiu também para os baixos valores de desvios encontrados.

Conforme esperado, pode-se constatar que a cor do lixiviado gerado é fortemente afetada pelas épocas de chuva, sendo aproximadamente 66% menor nas épocas de alta pluviosidade

em função da diluição. Ainda assim, os altos valores de cor a apresentados confirmam o potencial poluidor deste parâmetro. A pequena diferença entre os valores de cor aparente e real significam que a cor do efluente esta associada à substâncias dissolvidas no lixiviado, afirmação essa reforçada pela baixa concentração de sólidos suspensos e presença significativa de substâncias húmicas (ver item 5.2.3.2).

Observa-se uma alta concentração de matéria orgânica em termo de DQO ao longo de toda a caracterização. A baixa relação DBO/DQO indica a baixa biodegradabilidade do lixiviado, confirmando a proximidade de um estado avançado de estabilização. A baixa relação de DBO₅/DBO₂₀ (0,64) sugere que o lixiviado é constituído em maior parte de compostos orgânicos lentamente biodegradáveis, atingindo DBO máxima por volta do 20º dia de incubação, o que pode ser comprovado pelos valores de DBO a 30 dias, realizados em pesquisas anteriores (AMARAL, 2007).

Observa-se que o pH encontra-se elevado em relação ao encontrado na literatura para lixiviados com características semelhantes, justificado pelos valores elevados de alcalinidade, provenientes da grande quantidade de resíduos da construção civil que eram dispostos neste aterro. Segundo dados da SLU, aproximadamente 40% dos resíduos aterrados correspondem a resíduos provenientes da construção civil.

A relação DQO/N-NH₃ representa a quantidade de matéria orgânica em relação à quantidade do macronutriente nitrogênio, similar à relação C/N. Os valores encontrados para esta relação são muito baixos (2/1) em relação à condição ótima, que pode variar de 20/1 a 70/1 de acordo com a maior ou menor biodegradabilidade do substrato presente no lixiviado (CASTILHOS JR., et al. 2006), indiciando excesso de nitrogênio que se apresenta principalmente na forma de amônia, provavelmente gerada pela degradação do material protéico que constitui a maior fração da matéria orgânica biodegradável do lixiviado. Como a relação DBO/DQO é muito baixa (0,03), a atividade microbiológica na célula do aterro pode estar sendo limitada devido à falta de matéria orgânica facilmente biodegradável ou à presença de compostos tóxicos presentes no efluente. Também não se observa limitação da concentração de fósforo quando comparado à relação indicada como favorável ao desenvolvimento dos microrganismos (C:P = 120:1 a 210:1).

Em relação à alcalinidade pode-se notar um ligeiro decréscimo nas épocas de chuva. Apesar de uma maior lixiviação de sais devido ao aumento do teor de umidade na massa de resíduos, maior também a diluição do lixiviado em função do aporte de água de infiltração.

Constata-se também baixa concentração de sólidos totais suspensos explicando a pequena diferença entre cor aparente e real do efluente (baixa turbidez). A relação SSV/SSF representa a razão entre a quantidade de sólidos suspensos voláteis (fração orgânica) e sólidos suspensos fixos (fração inorgânica). Além da baixa concentração de sólidos, observa-se uma relação SSV/SSF variando entre a faixa de 3 e 6 nas épocas de alta e baixa pluviosidade respectivamente, indicando maturidade microbiológica, já que os SSV podem ser associados diretamente à matéria orgânica existente no lixiviado.

A concentração de metais pesados é baixa não indicando indícios de atribuição de toxicidade por estes elementos. A concentração de ferro superior a de outros metais pode ser atribuída às características geomorfológicas do solo da região.

A Figura 1.5.1 apresenta a chuva acumulada em 24 horas nos meses de Janeiro-Fevereiro e Maio-Junho/2009, correspondentes a época de superávit e déficit hídrico respectivamente.

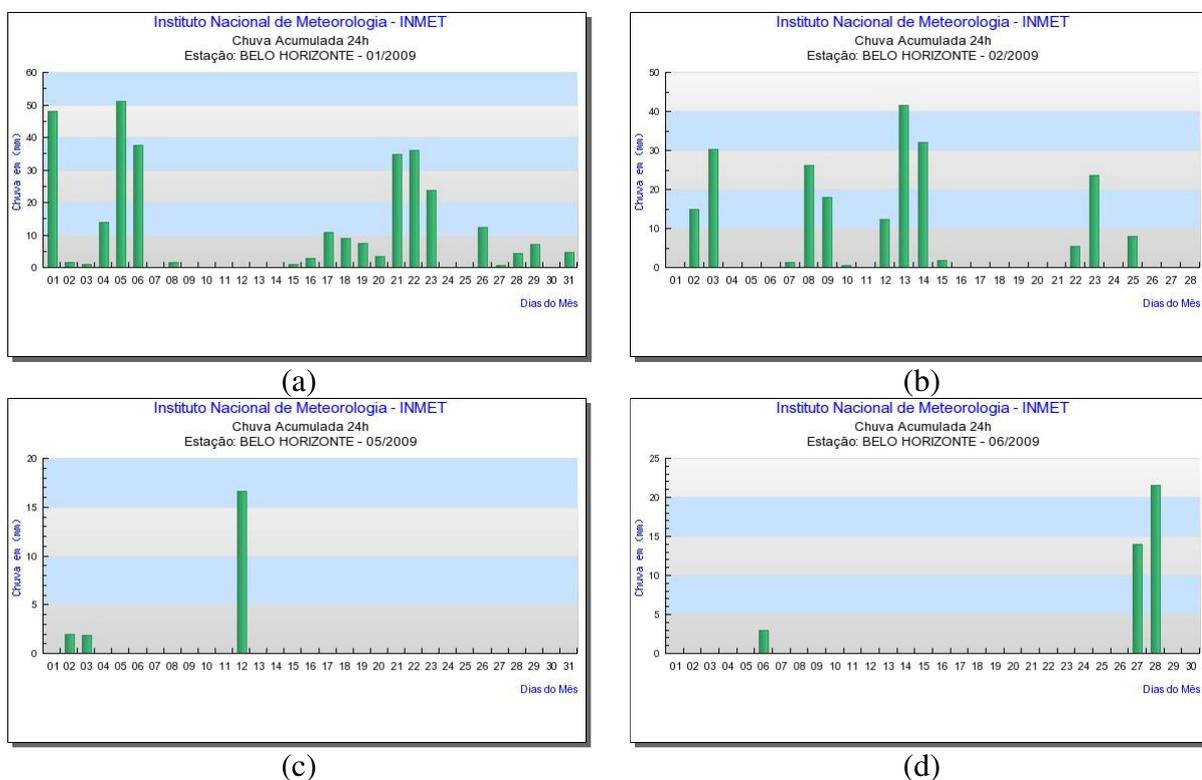


Figura 1.5.1 - Precipitação nos meses de (a) Janeiro/2009 e (b) Fevereiro/2009 (superávit hídrico); (c) Maio/2009 e (d) Junho/2009 (déficit hídrico).

Fonte: INMET (2009)

Pode-se observar uma média de precipitação acumulada mensal de 270 mm no período de superávit hídrico contra 30 mm no período de déficit hídrico, ressaltando significativas diferenças climáticas entre os períodos de monitoramento. Mesmo assim, os resultados mostraram que o lixiviado sofreu pouca influência em suas características quando submetido à diluições provocadas por água de infiltração ocasionadas por precipitações.

5.1.2 Parâmetros complementares

5.1.2.1 Carbono orgânico total

Na Tabela 1.5.2 são apresentados os valores de máximos, mínimos, médios e respectivos desvios obtidos para os parâmetros Carbono total (CT), Carbono inorgânico (CI) e Carbono orgânico total (COT).

Tabela 1.5.2 - Concentrações de diferentes carbono do lixiviado bruto.

Parâmetro	Unidade	Superávit hídrico				Déficit hídrico			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio	Máx.	Mín.	Média	Desvio
CT	mg/L	2392	2217	2304	71	3061	2783	2902	128
CI	mg/L	1384	1142	1254	97	1926	1656	1783	123
COT	mg/L	1090	1008	1052	34	1135	1076	1111	28

Os resultados encontrados mostraram que a concentração de COT e CI foram equilibradas. Segundo Baig *et al.* (1999), o lixiviado de aterro sanitário pode ser considerado estabilizado quando apresenta valores de DQO (mg/L) < 2000, razão DQO/DBO₅ < 0,1 e razão DQO/COT com valores aproximados a 2,5. Os valores de COT encontrados nas diferentes épocas do monitoramento reforçam a condição bem próxima da estagnação da degradação biológica do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte.

Com o intuito associar os parâmetros DQO e COT, foram testadas diferentes concentrações de DQO no lixiviado medindo-se as respectivas concentrações de COT. A Figura 1.5.2 mostra as relações DQO/COT obtidas, onde foi observado o valor desta relação médio igual a 2,7. Este resultado pode servir de base para inferências entre estes dois parâmetros para lixiviados com características refratárias.

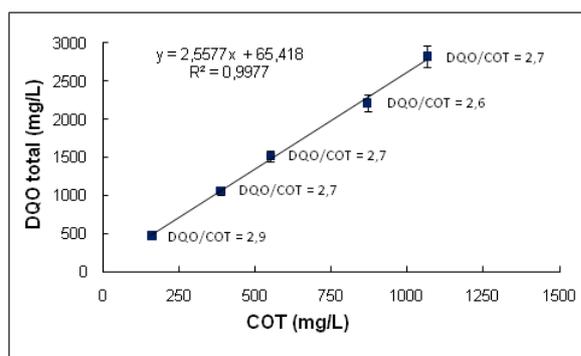


Figura 1.5.2 - Relação DQO/COT do lixiviado bruto.

5.1.2.2 Potencial zeta

Na Tabela 1.5.3 são apresentados os valores de máximos, mínimos, médios e respectivos desvios obtidos para o parâmetro potencial zeta, bem como as condições dos ensaios realizados (pH e condutividade elétrica).

Tabela 1.5.3 - Potencial zeta do lixiviado bruto.

Efluente	Sazonalidade	pH	Condutividade elétrica (m.S/cm)	ζ (mV)			
				Máx.	Mín.	Média	Desvio
Lixiviado bruto	Superávit hídrico	8,2	3,6	-34,8	-27,7	-31,9	2,8
Lixiviado bruto	Déficit hídrico	8,5	4,8	-39,7	-29,2	-35,3	3,9

Os resultados mostraram que o potencial zeta do lixiviado bruto situa-se distante de seu ponto isoelétrico ($\zeta = 0$), apresentando valores médios muito negativos próximos à -35 mV, não variando muito em ambas as condições sazonais avaliadas. Essa característica sugere que a coagulação neste efluente é bastante moderada (sem aglomerados), uma vez que as forças intrapartículas são significativamente repulsivas. A baixa turbidez do lixiviado em estudo reforça essa situação, pois sendo assim, o meio não possui partículas que sirvam como núcleos de flocos.

5.2 **Caracterização coletiva não específica**

As seguintes metodologias de caracterização dos parâmetros coletivos não específicos: DQO inerte, biodegradabilidade e distribuição de massa molar estão de acordo com os métodos adaptados por Amaral (2007) para lixiviados de aterro sanitário. A metodologia de quantificação e especificação de substâncias húmicas foram validadas na presente pesquisa.

5.2.1 DQO inerte versus biodegradabilidade

Na Figura 1.5.3 são apresentadas as séries de DQO solúvel em função do tempo obtidas para os ensaios de DQO inerte e biodegradabilidade, empregando amostras de lixiviado bruto para os dois períodos sazonais quando submetidos à degradação aeróbia.

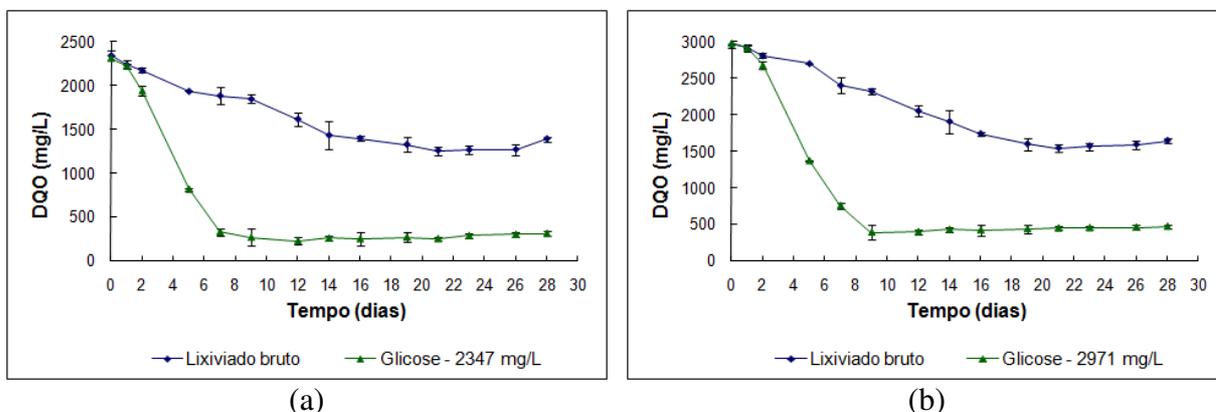


Figura 1.5.3 - Perfis de DQO solúvel do lixiviado bruto e glicose com concentração correspondente (a) período de superávit hídrico; (b) período de déficit hídrico.

O decaimento contínuo de DQO solúvel a partir das primeiras idades do ensaio sugere a não necessidade de aclimação do lodo empregado como inóculo (lodo de reatores de lodos ativados da ETE Arrudas/COPASA). Este fato se deve, provavelmente, às características semelhantes entre a matéria orgânica rapidamente biodegradável do lixiviado e a presente no esgoto doméstico.

Nota-se em todos os ensaios uma moderada elevação da DQO solúvel a partir de certo tempo de incubação, que pode ser atribuída, principalmente, à produção de Produtos Microbianos Solúveis (SMP) associados ao mecanismo de decaimento endógeno e lise celular. Para o lixiviado bruto, sob condições ótimas em escala de laboratório, a lise celular ocorreu próximo ao 21º dia de incubação, enquanto que para matéria orgânica de fácil degradação (glicose) este fenômeno foi acelerado, ocorrendo por volta do 7º dia. Este fenômeno se inicia quando há baixa relação alimento/microrganismo (A/M), ocasionada pela limitação de substrato devida ao aumento da biomassa ativa na degradação.

Os resultados finais de DQO inerte e biodegradabilidade do lixiviado bruto nos diferentes períodos monitorados são apresentados no gráfico da Figura 1.5.4.

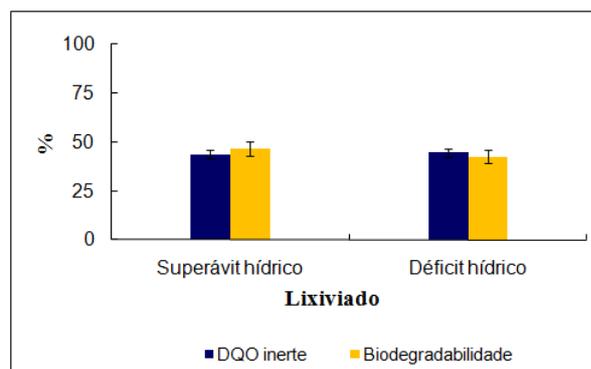


Figura 1.5.4 - Percentual de DQO inerte e biodegradabilidade do lixiviado bruto em diferentes períodos sazonais.

É importante reforçar que a fração de DQO inerte se diferencia da DQO residual pelo fato desta primeira ser a fração de DQO que não é passível de degradação biológica, independentemente do tempo de tratamento, ou possuir um tempo de degradação muito superior em relação às margens do tempo de tratamento, enquanto que a DQO residual pode ser considerada a fração de matéria orgânica persistente ao tratamento, mas passível de degradação se ajustadas as condições operacionais do processo ou adotadas outras técnicas de tratamento biológico.

Observa-se uma a fração de DQO inerte do lixiviado bruto em torno de 44%. Esta elevada concentração de compostos refratários pode ser atribuída, segundo Tatsi (2001), principalmente às substâncias húmicas, além de outras espécies complexas que resultam da condensação de núcleos aromáticos. Em relação à variação das características do lixiviado em função de sua variação sazonal, conforme esperado, não se observou alteração significativa de fração de DQO inerte para lixiviados submetidos ou não a diluição.

Para os cálculos de biodegradabilidade, a fração de substrato oxidada para o catabolismo foi desconsiderada ($f_e = 1,0$). O lixiviado bruto apresentou biodegradabilidade máxima de 46,6 e 42,4%, em condições aeróbias, no período chuvoso e seco respectivamente. O ligeiro decréscimo da biodegradabilidade em períodos secos pode ser explicado pela maior concentração de compostos inibidores aos microrganismos envolvidos na degradação, tais como amônia e metais.

Observou-se também que foram necessários 21 dias de incubação para quantificar a biodegradabilidade máxima do lixiviado com características refratárias sob condições operacionais relatadas anteriormente. Isto sugere que o lixiviado é constituído em sua maior

parte de compostos orgânicos lentamente biodegradáveis, atingindo DBO máxima por volta do 20º dia de incubação (DBO₂₀).

5.2.2 Distribuição de massa molar

Na Figura 1.5.5 são apresentadas as caracterizações das frações das amostras de lixiviado bruto obtidas da ultrafiltração com membranas de 1, 5, 10 e 100 kDa. Os resultados obtidos são referentes à média dos ensaios realizados nos períodos sazonais avaliados. As figuras apresentam, para cada fração de massa molar, o percentual e a concentração de carboidratos, lipídeos, proteínas e substâncias húmicas expressos em DQO. A apresentação dos resultados dessa forma permite avaliar a contribuição relativa destas classes de compostos em cada fração de tamanho resultante do fracionamento do lixiviado. A denominação “outros” foi atribuída à fração de compostos não identificada, quantificados pela diferença entre os valores de DQO e o somatório da fração de carboidratos, lipídeos, proteínas e substâncias húmicas expressos em DQO.

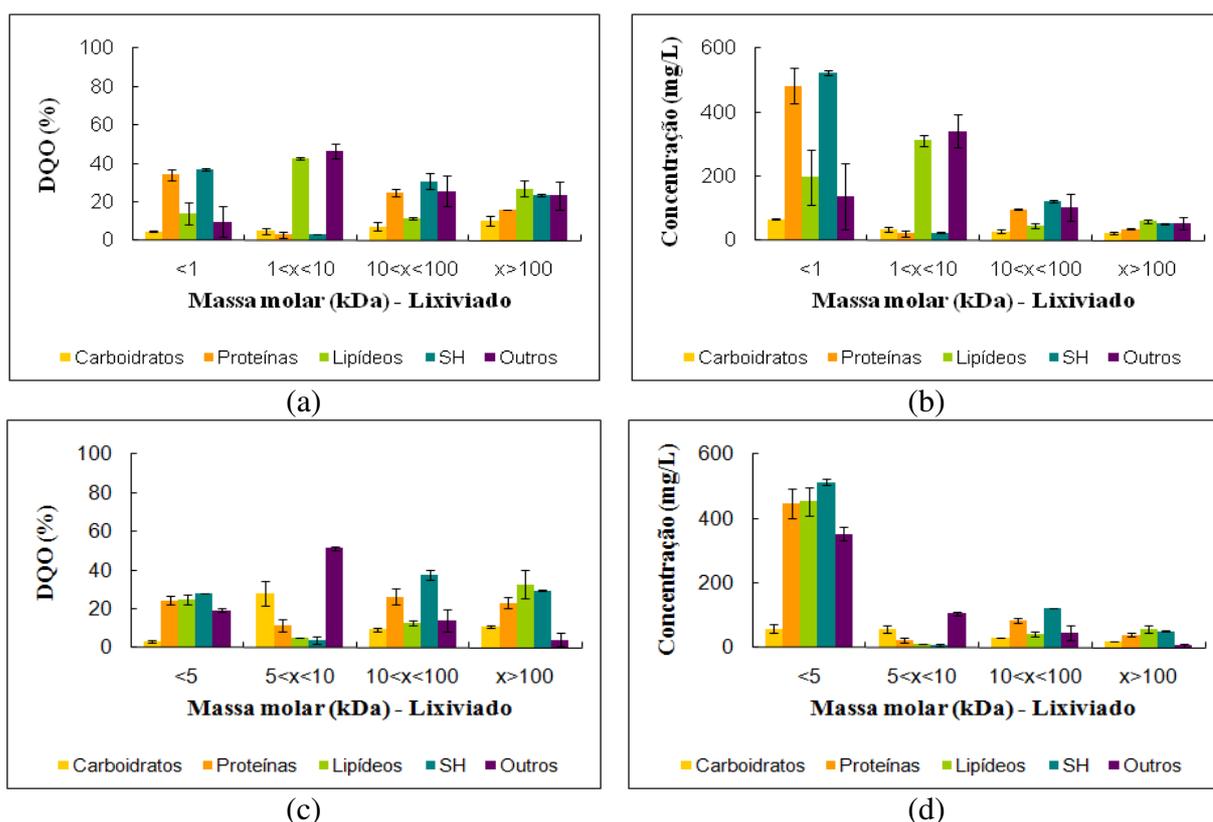


Figura 1.5.5 - Distribuição de massa molar do lixiviado bruto em diferentes períodos sazonais: (a) e (b) Percentual e concentração de DQO empregando membranas de 1, 10 e 100 kDa; (b) e (c) Percentual e concentração de DQO empregando membranas de 5, 10 e 100 kDa .

Nota-se que no lixiviado bruto, a maioria da matéria orgânica presente apresenta-se como compostos de baixa massa molar, retratando o estágio avançado de degradação deste efluente uma vez que ao longo do tempo as estruturas moleculares maiores se quebram em estruturas menores. De forma quantitativa, aproximadamente 51% de DQO possui massa molar menor que 1 kDa. Esse valor aumenta para 72% quando se considera massa molar menor que 5 kDa.

Observa-se também os compostos orgânicos com massa molar menor do que 1 kDa é composta predominantemente por proteínas e substâncias húmicas. Os lipídeos se distribuem equilibradamente como compostos de massa molar menor do que 1 kDa e entre 1 e 10 kDa. A baixa concentração de carboidratos em relação aos demais compostos pode ser explicada pelo fato de que estes compostos são facilmente degradados.

Na faixa de compostos entre 1 e 10 kDa foi detectado a maior presença de compostos desconhecidos (fração denominada “outros”). Acredita-se que esta fração seja constituída de compostos com estrutura molecular complexa, que conferem características refratárias ao lixiviado.

Qualitativamente, compostos de elevada massa molar (maior do que 100 kDa) apresentam concentrações similares, enquanto que, quantitativamente, estes compostos apresentam-se em reduzida concentração.

Em relação às substâncias húmicas, foi detectado uma presença nas faixas de massa molar menor do que 5 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior do que 100 kDa. A ausência destas substâncias na faixa entre 5 e 10 kDa já era esperado, conforme reportado na literatura onde as espécies: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas apresentam massa molar na faixa menor do que 5 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior do que 100 kDa respectivamente (McBride, 1994).

5.2.3 Substâncias húmicas

5.2.3.1 Validação do método de Lowry modificado

No método de Lowry modificado, a cor devido à presença de substâncias húmicas é corrigida pela realização dos ensaios empregando amostras com e sem adição de CuSO_4 , onde a cor conferida às amostras sem CuSO_4 está relacionada, principalmente, com a concentração de substâncias húmicas. Nos ensaios realizados foi constatado um fator de redução de absorvância médio (F) igual a 0,32 nos ensaios realizados sem a adição de CuSO_4 . Sendo

assim, as equações de Frolund e colaboradores ajustadas para o efluente em estudo se apresentaram conforme a seguir:

$$A_{c/Cu} = A_{\text{proteínas}} + A_{\text{substâncias húmicas}}$$

$$A_{s/Cu} = 0,32.A_{\text{proteínas}} + A_{\text{substâncias húmicas}}$$

Então:

$$A_{\text{proteínas}} = 1,47.(A_{c/Cu} - A_{s/Cu})$$

$$A_{\text{substâncias húmicas}} = 1,47.A_{s/Cu} - 0,47.A_{c/Cu}$$

As absorvâncias teóricas pelas equações de Frolund e as absorvâncias experimentais obtidas para soluções de padrão BSA, com concentrações de padrão de substâncias húmicas (ácido húmico técnico) de 0, 17, 52 e 102 mg/L, são mostradas na Figura 1.5.6.

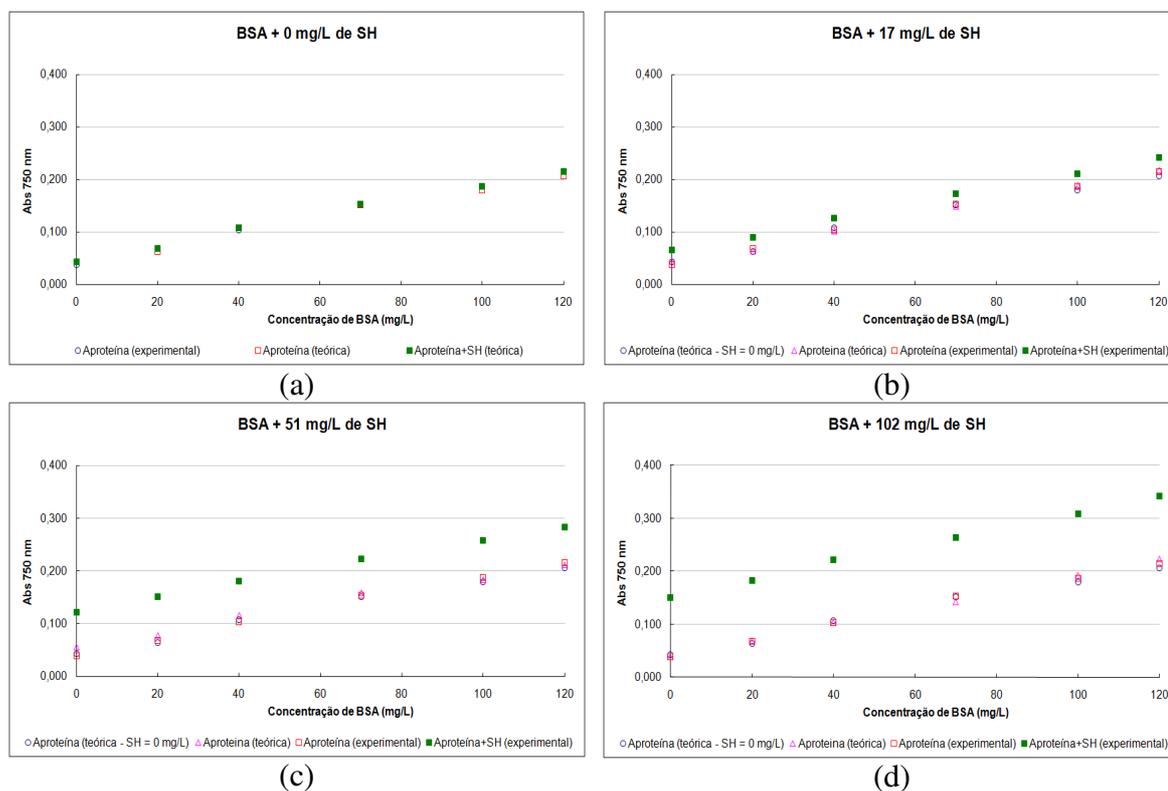


Figura 1.5.6 - Absorvâncias teóricas pelas equações de Frolund e as absorvâncias experimentais obtidas para soluções de padrão BSA, com diferentes concentrações de padrão de substâncias húmicas: (a) BSA + 0 mg/L de SH; (b) BSA + 17 mg/L de SH; (c) BSA + 51 mg/L de SH e (d) BSA + 102 mg/L de SH.

Como esperado, as absorvâncias relacionadas à concentração de proteínas obtidas teórica e experimentalmente coincidiram em todas as situações, significando coerência do método. De forma análoga, as absorvâncias relacionadas à concentração de proteínas mais substâncias

húmicas aumentaram à medida que se elevou a concentração do padrão de substâncias húmicas, permitindo associar a absorvância teórica média relativa à concentração de substâncias húmicas com as concentrações previamente estabelecidas deste composto. A Figura 1.5.7 (a) e (b) apresentam as absorvâncias teóricas relativas à concentração do padrão de substâncias húmicas em função da concentração de proteína BSA e a curva de correlação entre a absorvância e a concentração de substâncias húmicas respectivamente.

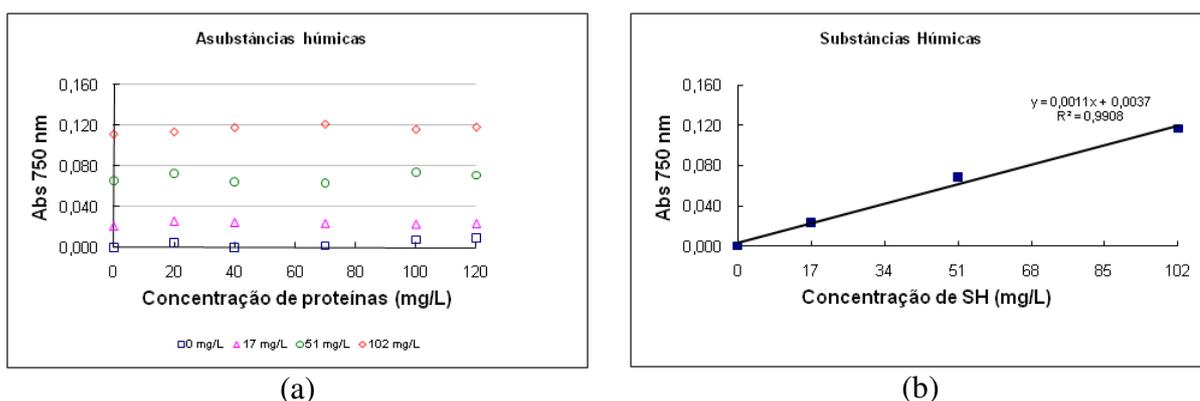
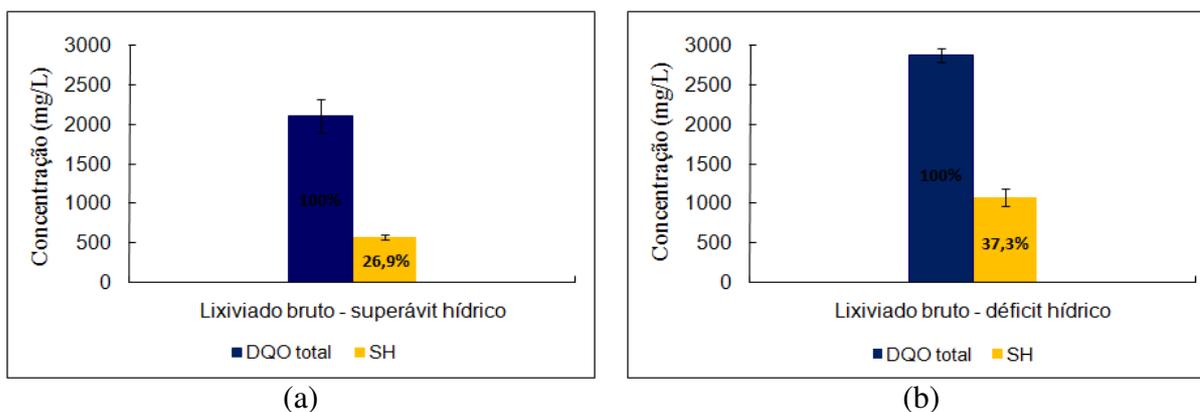


Figura 1.5.7 - (a) Absorvâncias teóricas relativa à concentração do padrão de substâncias húmicas em função da concentração de proteína BSA; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias e a concentração de substâncias húmicas.

Frolund *et al.*, (1995) relata possíveis interferências no método de Lowry modificado, onde estes autores testaram dois tipos de ácidos húmicos comerciais, de diferentes fornecedores, e encontraram uma diferença de 12% na inclinação das curvas padrão. Também afirmaram que os coeficientes teóricos das equações propostas podem variar dependendo do padrão de proteína e espectrofotômetro utilizado.

5.2.3.2 Quantificação e especiação

Foi realizada a quantificação e a especiação das substâncias húmicas presentes neste efluente. A Figura 1.5.8 apresenta os resultados quantitativos e qualitativos encontrados.



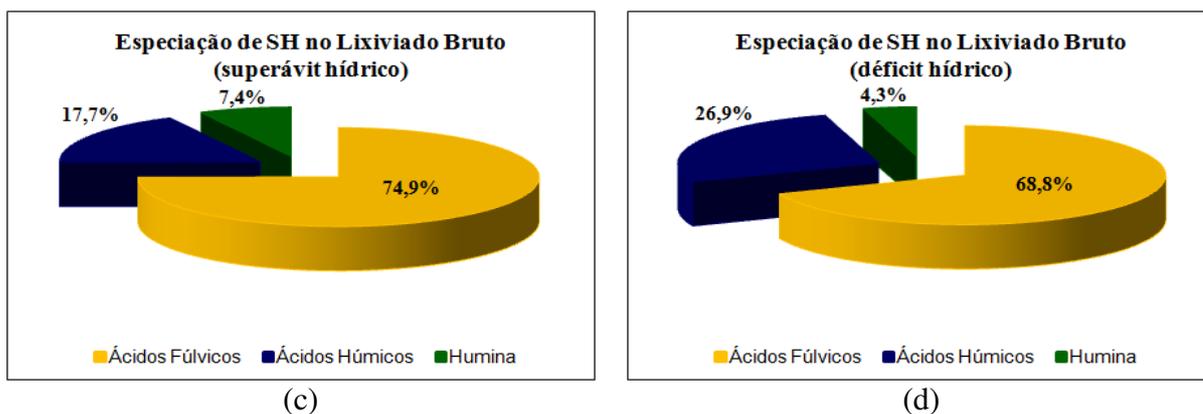


Figura 1.5.8 - Substâncias húmicas no lixiviado em diferentes períodos sazonais; (a) e (b) Concentração; (c) e (d) Especificação.

Os ensaios mostraram uma concentração de substâncias húmicas de 26,9% (568 mg/L) do total de DQO (2113 mg/L) no lixiviado bruto em estação chuvosa, enquanto que essa concentração aumentou para 37,3% (1076 mg/L) do total de DQO (2886 mg/L) na estação seca. Em relação à sazonalidade concluiu-se que na estação seca mais substâncias húmicas e material orgânico permaneceram concentrados no lixiviado. Quando em época de chuva, a concentração dessas substâncias decresce por causa da diluição. Os valores encontrados situaram ligeiramente abaixo dos valores encontrados por Kang *et al.* (2002) (50 – 60%), no entanto este autor trabalhou com aterros em fase de operação, diferentemente do cenário do aterro sanitário de Belo Horizonte.

Dentre as espécies de substâncias húmicas, foi caracterizado uma maior presença de ácidos fúlvicos no lixiviado bruto. Este fato pode estar associado ao fato do lixiviado em estudo ter sido coletado da célula mais recente do aterro (AC05). A presença desta espécie equivale a aproximadamente 70% das espécies de substâncias húmicas neste efluente, seguido pela quase totalidade restante de ácidos húmicos.

5.2.3.3 Substâncias húmicas versus DQO inerte/Biodegradabilidade

Com o intuito de constatar a hipótese afirmada na literatura de que a recalcitrância do lixiviado de aterro sanitário pode estar associada com a presença de compostos com estruturas muito complexas como é o caso das substâncias húmicas (ZOUBOULIS *et al.*, 2004; KANG *et al.*, 2002; EL FADEL e KHOURY, 2000), os parâmetros DQO inerte e Biodegradabilidade foram avaliados nas faixa de distribuição de massa molar característica de cada espécie de substâncias húmicas segundo McBride (1994).

Vale ressaltar que para esta avaliação os ensaios empregaram lixiviado coletado em estação chuvosa, cuja caracterização já foi apresentada (ver item 5.1.1). Os reatores avaliados para cada extrato foram alimentados com mesma concentração de DQO (500 mg/L) e submetidos às condições operacionais similares. Na Figura 1.5.9 são apresentadas as séries de DQO solúvel em função do tempo obtidas para os ensaios de DQO inerte e biodegradabilidade, empregando extratos de lixiviado bruto com diferentes frações de massa molares sob condições aeróbias.

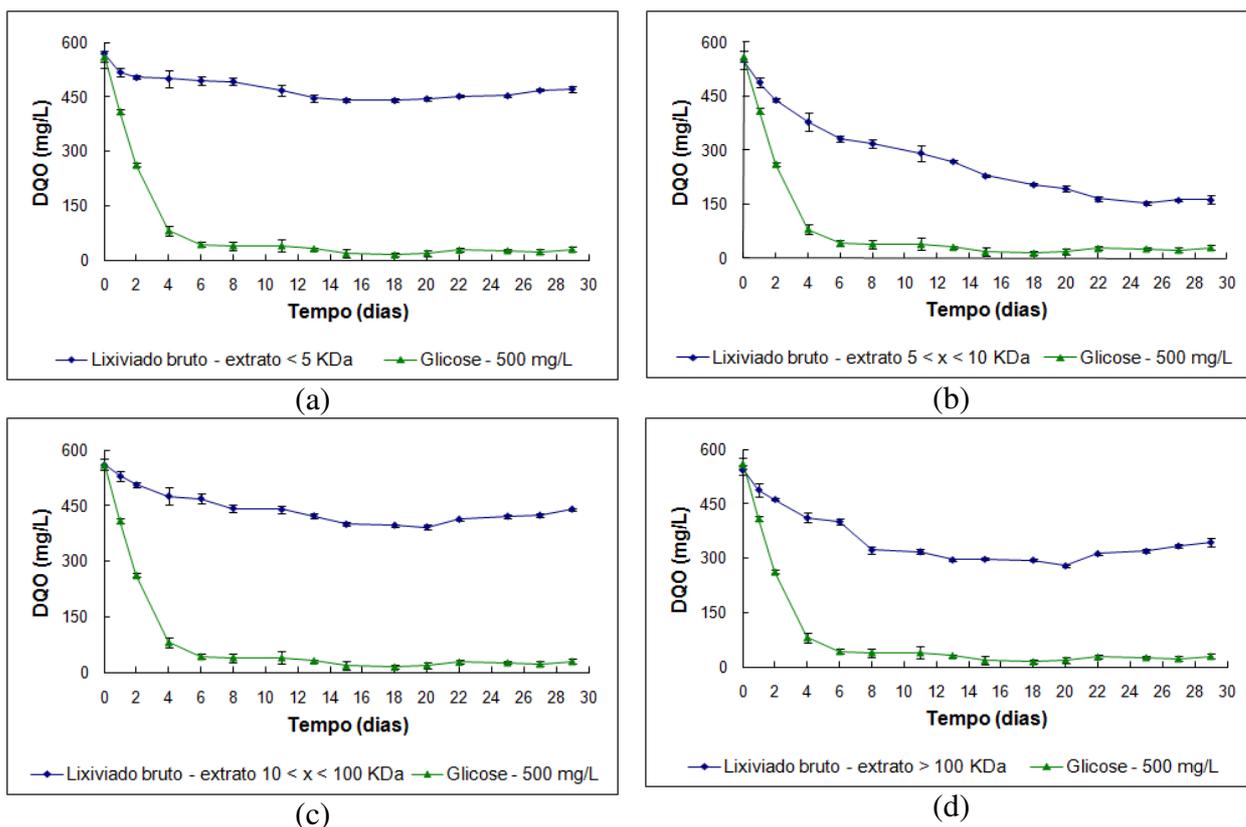


Figura 1.5.9 - Perfis de DQO solúvel do lixiviado bruto e glicose com concentração correspondente (a) extrato com massa molar menor que 5 kDa; (b) extrato com massa molar entre 5 e 10 kDa; (c) extrato com massa molar entre 10 e 100 kDa e (d) extrato com massa molar maior que 100 kDa.

Pode-se observar uma menor velocidade de decaimento de DQO solúvel no reator alimentado com os extratos com massas molares menores do que 5 kDa e entre 10 e 100 kDa. Esses reatores apresentaram lise celular por volta do 20º dia de incubação, indicando degradação máxima para as condições operacionais estabelecidas. O reator alimentado com extrato com massas molares entre 5 e 10 kDa atingiu valor mínimo de DQO no 25º dia de incubação, sugerindo maior disponibilidade de compostos passíveis de biodegradação. Os resultados de DQO inerte e biodegradabilidade para todos os extratos foram sintetizados na Figura 1.5.10.

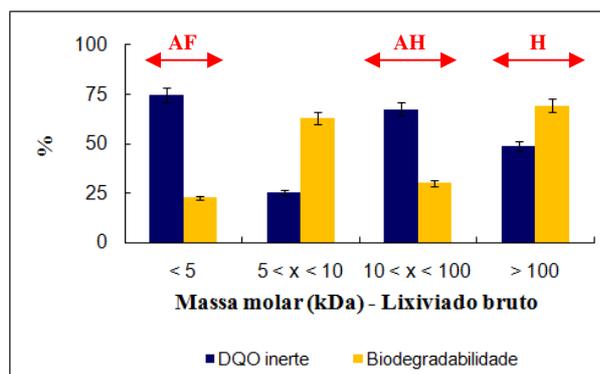


Figura 1.5.10 - DQO inerte e Biodegradabilidade dos extratos de lixiviado bruto com diferentes massas molares.

O extrato de lixiviado com massa molar inferior a 5 kDa, apresentou elevada DQO inerte (74,9%) e baixa biodegradabilidade (22,6%) quando comparado com os resultados obtidos para o lixiviado bruto (não fracionado), que apresentou DQO inerte de 44,0% e biodegradabilidade igual a 46,6% da DQO total. Este fato está coerente com o afirmado na literatura uma vez que neste efluente foi constatada elevada concentração de ácidos fúlvico.

Também foram encontrados elevados valores de DQO inerte (67,5%) e biodegradabilidade (30,0%) no extrato de lixiviado com massa molar entre a 10 e 100 kDa. Este fato provavelmente está relacionado com a presença de ácidos húmicos. Apesar de sua menor concentração em relação aos ácidos fúlvicos, os ácidos húmicos apresentam maior massa molar e complexidade em suas estruturas, conseqüentemente tornando estas espécies altamente refratárias.

No extrato de lixiviado com massa molar superior a 100 kDa, como esperado, a refratabilidade pode estar relacionada com a presença de huminas e outros compostos com alta massa molar. Reforçando ainda mais a relação das substâncias húmicas com a características refratárias do lixiviado, pode-se notar uma menor DQO inerte (25,3%) e elevada biodegradabilidade (62,8%) no extrato de lixiviado com massa molar entre a 5 e 10 kDa.

5.3 Avaliação da tratabilidade do lixiviado

Em ambos os períodos sazonais avaliados, o lixiviado em estudo apresentou parâmetros de caracterização que indicaram estágio próximo a estabilização da biodegradação de compostos orgânicos. Os parâmetros que embasam esta condição foram a concentração de DQO total entre 1.500 e 3.000 mg/L, elevada concentração de nitrogênio amoniacal (média próxima a 1.150 mg/L) e baixa relação DBO/DQO.

A relação DBO/DQO encontrada (0,04), somado ao elevado grau de DQO inerte presente no efluente (44%), desaconselha as associações de tratamentos que empregam técnicas baseadas em processos biológicos para o lixiviado com as características apresentadas.

Isto sugere que as técnicas baseadas em processos físico-químicos apresentam maior potencial de tratamento deste efluente. No entanto, em função do elevado teor de compostos orgânicos refratários de baixa massa molar (< 5 kDa), um único processo de tratamento, provavelmente, não será suficiente para o enquadramento deste efluente conforme os limites estabelecidos na legislação vigente. Outra observação é que esses compostos orgânicos refratários apresentam concentração elevada, podendo ser estes passíveis de oxidação química por um oxidante eficiente.

Para um tratamento eficaz deste efluente, sugere-se um processo baseado em oxidação forçada (química), com o intuito da remoção da alta carga orgânica e cor, associado a um tratamento complementar para os poluentes persistentes. Esta associação deve-se levar em conta a eficiência de remoção de poluentes do efluente, a compatibilidade entre as técnicas, a simplicidade operacional e a viabilidade econômica. Neste contexto o processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton conjugado com Processo de Separação por Membranas se apresenta como uma proposta interessante, com potencial de enquadramento do lixiviado em estudo nos padrões de lançamento de efluentes em vigor.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação às propriedades do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte, os resultados apontaram que, em ambos os períodos sazonais avaliados, o lixiviado em estudo apresentou características de aterro sanitário estabilizado. Os principais parâmetros que embasam esta condição foram a concentração de DQO total entre 1.500 e 3.000 mg/L, elevada concentração de nitrogênio amoniacal (média próxima a 1.150 mg/L) e baixa relação DBO/DQO.

Os valores encontrados para a presença de macronutrientes (nitrogênio e fósforo) indicaram excesso principalmente de nitrogênio, onde se apresenta quase que na sua totalidade na forma amoniacal. Em relação à concentração de fósforo, este por sua menor concentração em relação ao nitrogênio se apresenta como fator limitante quando comparado à relação indicada como favorável ao desenvolvimento dos microrganismos.

Observou-se elevados valores de pH e alcalinidade provavelmente em função dos grandes aporte de resíduos da construção civil que eram dispostos neste aterro. Outra consideração importante é que foram detectadas baixas concentrações de metais pesados não indicando indícios de atribuição de toxicidade por estes elementos. A concentração de ferro superior a de outros metais pode ser atribuída às características geomorfológicas do solo da região.

Os resultados mostraram que o potencial zeta do lixiviado bruto situa-se distante de seu ponto isoelétrico, apresentando valores médios muito negativos próximos à -35 mV, não variando muito em ambas as condições sazonais avaliadas. Essa característica sugere que a coagulação dos colóides neste efluente é bastante dificultada, uma vez que as forças intrapartículas são significativamente repulsivas.

Observou-se uma fração de DQO inerte no lixiviado em torno de 44%. Esta elevada concentração de compostos refratários pode ser atribuída, principalmente, às substâncias húmicas presentes além de outras espécies complexas que resultam da condensação de núcleos aromáticos. Não se notou alteração significativa de fração de DQO inerte no lixiviado submetido à diferentes períodos sazonais.

O lixiviado bruto apresentou biodegradabilidade máxima de 46,6 e 42,4%, em condições aeróbias, no período chuvoso e seco respectivamente. O ligeiro decréscimo da biodegradabilidade em períodos secos pode ser explicado pela maior concentração de

compostos inibidores aos microrganismos envolvidos na degradação, tais como amônia e metais.

Na distribuição de massa molar do lixiviado, notou-se que a maioria da matéria orgânica presente se apresenta como compostos de baixa massa molar, retratando o estágio avançado de degradação deste efluente uma vez que ao longo do tempo as estruturas moleculares maiores se quebram em estruturas menores. De forma quantitativa, aproximadamente 51% de DQO possui massa molar menor que 1 kDa. Essa proporção aumenta para valor próximo de 72% quando se considera massa molar menor que 5 kDa.

Ainda em relação à distribuição de massa molar do lixiviado, observou-se também que os compostos orgânicos com massa molar menor do que 1 kDa são compostos predominantemente por proteínas e substâncias húmicas. Os lipídeos se distribuem equilibradamente como compostos de massa molar menor do que 1 kDa e entre 1 e 10 kDa. A baixa concentração de carboidratos em relação aos demais compostos pode ser explicada pelo fato de que estes compostos são facilmente degradados. Na faixa de compostos entre 1 e 10 kDa foi detectado a maior presença de compostos desconhecidos (fração denominada “outros”). Acredita-se que esta fração seja constituída de compostos com estrutura molecular complexa, que conferem características refratárias ao lixiviado.

O método de Lowry modificado se mostrou como procedimento simplificado para quantificação de substâncias húmicas presentes no lixiviado. Os ensaios mostraram uma concentração de substâncias húmicas de 26,9% do total de DQO no lixiviado bruto em estação chuvosa, enquanto que essa concentração aumentou para 37,3% na estação seca. Concluiu-se assim que na estação seca mais substâncias húmicas e material orgânico permaneceram concentrados no lixiviado enquanto que nas épocas de chuva, a concentração dessas substâncias decresce por causa da diluição. Os valores encontrados situaram abaixo dos valores encontrados na literatura, no entanto vale ressaltar o cenário do aterro sanitário de Belo Horizonte que se encontra com suas atividades encerradas.

Dentre as espécies de substâncias húmicas presentes no lixiviado, foi caracterizado uma maior presença de ácidos fúlvicos. Este fato pode estar associado ao fato do lixiviado em estudo ter sido coletado da célula mais recente do aterro (AC05). A presença desta espécie equivale a aproximadamente 70% das espécies de substâncias húmicas neste efluente, seguido pela quase totalidade restante de ácidos húmicos.

7 REFERÊNCIAS

- ALLEN, A. Sustainable landfilling for developing countries. In: NINTH INTERNATIONAL WASTE MANAGEMENT AND LANDFILL SYMPOSIUM, 9., 2003, Cagliari. Italy, Cagliari, 2003.
- 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). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2007.
- ANDRADE, S.M.A. Caracterização físico-química e tratabilidade por coagulação-floculação dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia-MG. 2002. 182p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU), Uberlândia, 2002.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
- AQUINO, S.F. Caracterização da DQO efluente de sistemas de tratamento biológico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.8, p.135-144, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil, Edição 2008. <[HTTP://www.abrelpe.org.br](http://www.abrelpe.org.br)>, acessado em 05/05/2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Apresentação de Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - Classificação - NBR-8419, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Apresentação de Projetos de aterros controlados de resíduos sólidos urbanos - Classificação - NBR-8849, 1985.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Resíduos sólidos - classificação - NBR-10.004, 2004.
- 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.
- BAIG, S.; COULOMB, I; COURANT, P.; LIECHTI, P. Treatment of landfill leachates: lapeyrouse and satrod case studies. *Ozone Science & Engineering*, v.21, p.1-22, 1999.
- BANDALA, E.R.; ARANCIBIA-BULNES, C.A.; OROZCO, S.L.; ESTRADA, C. Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. *Solar Energy*. v.77, p.503-512, 2004.
- BARKER D.J.; MANNUCCHI G.A.; SALVI S. M.L.; STUCKEY D.C. Characterization of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents. *Water Research*, v.33, n.11, p.2499-2510, 1999.
- BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L.A.; BJERG, P.L; CHRISTENSEN, T.H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills: chemical analysis and toxicity tests. *Water Research*. v.38, p.3845-3858, 2004.
- BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Comunicado Técnico, ISSN 1517-5685, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

- CALIJURI, M.; MELO, A.L.O.; LORENTZ, J.F. identificação de áreas para a implantação de aterros sanitários com uso de análise estratégica de decisão. *Informática Pública*, v.4, n.2, p.231-250, 2002.
- CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosphere*. v.59, p. 819-829, 2005.
- CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T.; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N.; NETO, P.M.S.; ZANTA, V.M. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário. IN: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 494p., 2006.
- 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.
- CHERNICHARO, C.A.L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios*. v.5, DESA-EEUFMG, 245p., 1997.
- CHERYAN, M. *Ultrafiltration handbook*. Pennsylvania (USA): Technomic Publishing Company Inc. Lancaster PA, 375p., 1986.
- CINTRA, F.H.; HAMADA, J.; CASTILHO FILHO, G.S. Fatores que afetam a qualidade do chorume gerado em aterro controlado de resíduos sólidos urbanos. IN: VI SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Vitória - ES, 2002.
- COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO - SABESP. Controle de qualidade das águas de abastecimento público, São Paulo, 1975.
- D'ALMEIDA, M.L.O.; VILHENA, A. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. São Paulo: IPT: CEMPRE, 2000.
- DELIBERAÇÃO NORMATIVA CONJUNTA Nº 01 DE 2008 - DN 01/2008 - CONSELHO ESTADUAL E POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM e CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS - CERH. Página oficial da Fundação Estadual do Meio Ambiente (<http://www.feam.br>), 2009.
- DELIBERAÇÃO NORMATIVA Nº 10 DE 1986 - DN 10/1986 - CONSELHO ESTADUAL E POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. Página oficial da Fundação Estadual do Meio Ambiente (<http://www.feam.br>), 2009.
- DELIBERAÇÃO NORMATIVA Nº 46 DE 2001 - DN 46/2001 - CONSELHO ESTADUAL E POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. Página oficial da Fundação Estadual do Meio Ambiente (<http://www.feam.br>), 2009.
- DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. 1ed. São Carlos. Ed. Rima, 237p. 2002.
- DUBOIS, M., GILLES, K.A. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v.28, n.3, p.350-356, 1956.
- EEA - Europe's environment: the second assessment. Elsevier Science Ltd. 293p., 1998.
- EL FADEL, M.; KHOURY, R. Modeling Settlement in MSW Landfills: a critical review. *Environmental Science and Technology*, v.30, n.3, p.327-361, 2000.

- EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*, v.22, p.269-282, 2002.
- FIGLIORE, F.A. Avaliação de um sistema integrado de tratamento de resíduos sólidos urbanos e de chorume, com ênfase na fase metanogênica. 2004. 133p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recurso Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2004.
- FORGIE, D.J.L. Selection of the most appropriate leachate treatment methods. *Water Pollution Research Journal of Canada*, v.23, n.2, p.308-355, 1988.
- FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P.H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.43, n.4, p.755-61, 1995.
- FUNASA. *Manual de saneamento*. 3.ed. Brasília. ISBN 85-7346-045-8, 408p., 2004.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - FEAM. Página oficial da Fundação Estadual do Meio Ambiente (<http://www.feam.br>), 2009.
- GERMILI, E.; ORHON, D.; ARTAN, N. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v.23, p.1077-1086, 1991.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. *Advanced Environmental Research*. v.8, n.3-4, p.501-551, 2004.
- GOMES L.P.; CANTANHEDE, A.L.G.; AMORIM, A.K.B; CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T., LANGE, L.C.; LEITE, V.D. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. IN: GOMES L.P. (ORG.) RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 360p. 2009.
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de separação com membranas. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J.L.C.; ARVIN, E., *Wastewater Treatment*. 3ed. Springer, Berlin, 2002.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL. *Gestão Integrada de Resíduos Sólidos: manual gerenciamento integrado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: IBAM, 200p., 2001.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB). Rio de Janeiro, CD-ROM, 2002.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT; COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM - CEMPRE. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. São Paulo: IPT/CEMPRE, 370p., 2000.
- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA - INMET. Climatologia mapas. (<http://www.inmet.gov.br>), 2009.
- JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. *Tratamento de esgotos domésticos*. 3ed. ABES, 720p., 1995.
- JUCÁ, J. F. T. Destinação final dos resíduos sólidos no Brasil: situação atual e perspectivas. 10 ° SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Braga, Portugal - 16 a 19 de Setembro de 2002.

- KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, v.36, n.16, p.4023-4032, 2002.
- KJELDSEN P.I.; BARLAZ, M.A; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.32, p.297-336, 2002.
- KOHN, O.; CHEN-HAMACHER, X.; HICKE, K.; THIERMANN, W. Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. *Journal of Photochemical Photobiology*, v.162, p. 261-271, 2004.
- 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, 294p., 2003.
- LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A.C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*. v.54, p.1005–1010, 2004.
- LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, R.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p.265-275, 1951.
- MANNARINO, C.F.; FERREIRA, J.A.; CAMPOS, J.C.; RITTER, E. Wetland para tratamento de lixiviados de aterros sanitários - experiências no aterro sanitário de Pirai e no aterro metropolitano de Gramacho. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.11, p.108-112, 2006.
- MARQUES, A.C.M. Compactação e compressibilidade de resíduos sólidos urbanos. 2001. 408p. Tese (Doutorado em Geotecnia). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP), 2001.
- MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, v.46, p.851–858, 2002.
- MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, v.46, n.6, p.851-858, 2002.
- MCBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 406p., 1994.
- MENG, F.G.; ZHANG, H.M.; YANG, F.L.; LI, Y.S.; XIAO, J.N.; ZHANG, X.W. Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v.272, p.161-168, 2006.
- MOZETO, A.A.; Palestra apresentada na I Escola de Química Ambiental do IQ-Unicamp, Campinas, Brasil, 2004.
- NAGALI, A. Diagnóstico e avaliação dos impactos ambientais de aterros de disposição de resíduos no estado do Paraná - Estudo de Caso dos Municípios de Jacarezinho e Barra do Jacaré. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), UFPR, Curitiba, 2005.

- NASCIMENTO FILHO, I.; MUHLEN, C. V.; CAMARÃO, E.B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterro sanitário. *Química Nova*, v.24, n.4, p.554-556, 2001.
- OECD. Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph, n.98, 1995.
- OENNING J.A. Avaliação de tecnologias avançadas para o reúso de água em indústria metal-mecânica. (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba, 223p., 2006.
- OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. *Waste Management*. v.23, p.441-446, 2003.
- PAES, R.F.C. Caracterização do chorume produzido no Aterro da Muribeca - PE. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande - PB. 150p., 2003.
- PAINTER, H.A. *Detailed review paper on biodegradability testing*. OECD Guidelines for the testing of chemicals. Paris: OECD; 1995.
- PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 216p., São Carlos, 2001.
- POHLAND, F.G.; HARPER, S. R. Critical review and summary of leachate and gas production from landfills. EPA/600/2-86/73. Cincinnati, OH, U.S.A.: U.S. Environmental Protection Agency, 1986.
- POSTMA, T.; STROES, J.A.P. Lipid screening in clinical. *Clinica Chimica Acta*, v.22, p.569-578, 1968.
- QASIM, S.R.; CHIANG, W. *Sanitary landill leachate: generation, control and treatment*. Lancaster: Technomic. 339p., 1994.
- RAY, C; CHAN, P.C. Heavy metals in landfill leachate. *International Journal of Environmental Studies*, v.27, p.225-237, 1986.
- REITZEL, L.A.; LEDIN, A. Determination of phenols in landfill leachate contaminated groundwaters by solid phase extraction. *Journal of Chromatography*, v.972, p.175-182, 2002.
- SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo*. Ed. Genesis, Porto alegre, 491p., 1999.
- 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.
- SCHULTEN, H.R. e SCHNITZER, M. Chemical model structure for soil organic matter and soils. *Soil Science*, Baltimore, v.162, p.115-130. 1997.
- SILVA, A.C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade. Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) COPPE/UFRJ. RJ., 2002.
- SILVA, A.C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR. G.L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*. v.55, p.207-214, 2004.
- SILVA, A.C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR., G. L. Treatment and detoxification of sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, v.55, n.2, p.207-214, 2004.

- SILVA, T.S.S. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto. [Mestrado] Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública. 88p., 1999.
- SISINNO, C.L.S.; OLIVEIRA, R.M. *Resíduos sólidos, ambiente e saúde: uma visão multidisciplinar*. Editora FIOCRUZ. 1ª ed., p.142, 2000.
- SOUTO, G.D.B. Lixiviado de aterro sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("*stripping*"). 2009. 371p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- STEVENSON, J.F. *Humus chemistry - Genesis, composition, reactions*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 496p., 1994.
- TATSI, A.A.; ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A.; SAMARAS, P.; Coagulation-flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*, v.53, p.737, 2003.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL S.A. *Integrated solid waste management - engineering principles and management issues*. McGraw-Hill International Editions. ISBN 0-07-063237-5, 978p., 1993.
- TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J.P.; JAOUEN, P.; QUÉMÉNÉOUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physic-chemical-nanofiltration process. *Environmental Technology*, v.20, p.587-596, 2001.
- VASCONCELOS, C.L. et al. Rheology of concentrated polyelectrolyte-alumina systems. *Colloid and Polymer Science*, v.282, p.596-601, 2004.
- VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.1, 243p., 1995.
- WARITH, M; SHARMA, R. Technical review of methods to enhance biological degradation in sanitary landfills. *Water Quality Research Journal of Canada*, v.33, n.3, p.417-37, 1998.
- ZOUBOULIS, A.I.; CHAI, X.L.; KATSOYIANNIS, I.A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*. v.70, p.35-41, 2004.

Capítulo 2

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO EMPREGANDO O REAGENTE DE
FENTON NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE
ATERRO SANITÁRIO

1 INTRODUÇÃO

O lixiviado de aterro sanitário estabilizado é caracterizado pela alta concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos. Este efluente, quando descartado sem tratamento prévio, causa grandes problemas ambientais como: a toxicidade para a biota existente no solo e comunidades aquáticas atingidas; a diminuição do oxigênio dissolvido e a eutrofização nos corpos d'águas receptores. Embora atualmente os processos mais usuais para o tratamento de lixiviados sejam os processos biológicos, estes têm se mostrado insuficientes para o atendimento aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação, principalmente no caso de lixiviados de aterro sanitário estabilizados.

Estudos de tratabilidade de lixiviado reportados na literatura, em escala demonstrativa, com o lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte, mostraram que o emprego de lagoas facultativas não obteve êxito, provavelmente em função da baixa concentração de oxigênio dissolvido e elevado valores de cor real característicos do efluente em questão, enquanto que lagoas aeradas apresentaram eficiência média de remoção de DQO solúvel aproximadamente de 20% e baixa remoção de nutrientes quando operada com tempo de detenção hidráulica de 7 dias, mostrando que tanto lagoas facultativas quanto lagoas aeradas são insuficientes para tratabilidade de lixiviados com recalcitrância (GOMES, 2009).

Uma alternativa para este tipo de lixiviado são os tratamentos baseados em processos químicos que são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária, podendo haver a combinação entre diferentes técnicas ou serem conjugados com processos biológicos (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos que envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), altamente reativos, que têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres ($\cdot\text{OH}$) formados atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de outras técnicas de tratamento físico-químico ou biológico (BULL e ZEFF, 1991).

No POA baseado no reagente de Fenton, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é empregado para geração de radicais hidroxilas, entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, para produzir a alta taxa de radicais requerida (BULL e ZEFF, 1991). A reação ocorre

em um reator simples, sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão. Outra vantagem do reagente de Fenton é sua maior facilidade operacional em relação a outras técnicas de POA, como os processos fundamentados em ozônio e radiação ultravioleta, que necessitam de gerador de O₃ e fonte de UV respectivamente (CHAMARRO *et al.*, 2001).

Uma consideração importante é que para o sucesso do tratamento baseado no POA é fundamental a otimização do processo através de seus fatores condicionantes. Isso se faz necessário em função das diferentes características de cada efluente a ser tratado. Uma das formas de otimizar os fatores condicionantes POA em função de uma determinada resposta é a técnica de delineamentos experimentais. Esta técnica consiste em projetar um bloco de experimentos de forma que seja capaz de fornecer exatamente um determinado tipo de informação específica. Na aplicação desta técnica deve-se desenvolver um estudo de otimização para os diferentes fatores (variáveis) que interferem no processo, com o objetivo de se obter o melhor resultado analítico possível (NETO *et al.*, 2003).

Entretanto, a aplicação do POA baseado no reagente de Fenton é limitada pela geração de lodo no processo. Ainda assim, é necessária uma etapa de neutralização/precipitação para a separação do lodo gerado, onde se exigem tempos elevados em função da baixa sedimentabilidade deste lodo, incrementando significativamente o tempo do tratamento.

Este lodo possui elevada concentração de ferro o que torna necessário o seu tratamento prévio antes de sua destinação final. Outro fato importante é que o ferro presente no lodo é passível de regeneração podendo ser reaplicado no processo. A regeneração do ferro pode ser feita através de processos eletroquímicos diretamente no reator, ou pela separação de uma fração do lodo, elevação do pH, re-acidificação e recirculação desta fração para o reator (KIM *et al.*, 1997).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário estabilizado através de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar as condições operacionais do POA visando maior eficiência de remoção de matéria orgânica e menor geração de lodo;
- Efetuar a caracterização coletiva específica e não específica do sobrenadante e lodo resultante do processo;
- Avaliar a cinética de reação no POA;
- Quantificar a capacidade adsortiva do lodo presente no líquido reacional;
- Analisar a sedimentabilidade do lodo gerado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão conceitua as técnicas físico-químicas de tratamento de efluente por processo oxidativo avançado detalhando o reagente de Fenton, e o método de otimização deste processo por delineamento experimental. Também aborda os princípios básicos do estudo cinético de reação/adsorção. O intuito desta revisão foi abranger os principais aspectos envolvidos nesta técnica de tratamento de forma a subsidiar as metodologias aplicadas nesta parte da pesquisa.

3.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) surgiram como uma nova tendência para o tratamento de efluentes visando à degradação de compostos recalcitrantes, de difícil remoção por processos biológicos. Alguns processos são conhecidos há mais de um século, porém somente na década de 90 foram realizados estudos mais específicos para o tratamento de resíduos.

Os tratamentos de efluentes baseados em POA consistem na geração de intermediários fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que destrói inúmeros compostos orgânicos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante. Além disso, os radicais hidroxila podem modificar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes tornando-os compostos mais simples, de menor massa molar, menos tóxicos aos microrganismos e, conseqüentemente, com maior biodegradabilidade (GOGATE, 2004; PANDIT, 2004). São processos eficientes, além de serem considerados tecnologias promissoras, pois utilizam reagentes que quando decompostos apresentam-se como elementos comuns na natureza (DEZOTTI, 2003).

O radical hidroxila pode reagir com a matéria orgânica através de três mecanismos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar (CHAMARRO *et al.*, 2001; SOTTORIVA, 2006). A Figura 2.3.1 ilustra estes mecanismos.

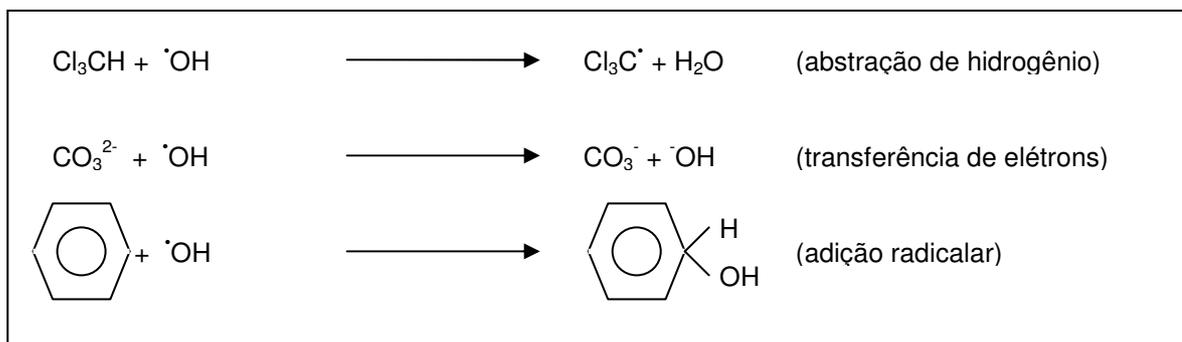


Figura 2.3.1 - Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.

Fonte: Sottoriva (2006); Chamarro *et al.* (2001)

Existem várias formas de produzir o radical hidroxila, sendo os mais extensivamente estudados: fotocatalise heterogênea, processos baseados no reagente de Fenton, sistemas do tipo UV/H₂O₂, processos fotoeletroquímicos e processos baseados nas reações com ozônio. A elevada reatividade deste radical o torna muito instável impedindo assim a sua estocagem, o que obriga a utilização de sistemas de geração contínua *in situ*.

O peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo (NEYENS e BAEYENS, 2003). Sua principal característica é a de ser um oxidante enérgico e não-contaminante, e é empregado para geração de radicais hidroxila. Entretanto é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir a alta taxa de radicais requerida (BULL e ZEFF, 1991). A Tabela 2.3.1 compara o potencial de redução do peróxido de hidrogênio com o de outros agentes oxidantes.

Tabela 2.3.1 - Potencial de redução de alguns agentes oxidantes em água.

Espécie	E ⁰ (V, 25°C) (Eletrodo Normal de Hidrogênio)
Flúor (F ₂)	+2,87
Radical Hidroxila (HO [•])	+2,80
Oxigênio Atômico (O(¹ D))	+2,42
Ozônio (O ₃)	+2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	+1,78
Radical Hidroperoxila (HO ₂ [•])	+1,70
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	+1,49
Ácido Hipobromoso (HBrO)	+1,59
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	+1,57
Ácido Hipocloroso (HClO)	+1,49
Ácido Hipoiódoso (HIO)	+1,45
Cloro (Cl ₂)	+1,36
Oxigênio (O ₂)	+1,23
Bromo (Br ₂)	+1,09
Iodo (I ₂)	+0,54

Fonte: Adaptado de IUPAC (2009); Siegrist *et al.* (2001)

Didaticamente, podemos dividir os POA fundamentados no peróxido de hidrogênio como agente oxidante em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, sem a presença de semicondutores sólidos, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, na presença de semicondutores sólidos. A Tabela 2.3.2 apresenta os tipos mais usuais de POA relacionados a esse oxidante.

Tabela 2.3.2 - Tipos de POA relacionados com o peróxido de hidrogênio como precursor de radicais hidroxila.

Sistemas	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneos	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ Fe(II)/H ₂ O ₂
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Fe(II)/H ₂ O ₂ /UV	
Heterogêneos	semicondutor sólido/H ₂ O ₂ /UV	semicondutor sólido/H ₂ O ₂

Alguns dos principais aspectos positivos e negativos do uso dos POA fundamentados no peróxido de hidrogênio como agente oxidante no tratamento de efluentes estão apresentados na Tabela 2.3.3.

Tabela 2.3.3 - Principais aspectos positivos e negativos na utilização de POA para o tratamento de efluente.

Aspectos positivos	Aspectos negativos
Não somente transferem de fase os poluentes, mas sim transformam quimicamente os compostos;	Podem formar subprodutos de reação indesejáveis;
Possuem potencial para transformar compostos refratários em constituintes biodegradáveis;	Possibilitam a geração de lodo;
Proporcionam a mineralização completa de alguns contaminantes;	Necessitam, em alguns casos, de um grande tempo de reação;
Consomem menos energia quando comparado com outras técnicas de tratamento físico-químicas.	Podem envolver alto grau de complexidade operacional.

Fonte: Adaptado de Jardim e Canela (2004)

A utilização dos processos oxidativos avançados no tratamento de líquidos percolados de aterros sanitários (lixiviado) não é somente eficiente como também potencialmente viável economicamente, principalmente nos processos baseados no reagente de Fenton, onde os

equipamentos e reagentes necessários não requerem altos investimentos. Estes processos apresentam completa descolorização e mineralização parcial ou total dos compostos orgânicos presentes no lixiviado em um curto tempo de reação. Castilhos Jr. *et al.* (2006) obteve remoção média de cor e DQO em lixiviados na ordem de 85 e 61% respectivamente, para uma relação H_2O_2/Fe^{2+} 10:1, pH 5 e tempo de reação de 30 minutos.

3.2 Peróxido de hidrogênio

O entendimento das propriedades do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é de grande importância para a manipulação segura deste reagente (KLAIS, 1993 *apud* MATTOS, *et al.* 2003; SCHUMB, *et al.* 1955). Dependendo da concentração das soluções o peróxido de hidrogênio pode ser classificado em função das classes de risco. Na Tabela 2.3.4 são apresentadas as classes de risco e possíveis aplicações deste composto químico.

Tabela 2.3.4 - Classe de Riscos para o peróxido de hidrogênio.

Concentração (m/V)	Riscos	Aplicações
Solução < 8%	Irritação nos olhos.	Creme dental a 0,5%; detergentes para lentes de contato a 0,2%; detergente para branqueamento a 5%; loção para tratamento de cabelos a 7,5%.
Entre 8% e 27,5%	Dependendo das condições de armazenamento e manipulação apresenta risco de queima e explosão (Classe 1).	Empregadas para fins industriais.
Entre 27,5% e 52%	Queimaduras na pele e tecido se forem colocadas em contato. Causa moderado incremento na taxa de queima de combustíveis (Classe 2).	Empregadas para fins industriais.
Entre 52 e 91%	Podem levar a morte, São altamente corrosivas. Reação explosiva sob tratamentos a altas temperaturas (Classe 3).	Soluções empregadas em processos químicos especiais.
Solução > 91%	Reação explosiva. Podem causar ignição espontânea de combustíveis. Altamente reativas.	Empregadas como propulsores de foguetes.

Fonte: Mattos *et al.* (2003)

O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado durante muitos anos no tratamento de efluentes industriais e de águas de abastecimento, visando principalmente a remoção de compostos orgânicos (US PEROXIDE, 2009). O H_2O_2 é considerado um oxidante versátil, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio, podendo ser convertido em radicais hidroxila através da catálise, na presença ou ausência de irradiação.

Este oxidante apresenta-se como solução clara, incolor e pode ser misturado com água em qualquer proporção. Em concentrações elevadas, tem odor ligeiramente pungente ou ácido. Possui uma massa molar de 34,02 g/mol e pode atuar como agente oxidante ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; +1,77 V) ou como agente redutor ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$; -0,15 V) em diferentes situações (MATTOS *et al.*, 2003). A sua reação de decomposição (Reação 2.1) resulta em elementos comuns e não agressivos ao meio ambiente, o que torna vantajosas as técnicas de tratamento de efluentes baseadas neste reagente.



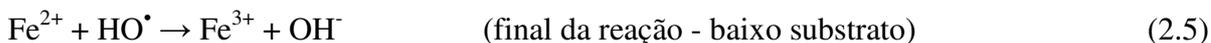
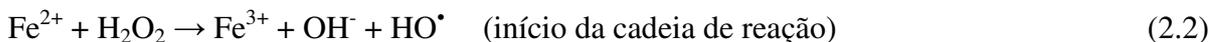
No entanto, a oxidação através do H_2O_2 , somente, não é eficiente para altas concentrações de certos contaminantes refratários, devido às baixas taxas de reação com H_2O_2 . Sais de metais de transição (*e.g.* sais de ferro), ozônio e luz UV podem ativar o H_2O_2 formando radicais hidroxila que possuem alto poder oxidante. O processo de oxidação que envolve a ativação do H_2O_2 pelos sais de ferro, refere-se ao reagente de Fenton (NEYENS e BAEYENS, 2003).

3.3 Reagente de Fenton (Fenton Homogêneo - Fe(II)/H₂O₂)

Em 1894, H. J. H. Fenton observou que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferrosos, que foi denominada como reagente de Fenton. Entretanto, a aplicação desse processo oxidativo para destruição de compostos orgânicos só foi aplicada a partir do final da década de 1960 (BIDGA, 1995).

Apesar de não existir ainda um consenso geral, em parte condicionado pela complexidade do mecanismo de reação envolvendo o peróxido de hidrogênio, parece ser geralmente aceito que um passo limitante deste processo é a formação dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Sendo assim, o mecanismo de reação pode mudar de acordo com as condições do meio de reação e do tipo de catalisador utilizado (KANG e HWANG, 2000). O término da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato (composto orgânico), enquanto a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura. A quantidade de ferro necessária é baixa, e a reação é altamente exotérmica (BIDGA, 1995). As Reações 2.2, 2.3,

2.4 e 2.5 mostram de forma simplificada o mecanismo de reação da decomposição catalítica do H₂O₂ por sais de ferro, em meio ácido.



Onde Fe²⁺ e Fe³⁺ representam as espécies hidratadas, Fe(H₂O)₆²⁺ e Fe(H₂O)₆³⁺, respectivamente. A Reação 2.2 é conhecida como a reação de Fenton, embora muitas outras reações ocorram no sistema. Outras reações secundárias que ocorrem em misturas de ferro e peróxido de hidrogênio em meio aquoso são representadas conforme as Reações 2.6 a 2.9.



A Reação 2.6 constitui o início de um processo conhecido como Fenton Modificado (*Fenton-like*) e contribui indiretamente para o aporte de radicais hidropoxila no sistema. As Reações 2.7 e 2.8 indicam a regeneração do Fe²⁺ no ciclo catalítico, o que dá sustentabilidade ao processo. Enquanto houver peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre Fe²⁺ e Fe³⁺, a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro. A Reação 2.9 representa o sequestro de radicais hidroxila por parte do peróxido de hidrogênio, geralmente quando este se apresenta em concentrações excessivas, o que causa efeito inibitório na degradação dos poluentes. Vale ressaltar também que outro efeito causado pelo excesso de H₂O₂ no meio reacional é o favorecimento das reações de auto-decomposição deste reagente.

A taxa de formação do radical hidroxila pode ser expressa pela Equação 2.10:

$$r = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2.10)$$

No entanto, a concentração de Fe^{2+} é resultante de todos os processos envolvendo a presença do ferro assim como de outras reações que podem controlar a concentração dos radicais livres no sistema. Além disso, a constante cinética k_1 é dependente da química de coordenação do ferro, assim, a presença de ligantes orgânicos ou inorgânicos no meio em que ocorre a reação pode afetar enormemente o seu desenvolvimento, sendo que não somente a taxa da reação é afetada, mas também o tempo de vida dos radicais livres, resultando em alterações na concentração de Fe^{2+} e, novamente, na taxa de formação dos radicais hidroxila. Outro fator que pode interferir na taxa de formação dos radicais hidroxila é a competição pelo peróxido de hidrogênio devida à presença de espécies adicionais (AMORIM, 2007).

Os estudos realizados em relação à cinética da reação de Fenton estão condicionados quer pelo tipo de substrato orgânico presente no efluente, quer pelas condições em que se realiza a oxidação. Entretanto, vários estudos indicam que a reação global é de primeira ordem em relação à concentração de substrato orgânico (GUEDES, 1998 *apud* CASTRO, *et al.* 2001; DE HEREDIA, *et al.* 2001; LAAT, 1999; SHENG, *et al.* 1997;).

3.3.1 Fatores condicionantes da reação Fenton

A eficiência da oxidação no processo Fenton é fortemente afetada pelas condições sob as quais a reação se desenvolve, sendo muito importante uma otimização destas condições para o efluente a ser tratado. Dentre os principais fatores que podem afetar o processo destacam-se a concentração de reagentes, sendo importante a relação entre a dosagem de oxidante e catalisador, tipo de catalisador, o pH do meio, o tempo de reação e a temperatura.

3.3.1.1 Concentração de reagentes

A oxidação da matéria orgânica por radicais hidroxila não é seletiva, sendo importante avaliar o perfil da reação para cada contaminante em laboratório. Uma típica aplicação das seguintes séries ocorrerá:

Substrato \rightarrow oxidação intermediária “A” \rightarrow “B” \rightarrow “C” \rightarrow “D” \rightarrow “E” \rightarrow CO_2

Cada transformação desta série tem sua própria taxa de reação, podendo ocorrer a formação de intermediários resistentes a oxidações posteriores ou mesmo indesejáveis, necessitando de dosagens mais elevadas de peróxido de hidrogênio para completar a oxidação. O aumento da concentração de H_2O_2 leva a maiores eficiências de remoção, contudo as diferenças nas eficiências de remoção de compostos orgânicos para doses muito elevadas são pequenas,

indicando que não compensa utilizar altas concentrações de oxidante (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006; PÉREZ et al., 2002).

A dosagem ótima de ferro depende do tipo de efluente a ser tratado e deve ser determinada empiricamente. Estudos indicam que a concentração de Fe^{2+} tem um grande efeito no tempo de reação, afetando os custos do processo (KANG e HWANG, 2000). É desejável que a dosagem de ferro não seja muito elevada para evitar a formação de lodo (KIM *et al.*, 1997) e a necessidade de uma etapa adicional no processo para a remoção dos íons ferrosos. A regeneração do ferro após a reação pode ser feita através de processos eletroquímicos diretamente no reator, ou pela separação, elevação do pH, re-acidificação e recirculação do lodo.

Pérez *et al.* (2002) conduziram uma avaliação sobre a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e verificaram que para altas relações $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (20:1 e 10:1) foi necessário um tempo maior para alcançar uma dada remoção. Para relações $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ mais baixas (5:1 e 5:2), a mesma degradação ocorreu em menor tempo.

3.3.1.2 Tipo de ferro (ferroso ou férrico)

Para a maioria das aplicações, não é problema qual sal de ferro deverá ser usado (Fe^{2+} e Fe^{3+}) para catalisar a reação, o ciclo catalítico começa rapidamente se o H_2O_2 e o material orgânico estiverem em abundância. Entretanto, se as doses de reagente de Fenton que estão sendo usadas forem menor que 10 a 25 mg/L de solução de H_2O_2 , algumas pesquisas sugerem preferência pelo íon ferroso (SCHEUNEMANN, 2005).

3.3.1.3 pH

O pH de reação é muito importante em virtude de vários fatores como, por exemplo, a estabilidade dos reagentes empregados. Tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido (KUO, 1992). É praticamente consensual quanto ao valor de pH adotado que este não depende do tipo de efluente a ser tratado.

A Reação 2.11 proposta por Waling (1975) *apud* Dantas (2005) representa a simplificação da química global do reagente de Fenton e demonstra que a presença de H^+ é necessária na decomposição do peróxido de hidrogênio para produzir a máxima quantidade de radicais hidroxila.



Bidga (1995) cita que o pH ideal para reação situa-se entre 3 e 4. O abaixamento da eficiência da reação para valores de pH superior a 5 deve-se à transição dos íons Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Estas espécies decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação dos radicais hidroxila. Além desse efeito, a precipitação do ferro na forma de hidróxido diminui a quantidade de catalisador disponível para a produção destes radicais.

3.3.1.4 Tempo de reação

O tempo de reação dependerá de outras variáveis como temperatura e dosagem de reagentes, e também da natureza do efluente. O término da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato (composto orgânico), e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura (KANG e HWANG, 2000; BIDGA, 1995). O tempo típico de reação é de 30 a 60 minutos, sendo que para poluentes mais complexos ou mais concentrados, a reação pode durar horas. Nestes casos, executar a reação (adição de reagentes) gradativamente pode ser mais efetivo e seguro do que aumentar a carga inicial dos mesmos.

3.3.1.5 Temperatura

Lee e Yoon (2004) citam que, apesar de se tratar de uma reação exotérmica, a elevação da temperatura aumenta a formação de radicais hidroxila em reações empregando H_2O_2 e sais de ferro e, conseqüentemente, elevam a taxa de reação. O aumento da taxa de reação com a elevação da temperatura leva a uma diminuição do tempo requerido para a remoção de matéria orgânica e cor (PÉREZ *et al.*, 2002; KUO, 1992). O aumento da temperatura acima de determinados valores (40 - 50°C) prejudica a eficiência de reação em função da rápida decomposição do peróxido de hidrogênio, existindo um valor ideal de temperatura para a oxidação. A maioria das aplicações do reagente de Fenton ocorre a temperaturas entre 20 e 40°C. O controle da temperatura é importante não só por razões econômicas, mas também, por motivos de segurança.

3.3.2 **Otimização - Técnicas de delineamentos experimentais**

Uma das formas de otimizar os fatores condicionantes do processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em função de uma determinada resposta é a técnica de delineamentos experimentais. Esta técnica consiste em projetar um bloco de experimentos de forma que seja capaz de fornecer exatamente um determinado tipo de informação específica. Na aplicação

desta técnica deve-se desenvolver um estudo de otimização para os diferentes fatores (variáveis) que interferem no processo, com o objetivo de se obter o melhor resultado analítico possível. Essa otimização pode ser realizada de duas formas distintas (NETO *et al.*, 2003):

- Univariada, onde o comportamento de cada fator que afeta o processo é estudado individualmente, não sendo consideradas as possíveis interações entre os mesmos;
- Multivariada, onde os fatores envolvidos no processo são estudados e otimizados simultaneamente, investigando-se também as interações entre eles.

Na otimização univariada, fixam-se todos os fatores que estão sendo pesquisados em certo nível, menos um deles. Este último é então variado até que se encontre a melhor resposta, passando então esta condição a ser fixada e um novo fator sofre variação, sendo cada variável otimizada separadamente. O processo se repete até que todos os fatores tenham sido adequados para fornecer a melhor resposta. A otimização univariada oferece como principal vantagem a fácil interpretação de dados obtidos. No entanto, possui a desvantagem de ser antieconômica, com um número excessivo de ensaios e com grandes gastos de materiais. Além disso, só é válida nos casos em que as interações entre os fatores não são significativas para o processo.

A otimização multivariada tem como etapa inicial a seleção dos fatores estatisticamente mais significativos para o processo e, na segunda etapa, a determinação das condições ótimas de operação. A primeira etapa é normalmente executada através de delineamentos experimentais fatoriais, fracionários ou completos, nos quais os fatores sofrem variações em apenas dois níveis. Tais planejamentos produzem, com um número bem reduzido de experimentos, uma idéia inicial do sistema a otimizar. No passo seguinte, procura-se pela região do domínio onde o sinal analítico é máximo e, para isto, os fatores mais significativos são variados em mais de dois níveis. Assim, uma superfície de resposta é gerada, apontando possíveis regiões de máximo. As principais vantagens da otimização multivariada são o menor número de experimentos envolvidos, maior rapidez, economia e eficiência e, ainda, a condução de modo efetivo da otimização simultânea de mais de um fator. Este método apresenta como desvantagem a maior complexidade de interpretação dos resultados (FERREIRA *et al.*, 2004).

Os delineamentos experimentais podem ser de primeira ordem, que apresentam modelos lineares, ou de segunda ordem, que apresentam modelos quadráticos. Os delineamentos de

segunda ordem são mais completos, pois também determinam a função estabelecida entre a resposta analítica e as variáveis independentes significativas do processo, possibilitando obter uma otimização dos resultados (FERREIRA *et al.*, 2002).

A Metodologia de Superfície de Resposta (SRM, do inglês *Surface Response Methodology*) é uma técnica de otimização baseada em delineamentos fatoriais e abrange um conjunto de procedimentos estatísticos usados na modelagem matemática de respostas (NETO *et al.*, 2003). Essa técnica utiliza também delineamentos fatoriais ampliados, de segunda ordem, onde se destacam os modelos Composto Central Rotacional, Box-Behnken e Doehlert.

O modelo Composto Central Rotacional baseia-se em um delineamento fatorial de dois níveis, um delineamento em estrela e no mínimo um ponto central, enquanto o Box-Behnken baseia-se em um delineamento fatorial incompleto de três níveis (NECHAR *et al.*, 1995; FERREIRA *et al.*, 2004). O modelo Doehlert possui uma distribuição uniforme de todos os seus pontos no espaço experimental formando uma figura rômbrica (NECHAR *et al.*, 1995). A Tabela 2.3.5 apresenta uma comparação entre as características de diferentes delineamentos utilizados em otimização multivariada.

Tabela 2.3.5 - Características de diferentes delineamentos empregados em otimização multivariada (CCR = Composto Central Rotacional, BB = Box-Behnken e DH = Doehlert).

Número de Fatores (k)	Número de coeficientes da equação quadrática (p)	Número de experimentos (M)			Eficiência ($\varphi = p/M$)		
		CCR	BB	DH	CCR	BB	DH
2	6	9	-	7	0,67	-	0,86
3	10	15	13	13	0,67	0,77	0,77
4	15	25	25	21	0,60	0,60	0,71
5	21	43	41	31	0,49	0,61	0,68
6	28	77	61	43	0,36	0,46	0,65
7	36	143	85	57	0,25	0,42	0,63
8	45	273	113	73	0,16	0,40	0,62

3.3.2.1 Delineamento em esquemas fatoriais

O delineamento fatorial, também denominado planejamento fatorial, é um planejamento de primeira ordem muito utilizado. Tendo em vista sua simplicidade e baixo custo é aplicado para investigar as influências de todas as variáveis experimentais e os efeitos de interação entre elas sobre a resposta analítica (variável dependente). O modelo gerado é linear e, portanto, não fornece os valores críticos (ótimos) que produzem as melhores respostas para as variáveis dependentes, servindo apenas para estudos preliminares do processo.

Os planejamentos fatoriais podem ser completos ou fracionários. O planejamento fatorial completo pode ser representado por 2^k , onde k representa o número de fatores ou variáveis do processo e 2, o número de níveis (CALADO e MONTGOMERY, 2003). Obviamente, na medida em que se aumenta o número de fatores (k), cresce também o número de ensaios necessários para executar o planejamento. Pode-se ainda, reduzir o número requerido de corridas para um experimento de um planejamento fatorial completo em frações menores, que fornecerão quase tantas informações úteis quanto antes, porém com uma maior economia. Em geral, um planejamento 2^k pode ser corrido em uma fração $1/2^p$, chamado de planejamento fatorial fracionário e representado por 2^{k-p} . O planejamento fatorial fracionário despreza as interações de ordens superiores e considera apenas os efeitos principais e as interações de ordem menor, normalmente de segunda ordem.

Nesta etapa inicial, devem ser definidos os critérios e objetivos do trabalho, de modo a facilitar a escolha da variável de resposta e dos fatores a serem investigados, nos níveis mínimo e máximo do domínio experimental (CALADO e MONTGOMERY, 2003). Como resultado ajustado da execução deste planejamento, teremos um modelo linear e a função que relaciona a resposta obtida, os fatores em estudo e suas interações podem apresentar-se na forma geral conforme a Equação 2.12.

$$Y(X) = \beta_0 + \sum_j \beta_j X_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + r \quad (2.12)$$

Onde, β_0 é o termo independente; β_j são os coeficientes dos termos lineares; β_{ij} são os coeficientes de interação e r é o resíduo.

Deve-se realizar replicatas dos ensaios para que seja possível a determinação dos erros experimentais, quando possível. Os ensaios devem ser conduzidos de forma completamente aleatória (CALADO e MONTGOMERY, 2003). A representação -1 e +1 indica os valores codificados dos fatores, no nível baixo (-1) e no nível alto (+1). A Equação 2.13 é utilizada para converter valores codificados em valores reais, e vice-versa.

$$C_i = \left| \frac{X_i - X_i^0}{CX_i} \right| \times c_{máx} \quad (2.13)$$

Onde, C_i é o valor codificado; X_i é o valor real; X_i^0 é o valor central do planejamento; CX_i é o passo central do planejamento, que corresponde à metade da amplitude do domínio e $c_{máx}$ é o valor codificado máximo que a variável assume no planejamento.

A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento. As matrizes de planejamento são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial.

Para tornar possível a execução, ao menos aproximada, da inferência estatística, é usual que sejam feitos alguns ensaios no ponto central do espaço experimental (valor codificado = 0). Com isso, viabiliza-se o cálculo de resíduos e, conseqüentemente, do erro padrão e então, das estimativas por intervalo dos testes em análise, além de fornecer informações importantes sobre o comportamento das respostas entre os níveis inicialmente atribuídos aos fatores e evidenciar a qualidade da repetibilidade do processo (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Para se avaliar a importância de cada fator no processo se faz necessário o cálculo dos efeitos gerados. Existem efeitos principais, aqueles nos quais estão envolvidos um único fator e os efeitos das interações, que consideram a ação conjunta de mais de um fator na resposta obtida. A estimativa de qualquer efeito principal ou de interação em um planejamento 2^k é determinada pela divisão do contraste pela metade do número total de corridas do experimento (Equação 2.14). O contraste pode ser definido pela multiplicação das combinações dos tratamentos na primeira coluna

$$E = \frac{\sum_i \bar{y}_{i(+)} - \sum_i \bar{y}_{i(-)}}{n/2} \quad (2.14)$$

Onde, E representa o valor do efeito principal ou de interação de um determinado fator; n é o número de ensaios e $\bar{y}_{i(+)}$ e $\bar{y}_{i(-)}$ é a resposta média das observações do fator no nível mais e nível menos respectivamente.

Valores positivos para o efeito indicam que, com o aumento no valor do parâmetro dentro do domínio em estudo, provoca também aumento na resposta, enquanto que valores negativos sugerem que ao se aumentar o valor do fator, haverá perda de resposta. Através da análise dos

efeitos pode-se, portanto, estimar a significância estatística de um dado fator, ou da interação entre fatores sobre o processo.

A avaliação do modelo pode ser feita através de análise de variância (ANOVA), que estima a significância dos efeitos principais e das interações entre as variáveis. O método divide a variância total na variável de resposta em componentes significantes como base para o teste. A equação básica da análise de variância é dada pela Equação 2.15.

$$SQT = SQRL + SQR \quad (2.15)$$

$$\text{Onde, } SQT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2, \quad SQRL = \sum_{i=1}^n (\hat{y} - \bar{y})^2 \quad \text{e} \quad SQR = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 .$$

Em geral, a soma dos quadrados são variáveis aleatórias com distribuição de qui-quadrado e, exceto o quadrado médio dos resíduos, têm parâmetros de não centralidade diferentes de zero. O quociente entre dois qui-quadrados independentes, divididos por seus respectivos graus de liberdade, tem distribuição F de Snedecor com graus de liberdades das somas de quadrados envolvidas (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Assim, para se testar a hipótese de ausência de regressão linear, ou seja, a hipótese de que a reta é paralela ao eixo horizontal, consideramos o seguinte teste da hipótese:

$$H_0 : \beta_0 = 0 \quad \text{versus} \quad H_0 : \beta_0 \neq 0$$

O parâmetro de não centralidade associado ao QMRL é uma função de β_1 : $\delta_1 = f(a_1)$. Sendo assim, sob H_0 , isto é, se H_0 é verdadeira, $\delta_1 = 0$ e o quociente tem distribuição F central com 1 e $n - 2$ graus de liberdade:

$$\frac{SQRL/1}{SQR/n-2} = \frac{QMRL}{QMR} \cap F_{[1; n-2; \alpha]} \quad (2.16)$$

De modo análogo, fixando o priori o nível α de significância, o valor $F_{Tab} = F_{[1; n-2; \alpha]}$ define as regiões críticas do teste. Assim, se $F_{calc} = QMRL/QMR \geq F_{[1; n-2; \alpha]}$, rejeita-se H_0 e conclui-se sobre a existência da regressão linear. De modo análogo, se p-valor (probabilidade estatística) $\leq \alpha$, rejeita-se H_0 . É usual apresentar essa decomposição na forma do quadro representado pela Tabela 2.3.6.

Tabela 2.3.6 - Quadro da análise de variância – ANOVA.

Variações Consideradas no Modelo VCM	Graus de Liberdade GL	Soma de Quadrados SQ	Quadrados Médios QM	F Calculado F_{Calc}
Regressão Linear (RL)	1	$SQRL = \sum_{i=1}^n (\hat{y} - \bar{y})^2$	$QMRL = \sum_{i=1}^n (\hat{y} - \bar{y})^2 / 1$	QMRL / QMR
Resíduo (R)	$n - 2$	$SQR = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2$	$QMR = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 / (n - 2)$	-
Total Corrigido	$n - 1$	$SQT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	-	-

Uma medida da qualidade do ajuste do modelo, ou seja, da reta de regressão, é dado pelo coeficiente de determinação ou explicação (R^2), definido pela Equação 2.17.

$$R^2 = \frac{SQRL}{SQT} = \frac{\sum_i (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2}{\sum_i (y_{ij} - \bar{y})^2} \quad (2.17)$$

Os principais efeitos, bem como as interações das variáveis, podem ser também avaliados analisando o gráfico de Pareto, que se apresenta em barras horizontais, correspondentes aos valores absolutos dos efeitos estimados, sendo seccionado por uma linha vertical correspondente a um intervalo de confiança correspondente ao nível de significância. Efeitos que ultrapassam esta linha de referência devem ser considerados como significativos sobre a resposta analítica.

3.3.2.2 Delineamento composto central rotacional

O delineamento composto central rotacional (DCCR) é constituído dos pontos experimentais do delineamento em esquema fatorial fracionário (2^k) acrescido $2k$ “pontos estrela”. Estes últimos encontram-se localizados a uma distância $+\alpha$ e $-\alpha$ do ponto central do domínio escolhido. Além destes pontos são realizadas replicatas no ponto central, geralmente de 3 a 5 réplicas. Assim, o número total de ensaios à execução do planejamento é dado pela Equação 2.18.

$$N = 2^k + 2k + C_0 \quad (2.18)$$

Onde, k é o número de fatores investigados e C_0 é a quantidade de réplicas no ponto central.

Nesta etapa, o objetivo principal deste planejamento é encontrar as melhores condições de trabalho, isto é, maximizar ou minimizar a resposta de interesse. A técnica conveniente é a metodologia de superfícies de resposta que também se baseia na modelagem por mínimos quadrados. Uma vez encontrada a equação que descreve a influência das variáveis sobre a resposta que leva às melhores condições operacionais, deve-se avaliar a qualidade do ajuste do modelo proposto (NETO *et al.*, 2003).

A função $Y(X)$ que correlaciona a resposta obtida e os fatores de interesse é um polinômio de segunda ordem, e se apresenta na forma geral de acordo com a Equação 2.19.

$$Y(X) = \beta_0 + \sum_j \beta_j X_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_j \beta_{jj} X_j^2 + r \quad (2.19)$$

Onde, β_0 é o termo independente; β_j são os coeficientes dos termos lineares; β_{ij} são os coeficientes da interação; β_{jj} são os coeficientes dos termos quadráticos e r é o resíduo.

O DCCR é largamente utilizado na otimização de metodologias da química analítica (FERREIRA *et al.*, 2004). A distância α é denominada condição de rotabilidade e a inclusão destes pontos no planejamento gera condições de igualdade em todas as direções. Segundo Calado e Montgomery (2003), a rotabilidade (α) é uma propriedade esférica, isto é, ela é um critério do projeto, usado quando a região de interesse é uma esfera. No entanto, não é importante ter uma rotabilidade exata para se ter um bom planejamento. Na verdade, para uma região esférica de interesse, a melhor escolha de α , do ponto de vista de previsão de variância, pode ser calculada pela relação $\alpha = (k)^{1/2}$, onde k é o número de fatores em análise. Todos os pontos do delineamento fatorial e axial ficam sobre uma esfera de raio $(k)^{1/2}$. A Figura 2.3.2 ilustra os pontos considerados em um delineamento composto central rotacional.

Pontos fatoriais	Pontos axiais	Ponto central
Os pontos fatoriais do experimento são codificados como: -1 e +1	Os pontos axiais do experimento são: $(+\alpha, 0)$, $(-\alpha, 0)$, $(0, +\alpha)$, $(0, -\alpha)$	O ponto central do experimento está em $(0,0)$.

Figura 2.3.2 - Representação codificada dos ensaios experimentais no Planejamento Composto Central.

A linearidade ou falta de ajuste do modelo (*lack of fit*) pode ser testada pelo método das comparações múltiplas (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Neste método, o desvio de uma resposta qualquer em relação ao valor ajustado pelo modelo referente ao nível i do fator $(y_{ij} - \hat{y}_i)$, pode ser decomposto em duas parcelas: o desvio entre a média do fator no nível i e o valor ajustado pelo modelo no nível i $(\bar{y}_i - \hat{y}_i)$, mais o desvio entre uma resposta qualquer e a média das respostas referentes ao nível i do fator $(y_{ij} - \bar{y}_i)$, ou seja:

$$(y_{ij} - \hat{y}_i) = (\bar{y}_i - \hat{y}_i) + (y_{ij} - \bar{y}_i) \quad (2.20)$$

Elevando ao quadrado e efetuando a soma, obtemos:

$$\sum (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 + \sum (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad \rightarrow \quad \text{SQR} = \text{SQFA} + \text{SQEP} \quad (2.21)$$

Onde, SQR é a soma dos quadrados do resíduo; SQFA é a soma dos quadrados da falta de ajuste e SQEP é a soma dos quadrados do erro puro.

Então, o teste da falta de ajuste testa as hipóteses:

H_0 : A equação da reta é adequada para descrever os dados

Onde o p-valor da falta de ajuste seja suficientemente pequeno ($< 0,0001$), sendo o modelo linear suficiente para a explicação adequada da resposta.

versus

H_0 : A equação da reta não é adequada para descrever os dados

Onde o p-valor da falta de ajuste seja significativo ($> 0,0001$), sendo necessário um modelo de ordem superior para a explicação adequada da resposta.

A Tabela 2.3.7 resume a metodologia do teste da falta de ajuste do modelo após otimização em um delineamento composto central rotacional.

Tabela 2.3.7 - Teste da falta de ajuste e para a regressão linear.

Variações Consideradas no Modelo VCM	Graus de Liberdade GL	Soma de Quadrados SQ	Quadrados Médios QM	F Calculado F_{Calc}
Regressão Linear (RL)	1	$SQRL = \sum (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2$	$QMRL = \sum (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2 / 1$	$SQRL / SQRRL$ (2°)
Resíduo da Regressão Linear (RRL)	$n - 2$	$SQRRL = \sum (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$QMRRL = \sum (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 / (n - 2)$	-
Falta de Ajuste (FA)	$k - 2$	$SQFA = \sum (\bar{y}_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$QMFA = \sum (\bar{y}_{ij} - \hat{y}_i)^2 / (n - k)$	$SQFA / SQEP$ (1°)
Erro Puro (EP)	$n - k$	$SQEP = \sum (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$QMEP = \sum (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 / (k - 2)$	-
Total	$n - 1$	$SQT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	-	-

Uma vez executado o modelo, teremos dados experimentais suficientes para construir o modelo quadrático com sua correspondente superfície de resposta. Ao derivarmos esta função em relação a cada uma das variáveis independentes em estudo e, igualando-se a zero esta derivada, teremos os pontos críticos do projeto, ou seja, as condições que geram a melhor resposta analítica (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Para confirmar existência de pontos críticos e se esses valores correspondem a valores de máximo, de mínimo ou de sela, o critério de Lagrange pode ser empregado. Esse critério, para uma função quadrática de duas variáveis, consiste no cálculo do determinante de Hessian baseado na função resposta descrita a seguir:

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} \end{vmatrix}$$

Onde,

$$H(X_1, X_2) = (\partial^2 Y / \partial X_1^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2^2) - (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2)^2 \quad (2.22)$$

O ponto crítico, $(X_1, X_2) = (X_{01}, X_{02})$, é de máximo se $H(X_{01}, X_{02}) > 0$ e $(\partial^2 Y / \partial X_1^2) (X_{01}, X_{02}) < 0$, é de mínimo se $H(X_{01}, X_{02}) > 0$ e $(\partial^2 Y / \partial X_1^2) (X_{01}, X_{02}) > 0$. O ponto de sela existe se $H(X_{01}, X_{02}) < 0$.

O critério de Lagrange para uma função quadrática de três variáveis pode ser aplicado através do cálculo dos determinantes Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 baseado na função resposta conforme a seguir:

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} ; \Delta_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} \end{vmatrix} ; \Delta_3 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_3} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_3} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_3 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_3 X_2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_3^2} \end{vmatrix}$$

Onde:

$$\Delta_1(X_1) = (\partial^2 Y / \partial X_1^2) \quad (2.23)$$

$$\Delta_2(X_1, X_2) = (\partial^2 Y / \partial X_1^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2^2) - (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2)^2 \quad (2.24)$$

$$\Delta_3(X_1, X_2, X_3) = [(\partial^2 Y / \partial X_1^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_3^2)] + [(\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2 \partial X_3) \times (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_3)] + [(\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_3) \times (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2 \partial X_3)] - [(\partial^2 Y / \partial X_2^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_3)^2] - [(\partial^2 Y / \partial X_1^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2 \partial X_3)^2] - [(\partial^2 Y / \partial X_3^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2)^2] \quad (2.25)$$

O ponto crítico, $(X_1, X_2, X_3) = (X_{01}, X_{02}, X_{03})$, é de máximo se $\Delta_1(X_{01}) < 0$, $\Delta_2(X_{01}, X_{02}) > 0$ e $\Delta_3(X_{01}, X_{02}, X_{03}) < 0$, é de mínimo se $\Delta_1(X_{01}) > 0$, $\Delta_2(X_{01}, X_{02}) > 0$ e $\Delta_3(X_{01}, X_{02}, X_{03}) > 0$. Se $\Delta_2(X_{01}, X_{02}) = 0$ nenhuma informação pode ser inferida. O ponto de sela existirá se nenhuma das informações anteriores forem atendidas. A Figura 2.3.3 ilustra as condições de estacionaridade de uma função quadrática.

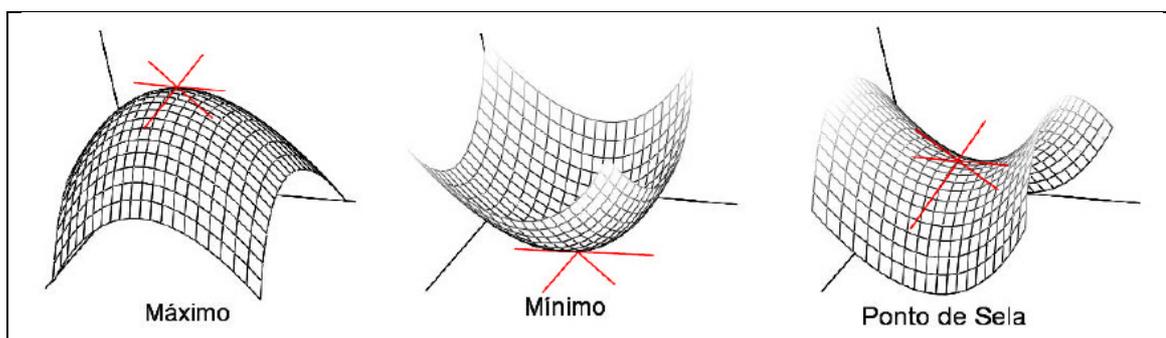


Figura 2.3.3 - Pontos de estacionaridade de uma função.

3.4 Modelos cinéticos de adsorção

Os modelos cinéticos de adsorção podem ser aplicados para investigar o potencial de adsorção durante o processo químico. Dentre os vários modelos cinéticos de adsorção existentes, os que

foram estudados neste trabalho são: cinética de pseudo-primeira ordem e cinética de pseudo-segunda ordem.

3.4.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação de pseudo-primeira ordem apresentada na Equação 2.26.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.26)$$

Onde k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo-primeira ordem ($L.h^{-1}$); t é o tempo de adsorção (h); q_e e q_t são as quantidades de adsorvato adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, dados em $mg.g^{-1}$.

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ tem-se a Equação 2.27.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.27)$$

Convertendo os logaritmos na base 10 para a base e , têm-se a Equação 2.28.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.28)$$

A Equação 2.27 foi a primeira equação proposta por Lagerdreen (HO e MCKAY, 1998), para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida.

Através da Equação 2.28, apresentada na forma linearizada, pode-se através do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_e e k_1 .

3.4.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 2.29 (AZIZIAN, 2004; HO e MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.29)$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 2.29, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 2.30.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.30)$$

A equação 2.29 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 2.31.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.31)$$

Onde k_2 e q_e podem ser obtidos do gráfico (t/q_t) versus t . Em que k_2 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}$); q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}).

A velocidade de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) pode ser calculada pela Equação 2.32.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.32)$$

Os modelos cinéticos apresentados anteriormente representam uma adsorção química dependente do tempo.

3.5 Estudo de equilíbrio - Isotermas de adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície onde ocorre transferência de massa no qual uma substância é transferida da fase líquida para a fase sólida onde permanece ligada. Este processo pode ser reversível ou irreversível e está relacionada com: a área disponível do adsorvente, a relação entre a massa do adsorvato e massa do adsorvente, o pH, a temperatura, as forças iônicas e a natureza química do adsorvente e do adsorvato.

A natureza exata deste mecanismo ainda não está completamente entendida. Os principais mecanismos de adsorção podem ter origem física (adsorção reversível) e química (adsorção irreversível). Na adsorção as moléculas fixam-se na superfície do adsorvente utilizando as forças de van der Waals podendo formar várias camadas, enquanto que na sorção há uma reação química entre as moléculas do adsorvente e adsorvato através das valências livres dessas moléculas.

Uma das vantagens na utilização do reagente de Fenton decorre da possibilidade de se ter além da oxidação dos compostos orgânicos, a adsorção de compostos remanescentes no lodo

gerado, o qual apresenta característica predominantemente inorgânica. Neste processo, os sólidos presentes no lodo podem atuar como adsorvente e os compostos remanescentes ao POA como adsorvato.

Desta forma, como ambos os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} são coagulantes, o reagente de Fenton pode ter a dupla função nos processos de tratamento, de oxidação e coagulação. Esta função do processo de Fenton no tratamento de efluente depende da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ aplicada. Quando a concentração de Fe^{+2} exceder a de H_2O_2 , o tratamento tende à coagulação química. Já com as concentrações contrárias, o tratamento assume o efeito de oxidação química (NEYENS e BABYENS, 2003 *apud* LANGE *et al.*, 2006).

O estudo de equilíbrio fornece informações fundamentais para se avaliar a afinidade e a capacidade de um adsorvente. Para a realização deste estudo, é feito o estudo das isotermas de adsorção. Isotermas de adsorção consistem em relações de equilíbrio entre a concentração (ou pressão) do adsorvato no fluido e no adsorvente a temperatura constante.

As isotermas são, sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção. Existe uma série de equações já consagradas na literatura que são aplicadas nos estudos de adsorção. A seguir, apresenta-se uma revisão de três isotermas utilizadas nesta pesquisa para ajuste dos dados experimentais: isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich, e isoterma de BET.

3.5.1 Modelo de Langmuir

Esta isoterma tem sido extensamente aplicada para descrever os dados experimentais de adsorção baseados na suposição que a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente com uma energia constante e não há transmigração do adsorvato no plano da superfície do adsorvente (MALIK, 2004).

Dessa forma, a isoterma de Langmuir considera que (REYNOLDS e RICHARDS, 1996):

1. Há uma área limitada disponível para adsorção;
2. O material soluto é adsorvido na superfície somente na forma de monocamada; e
3. A adsorção é reversível e a condição de equilíbrio é alcançada.

A Equação 2.33 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.33)$$

Onde:

- q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);
- q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente – determinado experimentalmente (mg/g);
- C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);
- K = constante experimental relacionada à energia de adsorção (1/mg).

As constantes K e q_m podem ser determinadas através linearização da Equação 2.33, onde o gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$ apresenta aspecto linear sendo a inclinação é igual ao valor de $(K \cdot q_m)^{-1}$ e o intercepto é o valor de q_m^{-1} .

3.5.2 Modelo de Freundlich

Esta isoterma empírica, razoavelmente satisfatória, pode ser usada para a sorção não ideal que envolve sistemas heterogêneos de energia superficial (MALIK, 2004).

A isoterma frequentemente irá representar o equilíbrio de adsorção sobre uma escala limitada em concentração do soluto (REYNOLDS e RICHARDS, 1996). A Equação 2.34 representa a isoterma de Freundlich.

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2.34)$$

Onde:

- q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);
- C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);
- K = constante experimental relacionada com a capacidade de adsorção;
- $1/n$ = constante experimental que representa a intensidade de adsorção.

Em geral, o valor de K aumenta quando a capacidade de adsorção dos adsorventes para um dado adsorvato aumenta. A magnitude do expoente $1/n$ representa uma indicação de condição favorável de adsorção. Valores de $1/n > 1$ indicam a condição de adsorção favorável (MALIK, 2004).

3.5.3 Modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller)

O modelo de BET permite entrar em mais detalhes no fenômeno de adsorção física, e é aplicada principalmente na determinação da área de superfície dos catalisadores. Foi proposta em 1938 e marcou o ponto chave da história da catálise, pois forneceu um meio, de alta

precisão e exatidão para a medida da área da superfície de catalisadores e sólidos porosos (CIOLA, 1981).

A teoria BET, como é designada, leva a uma equação com duas constantes e emprega as mesmas considerações iniciais feitas com a equação de Langmuir, mas assume, além disso, que o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas. Cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada, e assim por diante.

A Equação 2.35 é denominada BET:

$$\frac{C_e / C_{sat}}{q_e (1 - C_e / C_{sat})} = \frac{1}{C q_m} + \frac{(C - 1)}{C q_m} \cdot \frac{C_e}{C_{sat}} \quad (2.35)$$

Onde:

- q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);
- C = termo relacionado à diferença entre a entalpia de adsorção e ao calor de precipitação;
- C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);
- C_{sat} = concentração de saturação do soluto na fase líquida (mg/L);
- q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg/g);

A interseção do gráfico de $C_e/q_e(C_{sat} - C_e)$ versus (C_e/C_{sat}) corresponde ao recíproco de q_m , isto é, da massa de soluto necessária para cobrir uma monocamada. Este é, possivelmente, o mais simples método para se estimar o volume da monocamada e, portanto, a área superficial de um adsorvente.

4 METODOLOGIA

4.1 Otimização do POA

Na otimização das condições operacionais do processo oxidativo avançado foi empregado uma estratégia sequencial de planejamento, onde foram desenvolvidas quatro etapas sendo elas: noção do processo, seleção das variáveis, otimização e validação das condições otimizadas. A Tabela 2.4.1 enumera as etapas da estratégia sequencial de planejamento empregadas na otimização do POA bem como seus respectivos objetivos e situações propícias à sua aplicação.

Tabela 2.4.1 - Etapas da estratégia sequencial de planejamento empregada na otimização do POA.

Etapas	Objetivos	Situação
Noção do processo (Análise univariada)	Identificar preliminarmente faixas de valores para as variáveis envolvidas no processo	✓ Muitos fatores ✓ Pouco conhecimento do processo/longe das condições desejadas ou otimizadas
Seleção de variáveis (Análise multivariada - Fatorial fracionário)	Identificar as variáveis mais importantes	✓ Muitos fatores ✓ Pouco conhecimento do processo/
Otimização (Análise multivariada - DCCR completo com número de variáveis reduzidas)	Construir os modelos preditivos	✓ Poucos fatores ✓ Dentro da região ótima
Validação das condições otimizadas	Confirmar experimentalmente os resultados obtidos pela análise de superfície de respostas	✓ Condições otimizadas

A otimização das condições operacionais do processo oxidativo avançado teve ênfase no percentual de remoção de matéria orgânica em termos de DQO e geração de lodo aferido em g/L de ST. A escolha destas variáveis respostas foi em função do pós-tratamento por processo de separação por membranas, onde se desejou a maior remoção prévia de DQO e o menor potencial de incrustação do efluente.

A eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO e a geração de lodo aferido em g/L de ST após o POA é dada pelas Equações 2.36 e 2.37 respectivamente.

$$\% \text{ remoção de DQO} = 100 - \left(\frac{DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100 \right) \quad (2.36)$$

$$\text{Quantidade gerada de lodo} = ST_{\text{Lixiviado tratado}} - ST_{\text{Lixiviado bruto}} \quad (2.37)$$

De modo a ilustrar a sequência dos experimentos, a Figura 2.4.1 apresenta o fluxograma detalhado das atividades envolvidas na estratégia empregada para a realização dos ensaios envolvidos no estudo das condições operacionais ótimas do POA.

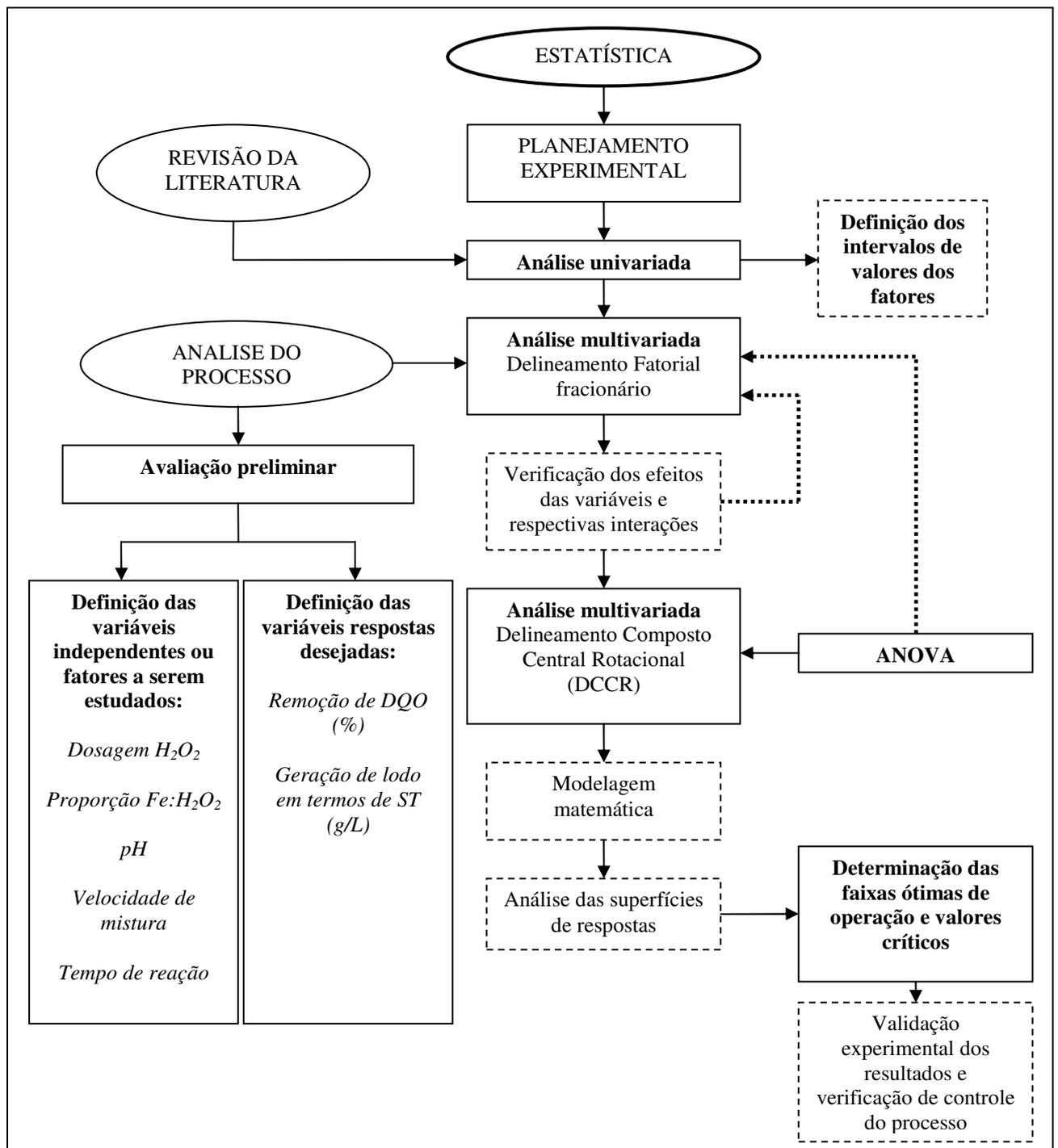


Figura 2.4.1 - Fluxograma das atividades de estratégia sequencial de planejamento.

Preliminarmente, uma análise univariada foi empregada com o intuito de definir, de forma abrangente, os intervalos dos valores de cada fator a ser avaliado nas etapas seguintes. Esta etapa consistiu, para cada fator, da fixação dos demais fatores avaliados em um certo nível, sendo que, o fator em estudo foi testado em um intervalo de valores próximos a valores ótimos citados na literatura relativos a efluentes industriais.

Posteriormente, a estratégia sequencial de planejamento prosseguiu em um delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} , onde se analisou os efeitos de cinco fatores envolvidos no POA (dosagem H_2O_2 , proporção Fe: H_2O_2 , pH, velocidade de mistura e tempo de reação) e suas interações. Após a realização desta etapa, foi decidido um delineamento composto central rotacional com as variáveis que apresentaram maior significância nas respostas escolhidas para o processo.

A etapa do delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} foi empregada objetivando reduzir significativamente o número de ensaios que seria necessário num planejamento completo. Esta técnica forneceu informações quanto à importância dos efeitos sobre as respostas e se a faixa escolhida de estudo é a mais adequada, e ainda, em que direção deveria se seguir no planejamento seguinte.

A estratégia sequencial de planejamento atingiu os mesmos objetivos de um delineamento fatorial completo, de uma forma mais viável, com a mesma segurança e garantia, o que o torna muito interessante do ponto de vista operacional. A Figura 2.4.2 apresenta a redução do número de ensaios na análise multivariada, de um bloco de planejamento completo de 2ª ordem para cinco variáveis e a estratégia sequencial de planejamento empregado na pesquisa.

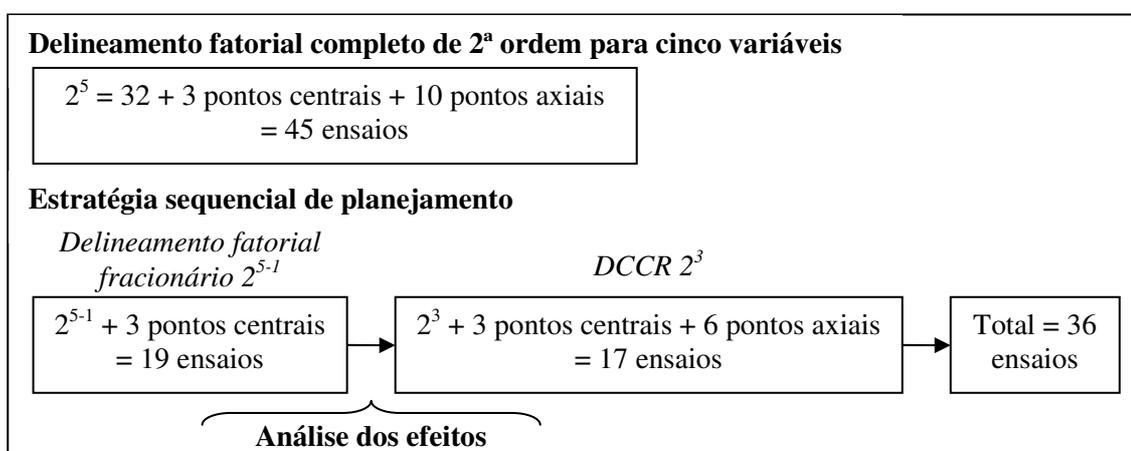


Figura 2.4.2 - Comparação do número de ensaios da análise multivariada entre o delineamento fatorial completo de 2ª ordem para cinco variáveis e a estratégia sequencial de planejamento empregado na pesquisa.

Os reagentes utilizados nos ensaios de POA foram solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em concentração de 30% (v/v) da marca VETEC e o reagente sólido sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) da marca SYNTH.

A etapa de oxidação consistiu, para cada ensaio, no ajuste do pH de reação com ácido sulfúrico (adição lenta) de 1 litro de lixiviado bruto empregado seguido pela adição de sulfato ferroso heptahidratado sólido e solução de peróxido de hidrogênio. Durante a reação o sistema foi mantido sob agitação. Alíquotas da amostra pré e pós-tratamento foram coletadas e analisadas quanto aos parâmetros DQO e ST. Os ensaios foram realizados em equipamento *Jar Test* de 6 provas (modelo FLOCCONTROL II/6, marca POLICONTROL), dotado de regulagem de velocidade de mistura até 150 rpm e reservatórios com capacidade máxima de 2 litros (Figura 2.4.3).



Figura 2.4.3 - Jar Test utilizado nos ensaios de POA.

4.1.1 **Análise univariada**

Na determinação dos intervalos de valores dos fatores do POA foram testadas as condições dos ensaios de POA reportados na literatura (US PEROXIDE, 2009) para efluentes industriais. Nesta etapa, a fim de se reduzir o número de ensaios e por se tratar de uma avaliação prévia, somente a resposta eficiência de remoção de DQO foi avaliada.

4.1.1.1 Determinação do tempo de reação

O tempo de reação foi avaliado retirando-se alíquotas durante a realização do ensaio de POA para amostragem nos tempos 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos de reação. Para cada alíquota foram realizados ensaios para a resposta avaliada sendo que, o pH e a temperatura do líquido reacional foram monitorados com o objetivo de se obter informações sobre o acontecimento da reação. Essa etapa foi realizada em três réplicas visando maior confiabilidade dos resultados.

4.1.1.2 Determinação do intervalo de valores para o pH

A faixa de pH foi determinada realizando-se ensaios de POA para valores deste fator em 3, 4, 5 e pH do lixiviado bruto (8,35). Alíquotas para amostragem foram retiradas nos tempos 5, 10, 15 e 30 para a realização dos ensaios para a resposta avaliada.

4.1.1.3 Determinação do intervalo de valores para a dosagem de reagentes

a) *Concentração de H₂O₂*

A faixa de concentração de solução de H₂O₂ foi determinada realizando-se ensaios de POA para valores deste fator correspondente a 25, 50, 100 e 150% da quantidade de H₂O₂ em relação à quantidade estequiométrica de O₂ necessária para a estabilização total da DQO segundo Kim *et al.* (1997). Alíquotas para amostragem foram retiradas nos tempos 5, 10, 15 e 30 para a realização dos ensaios para a resposta avaliada.

b) *Proporção de FeSO₄.7H₂O*

A faixa de proporção de Fe em termos de sulfato ferroso heptahidratado foi determinada realizando-se ensaios de POA para valores deste fator correspondente à proporção FeSO₄.7H₂O:H₂O₂ de 1:1, 1:5, 1:10 e 1:25. Alíquotas para amostragem foram retiradas nos tempos 5, 10, 15 e 30 para a realização dos ensaios para a resposta avaliada.

4.1.1.4 Determinação do intervalo de valores para a velocidade de mistura

A faixa de velocidade de mistura do líquido reacional foi determinada realizando-se ensaios de POA para valores deste fator em 50, 100, 150 e 250 rpm. Alíquotas para amostragem foram retiradas nos tempos 5, 10, 15 e 30 para a realização dos ensaios para a resposta avaliada.

4.1.1.5 Determinação do intervalo de valores para a temperatura do processo

A faixa de temperatura do líquido reacional foi determinada realizando-se ensaios de POA para valores deste fator em 25, 35, 45 e 55°C. O aquecimento do reator foi através de aquecedores elétricos. Alíquotas para amostragem foram retiradas nos tempos 5, 10, 15 e 30 para a realização dos ensaios para a resposta avaliada.

4.1.2 **Análise multivariada**

Na determinação do modelo experimental, no tratamento estatístico dos dados e na confecção dos gráficos das análises multivariadas foi utilizado o MINITAB[®] *Release 15 Statistical Software* da Minitab Inc.

4.1.2.1 Determinação dos fatores significativos do processo

Nesta etapa foram avaliados os principais fatores pesquisados na literatura que afetam o processo. Os intervalos de variação de cada fator foram de acordo com a análise univariada.

Esta etapa consistiu de 19 ensaios com 3 réplicas empregando a técnica de delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} como ferramenta de análise. Os fatores avaliados foram: concentração de peróxido de hidrogênio em relação à quantidade estequiométrica de oxigênio para a estabilização total da DQO (H_2O_2), proporção sulfato ferroso heptahidratado:peróxido de hidrogênio ($Fe:H_2O_2$), pH, velocidade de mistura (V_m) e tempo de reação (t). Na Tabela 2.4.2 são apresentados os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1), e ponto central das condições operacionais dos fatores avaliados. As configurações adotadas em cada ensaio estão resumidas na Tabela 2.4.3.

Tabela 2.4.2 - Níveis de variação dos fatores do delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} para os ensaios de POA.

Condição	H_2O_2		$Fe:H_2O_2$		pH	V_m (rpm)	t (min)
	Fator*	Valor (g/L)	Proporção**	Valor (g/L)			
+1	1,5	33	1:1	6,6	5	150	60
0	1,0	22	1:5	1,3	4	100	30
-1	0,5	11	1:10	0,7	3	50	15

* Fator de multiplicação x 2,125 g de H_2O_2 para cada g de DQO do lixiviado bruto;

** Proporção $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:Concentração de solução de H_2O_2 30% (v/v) em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO.

(DQOlixiviado bruto = 3.141 mg/L)

Tabela 2.4.3 - Condição dos fatores do delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} empregado nos ensaios de POA.

Ensaio	Fatores Codificados				
	H ₂ O ₂	Fe:H ₂ O ₂	pH	V _m	t
1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	+1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	-1	+1	-1
13	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0

Esta etapa permitiu a determinação da significância e a magnitude dos efeitos principais de cada fator e suas respectivas interações. O resultado final desta etapa foi a seleção, com base nos critérios estatísticos, dos fatores de maior importância (fatores principais) e fatores auxiliares do processo a serem trabalhados nas etapas seguintes de otimização.

4.1.2.2 Condições operacionais críticas dos fatores significativos do processo

a) *Otimização dos fatores auxiliares do processo*

Os fatores considerados auxiliares do processo, ou seja, aqueles que apresentaram significância abaixo ou muito próximo do nível testado ($\alpha = 0,05$), foram otimizados quanto às respostas analíticas desejadas.

Esta etapa consistiu de 13 ensaios com 3 réplicas empregando a técnica de delineamento composto central rotacional 22 como ferramenta de análise. Os fatores avaliados foram: velocidade de mistura (V_m) e tempo de reação (t). Na Tabela 2.4.4 são apresentados os níveis fatoriais mínimo (-1), máximo (+1), níveis axiais mínimo (-1,414) e máximo (+1,414) e ponto central das condições operacionais dos fatores avaliados. As configurações adotadas em cada ensaio estão resumidas na Tabela 2.4.5.

Tabela 2.4.4 - Níveis de variação dos fatores do delineamento composto central rotacional 2^2 para os ensaios de POA na determinação dos valores críticos (mínimos) de geração de lodo.

Condição	V_m (rpm)	t (min)
+1,414	150	60
+1	135	53,5
0	100	37,5
-1	65	21,5
-1,414	50	15

Tabela 2.4.5 - Condição dos fatores do delineamento composto central rotacional 2^2 empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos (mínimos) de geração de lodo.

Ensaio	Fatores	
	V_m (rpm)	t (min)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,414	0
6	+1,414	0
7	0	-1,414
8	0	+1,414
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Esta etapa permitiu a determinação dos limites e valores críticos das condições operacionais dos fatores auxiliares do processo, através de superfícies de respostas, em função das respostas escolhidas. Estes valores foram fixados na implementação da etapa de otimização seguinte.

b) Otimização dos fatores principais do processo

Os fatores considerados principais do processo, ou seja, aqueles que apresentaram significância muito acima do nível testado ($\alpha = 0,05$), foram otimizados quanto às respostas analíticas desejadas.

Esta etapa consistiu de 20 ensaios com 3 réplicas empregando a técnica de delineamento composto central rotacional 2^3 como ferramenta de análise. Os fatores avaliados foram: concentração de peróxido de hidrogênio em relação à quantidade estequiométrica de oxigênio para a estabilização total da DQO (H_2O_2), proporção sulfato ferroso heptahidratado:peróxido de hidrogênio ($Fe:H_2O_2$) e pH. Na Tabela 2.4.6 são apresentados os níveis fatoriais mínimo

(-1), máximo (+1), níveis axiais mínimo (-1,681) e máximo (+1,681) e ponto central das condições operacionais dos fatores avaliados. As configurações adotadas em cada ensaio estão resumidas na Tabela 2.4.7.

Tabela 2.4.6 - Níveis de variação dos fatores do delineamento composto central rotacional 2^3 para os ensaios de POA na determinação dos valores críticos (máximos) de remoção de DQO.

Condição	H_2O_2		$Fe:H_2O_2$		pH
	Fator*	Valor (g/L)	Proporção	Valor (g/L)	
+1,681	1,5	30	1:1	6,0	5
+1	1,3	26	1:2	3,0	4,6
0	1,0	20	1:5	1,2	4
-1	0,7	14	1:8	0,8	3,4
-1,681	0,5	10	1:10	0,6	3

* Fator de multiplicação x 2,125 g de H_2O_2 para cada g de DQO do lixiviado bruto;

** Proporção $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:Concentração de solução H_2O_2 30% (v/v) em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO.

(DQOlixiviado = 2.834 mg/L)

Tabela 2.4.7 - Condição dos fatores do delineamento composto central rotacional 2^3 empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos (máximos) de remoção de DQO.

Ensaio	Fatores		
	H_2O_2 (g/L)	$Fe:H_2O_2$ (g/L)	pH
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,681	0	0
10	+1,681	0	0
11	0	-1,681	0
12	0	+1,681	0
13	0	0	-1,681
14	0	0	+1,681
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

O objetivo final desta etapa foi a determinação dos limites e valores críticos das condições operacionais dos fatores principais interferentes no processo em função das respostas escolhidas.

4.1.2.3 Validação do processo de otimização e verificação de controle

Os resultados de otimização foram validados experimentalmente através da comparação entre os resultados reais, obtidos em dez ensaios de POA realizados com as condições operacionais ajustadas, e os resultados teóricos, calculados pelo modelo polinomial proposto. A validação foi feita com base no desvio padrão entre as respostas teóricas e reais, sendo que a otimização será validada se o valor deste desvio for inferior a 10% do valor da resposta teórica. A verificação de controle será através de gráficos de controle, onde o processo será considerado sob controle se as respostas obtidas situarem-se entre os limites inferior e superior de controle. Após a validação experimental dos resultados, os valores ótimos foram adotados como tratamento prévio ao processo de separação por membranas.

4.2 **Avaliação da eficiência do POA**

A avaliação da eficiência do processo oxidativo avançado será através das análises de caracterização coletivas específicas e não específicas, de acordo com as metodologias estabelecidas no capítulo anterior, separadamente para o sobrenadante e lodo gerado do lixiviado tratado. Os pontos de amostragem e seus respectivos parâmetros de caracterização são apresentados na Figura 2.4.4.

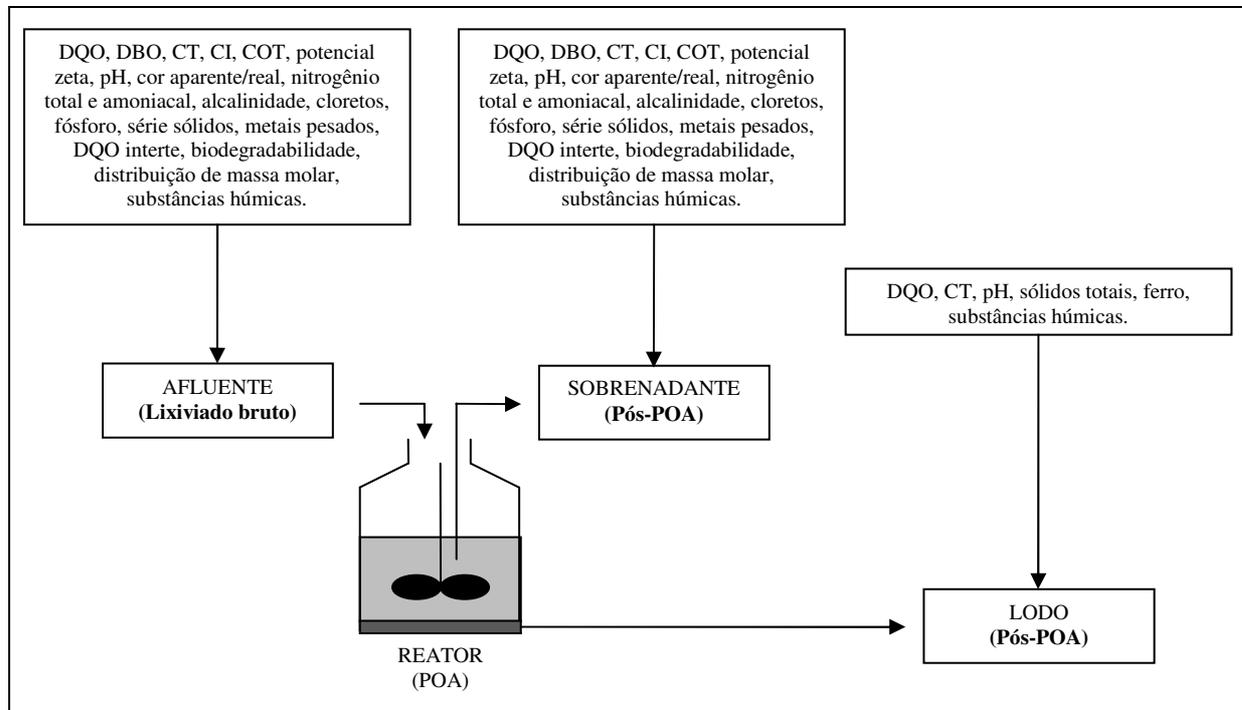


Figura 2.4.4 - Pontos de amostragens e parâmetros a serem abordados na etapa do POA.

4.3 Estudo cinético de reação do POA

Os estudos cinéticos durante a reação de Fenton foram realizados em equipamento *Jar Test* (modelo FLOCCONTROL II/6, marca POLICONTROL) em reservatórios com 2 litros de lixiviado, e consistiu, primeiramente, na aplicação do processo oxidativo avançado em condições ótimas determinadas na etapa de otimização. Durante 10 horas, periodicamente alíquotas do líquido eram coletadas, filtradas e analisadas quanto ao pH, potencial redox, temperatura e concentração de DQO. Os dados da cinética de reação foram analisados usando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

4.4 Avaliação da adsorção durante o POA

4.4.1 Cinética de adsorção

A adsorção da matéria orgânica no lodo gerado no POA foi avaliada. Inicialmente, a preparação do lodo puro foi através da aplicação do processo oxidativo avançado, em condições ótimas determinadas na etapa de otimização para o lixiviado em estudo, em água destilada. O lodo gerado foi decantado e submetido à análise de sólidos totais. Os ensaios foram em reservatórios de 2 litros, com diluições do lixiviado de 0, 20, 40, 60 e 80% respectivamente. Em cada reservatório foi adicionado lodo puro em quantidade equivalente a média de lodo gerado calculada na etapa de avaliação do processo. Os reservatórios foram mantido sob agitação de 115 rpm. Durante 24 horas, periodicamente alíquotas do líquido eram coletadas, filtradas e analisadas quanto à concentração de DQO. A quantidade adsorvida em relação ao tempo foi calculada através da remoção de DQO. Os dados da cinética de adsorção foram analisados usando os modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem.

4.4.2 Isotermas de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados ensaios semelhantes aos descritos no item anterior. Durante 24 horas, periodicamente, alíquotas do líquido eram coletadas, filtradas e analisadas quanto à concentração de DQO. A quantidade de matéria orgânica adsorvida no equilíbrio, q_e , em cada cuba, foi calculada pela Equação 2.38 através de um balanço de massa.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (2.38)$$

Onde:

- V = volume da solução inicial (L);
 C_0 = concentração inicial de DQO da solução (mg/L);
 C_e = concentração de DQO da solução obtida no equilíbrio (mg/L);
 W = massa de lodo puro adicionada (mg).

4.5 Avaliação da sedimentabilidade do lodo gerado no POA

A avaliação da sedimentabilidade do lodo gerado no processo oxidativo avançado foi através do ensaio de proveta onde determinou-se o Índice Volumétrico de Lodo (APHA, 2005), ou seja, o volume (em ml) que 1 grama de lodo ocupa após um tempo de sedimentação de 30 minutos; e da velocidade de sedimentação. Os ensaios foram realizados com o efluente pós-POA neutralizado em pH 7,0 para favorecer a melhor condição de sedimentação.

O ensaio foi realizado em uma proveta de vidro com volume de 1 litro, onde uma quantidade com o mesmo volume de amostra foi introduzida em seu interior e deixada em repouso até que a variação da altura da interface sólido/líquido fosse encerrada ou atingisse um tempo máximo de 2 horas, caracterizando o fim do processo de sedimentação. A cada 3 minutos a altura da interface sólido/líquido era obtida onde-se determinou a curva de sedimentação. O valor da altura da interface utilizado para o cálculo do IVL foi o correspondente ao tempo de 30 minutos. Determinou-se a concentração de sólidos suspensos totais da amostra para cálculo do IVL. Os valores de IVL (índice volumétrico do lodo) foram determinados de acordo com a Equação 2.39.

$$IVL = \frac{H_{30} \times 10^6}{H_0 \times SST} \quad (2.39)$$

Onde:

- IVL = índice volumétrico de lodo (ml/g);
 H_{30} = altura da interface após 30 minutos do início do teste (m);
 H_0 = altura da interface no início do teste (m);
 SST = concentração de sólidos suspensos totais (mg/L);

A classificação referente a faixas típicas de IVL foram de acordo com as proposta por von Sperling (2001), correspondendo a (em ml/g) em: ótima (até 50), boa (50-100), média (100-200), ruim (200-300) e péssima (> 300).

A curva de velocidade de sedimentação foi determinada através do deslocamento da interface sólido/líquido em cada intervalo de tempo. A velocidade de sedimentação foi determinada como sendo a média das velocidades atingida antes do tempo crítico de sedimentação.

5 RESULTADOS OBTIDOS

5.1 Otimização do POA

Esta etapa consistiu na determinação dos limites das condições de ensaios do POA a serem avaliados nas etapas seguintes, ou seja, na determinação dos fatores significativos do processo, seus efeitos principais e respectivas interações e valores críticos.

5.1.1 Análise univariada

5.1.1.1 Determinação do tempo de reação

A Figura 2.5.1 apresenta os resultados médios e respectivos desvios do decaimento de DQO e do monitoramento da temperatura do líquido reacional e do pH durante os ensaios de POA.

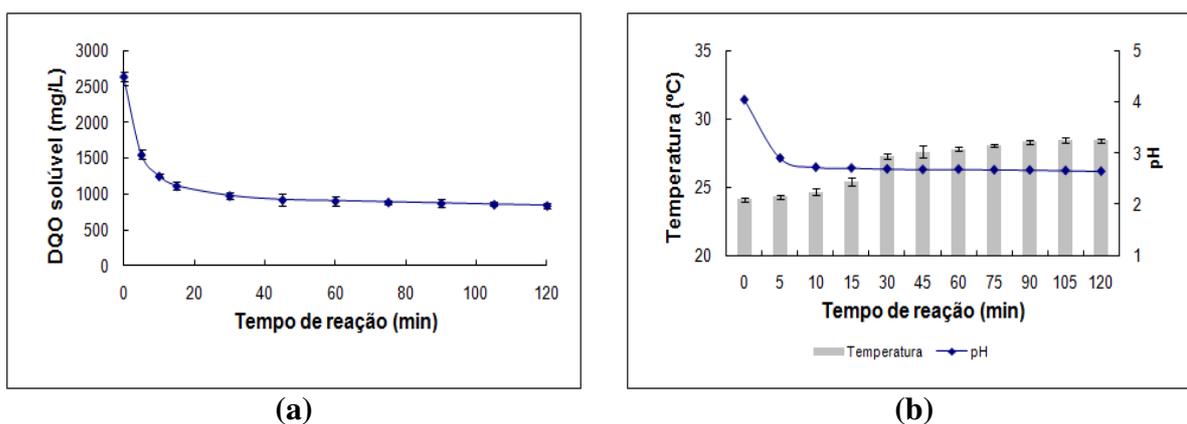


Figura 2.5.1 - (a) Decaimento da DQO (b) Temperatura do líquido reacional e pH durante o ensaio de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

De acordo com a Figura 2.5.1 (a) observou-se um forte decaimento de DQO em 15 minutos de reação, atingindo remoção de DQO na ordem de 57,7%. Aos 30 minutos de reação, a remoção de DQO situou-se na faixa de 63%, considerada próxima da eficiência de remoção máxima obtida nos ensaios. A faixa de tempo de reação determinada para avaliação das etapas seguintes da pesquisa foi a compreendida entre 15 e 60 minutos.

Pode-se observar na Figura 2.5.1 (b) que a temperatura do líquido reacional apresenta elevação próxima de 4,3°C em relação à temperatura do lixiviado bruto. Essa elevação de temperatura está associada ao processo de oxidação, que é exotérmico. Notou-se uma forte elevação de

temperatura nos primeiros 30 minutos de reação, que provavelmente está relacionado com a maior taxa de degradação dos compostos orgânicos.

O pH decrescente ao longo do tempo de reação pode ser explicado pela presença de íons H^+ resultantes das reações secundárias do processo Fenton, além da quebra de compostos orgânicos durante a oxidação e consequente liberação de ácidos graxos voláteis no meio. O pH aos 30 minutos de reação apresentou valores constantes e próximo do valor mínimo medido (2,6) indicando sinais de integralização da reação.

5.1.1.2 Determinação do intervalo de valores para o pH

A Figura 2.5.2 apresenta os resultados de eficiência de remoção de DQO referentes à variação do fator pH durante os ensaios de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

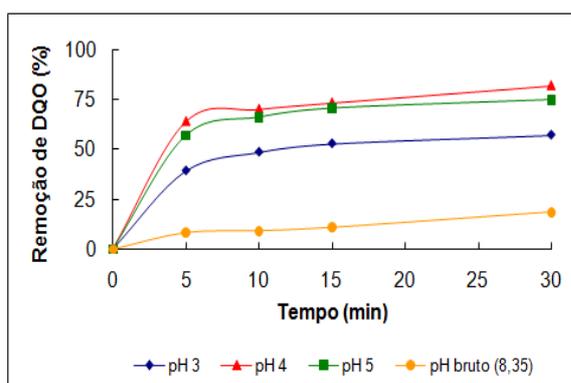


Figura 2.5.2 - Eficiência de remoção de DQO para a variação do fator pH durante o ensaio de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

De acordo com os resultados alcançados pode-se notar que a eficiência máxima de remoção de DQO ocorreu na faixa de pH entre 3 e 5, faixa esta escolhida para uma análise. Este fator afeta diretamente o processo uma vez que está relacionado com a estabilidade dos reagentes. Vale ressaltar ainda que para o lixiviado em estudo, o valor de pH na faixa alcalina (pH do lixiviado bruto) não apresentou condições adequadas ao acontecimento da oxidação.

5.1.1.3 Determinação do intervalo de valores para a dosagem de reagentes

A Figura 2.5.3 apresenta os resultados de eficiência de remoção de DQO referentes à variação dos fatores: (a) concentração de solução de H_2O_2 referente quantidade de H_2O_2 em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a oxidação total da DQO e (b) proporção $FeSO_4 \cdot 7H_2O : H_2O_2$ durante os ensaios de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

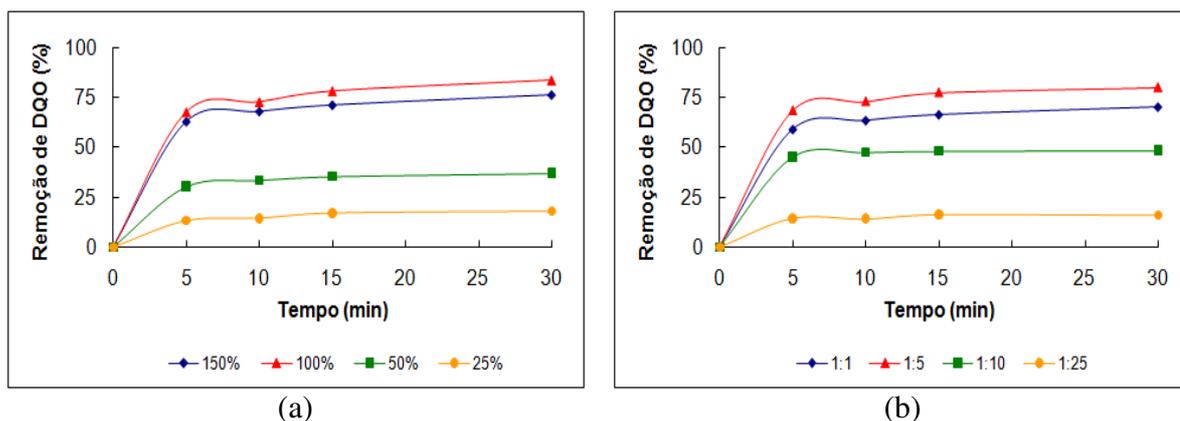


Figura 2.5.3 - Eficiência de remoção de DQO para a variação do fator (a) concentração de solução de H₂O₂ referente quantidade de H₂O₂ em relação à quantidade estequiométrica de O₂ necessária para a estabilização total da DQO (b) proporção FeSO₄·7H₂O:H₂O₂ durante os ensaios de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

Em relação à concentração de H₂O₂, nota-se pelos gráficos apresentados que para a eficiência de remoção máxima obtida foi necessário concentrações próximas à quantidade estequiométrica de O₂ necessária para a estabilização total da DQO (100% da quantidade de 2,125 g de H₂O₂ para cada grama de DQO presente no lixiviado a ser tratado). A faixa escolhida para estudo deste fator foi a compreendida entre 50 a 150% da quantidade recomendada para a oxidação completa.

O ferro como catalisador da reação está relacionado diretamente com a concentração de peróxido de hidrogênio. A faixa da proporção de FeSO₄·7H₂O:H₂O₂ que apresentou melhores eficiências de remoção de DQO foram 1:1 a 1:10, faixa esta determinada para uma melhor avaliação em etapa posterior da pesquisa.

5.1.1.4 Determinação do intervalo de valores para a velocidade de mistura

A Figura 2.5.4 apresenta os resultados de eficiência de remoção de DQO referentes à variação do fator velocidade de mistura durante os ensaios de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

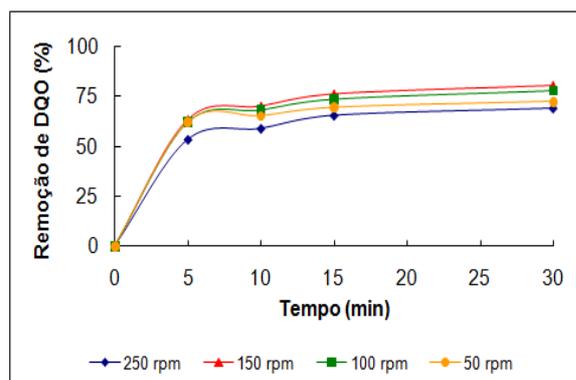


Figura 2.5.4 - Eficiência de remoção de DQO para a variação do fator velocidade de mistura durante o ensaio de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

A velocidade de mistura não influenciou o processo significativamente, apresentando eficiência de remoção de DQO próximas para as velocidades testadas. A faixa determinada para investigação foi entre 50 e 150 rpm, pois além de apresentarem resultados superiores visam a economia de recursos energéticos.

5.1.1.5 Determinação do intervalo de valores para o temperatura do processo

A Figura 2.5.5 apresenta os resultados de eficiência de remoção de DQO referentes à variação do fator temperatura do líquido reacional durante os ensaios de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

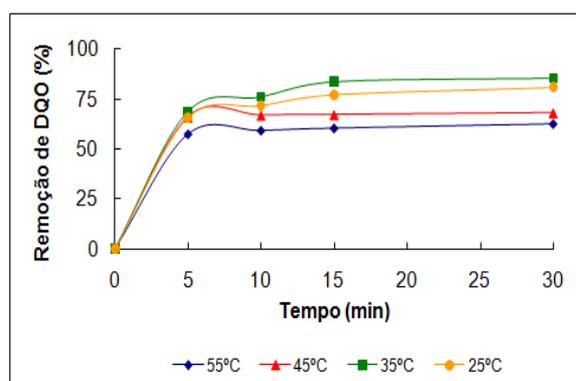


Figura 2.5.5 - Eficiência de remoção de DQO para a variação do fator temperatura do líquido reacional durante o ensaio de POA na fase de determinação dos intervalos de valores dos fatores envolvidos no processo.

A temperatura do líquido reacional influenciou moderadamente o processo, apresentando eficiência de remoção de DQO próximas para as temperaturas testadas. Apesar de alguns autores relatarem que a velocidade de reação dobra quando se aumenta a temperatura em 4°C, a elevação de 10°C na temperatura do lixiviado bruto (35°C) apresentou resultados bem próximos ao das temperaturas naturais deste efluente. Este resultado provavelmente pode

estar associado à dificuldade de degradação da matéria orgânica residual ao POA, mesmo com o aumento da temperatura. Pelo fato da temperatura natural do efluente apresentar boas condições para a remoção de DQO, o incremento de recursos energéticos e da complexidade do tratamento em função da elevação da temperatura do efluente não se torna necessário.

5.1.2 **Análise multivariada**

A etapa anterior forneceu subsídios para noção dos intervalos de valores a serem aplicados aos fatores considerados no POA (concentração de H_2O_2 , concentração de Fe, pH, velocidade de mistura e tempo de reação) para lixiviado de aterro sanitário com as características semelhantes à deste estudo. O fator temperatura não foi considerado por apresentar interferência pouco significativa na eficiência de remoção de DQO e, por ser um fator que envolve complexidade operacional e alto grau de requisitos energéticos quando aplicado em maiores escalas.

Vale ressaltar que, segundo Rodrigues e Iemma (2005), a variável tempo de reação como uma das variáveis independentes do delineamento fatorial não permite avaliar a cinética de degradação que ocorre durante o processo. No entanto, visando lado prático operacional na condução dos ensaios e o tipo de informação a ser extraída (análise preliminar de significância dos fatores) desta técnica estatística, a consideração deste fator não está incorreta. Este procedimento foi adotado devido ao fato de que os ensaios de DQO não são triviais e o tempo entre as amostragens serem muito curtos (em intervalos de 5 minutos).

Sendo assim, a finalidade principal desta etapa foi determinar os efeitos principais, sua magnitude e interações entre efeitos dos fatores envolvidos em cada resposta escolhida do processo oxidativo avançado.

5.1.2.1 Determinação dos fatores significativos do processo

A Tabela 2.5.1 apresenta os níveis codificados de variação, os valores reais de cada fator envolvido no processo bem como as respostas analíticas obtidas no delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} .

Tabela 2.5.1 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} empregado nos ensaios de POA.

Ensaio	Ordem	Fatores/Códigos					Respostas			
		H ₂ O ₂ (g/L)	Fe:H ₂ O ₂ (g/L)	pH	V _m (rpm)	T (min)	R. DQO (%)	Desvio padrão	P. ST (g/L)	Desvio padrão
1	18	11 (-1)	0,7 (-1)	3 (-1)	50 (-1)	60 (+1)	63,2	3,0	12,4	4,5
2	7	33 (+1)	0,7 (-1)	3 (-1)	50 (-1)	15 (-1)	64,7	2,9	9,2	0,6
3	12	11 (-1)	6,6 (+1)	3 (-1)	50 (-1)	15 (-1)	83,7	1,5	9,8	1,3
4	3	33 (+1)	6,6 (+1)	3 (-1)	50 (-1)	60 (+1)	73,2	3,4	7,4	0,1
5	1	11 (-1)	0,7 (-1)	5 (+1)	50 (-1)	15 (-1)	50,2	2,2	14,9	7,4
6	10	33 (+1)	0,7 (-1)	5 (+1)	50 (-1)	60 (+1)	42,3	1,7	7,2	1,6
7	16	11 (-1)	6,6 (+1)	5 (+1)	50 (-1)	60 (+1)	66,2	0,4	14,6	6,8
8	13	33 (+1)	6,6 (+1)	5 (+1)	50 (-1)	15 (-1)	53,0	4,2	31,1	6,2
9	11	11 (-1)	0,7 (-1)	3 (-1)	150 (+1)	15 (-1)	49,1	1,9	9,4	0,8
10	6	33 (+1)	0,7 (-1)	3 (-1)	150 (+1)	60 (+1)	53,8	2,1	7,5	0,7
11	9	11 (-1)	6,6 (+1)	3 (-1)	150 (+1)	60 (+1)	90,9	0,6	9,6	2,0
12	17	33 (+1)	6,6 (+1)	3 (-1)	150 (+1)	15 (-1)	65,9	2,9	8,5	1,0
13	15	11 (-1)	0,7 (-1)	5 (+1)	150 (+1)	60 (+1)	57,3	1,5	4,4	5,5
14	19	33 (+1)	0,7 (-1)	5 (+1)	150 (+1)	15 (-1)	40,8	1,7	6,5	0,3
15	5	11 (-1)	6,6 (+1)	5 (+1)	150 (+1)	15 (-1)	53,8	2,5	4,9	6,8
16	2	33 (+1)	6,6 (+1)	5 (+1)	150 (+1)	60 (+1)	54,0	1,1	6,6	2,1
17	4	22 (0)	1,3 (0)	4 (0)	100 (0)	30 (0)	74,4	4,7	10,4	0,7
18	14	22 (0)	1,3 (0)	4 (0)	100 (0)	30 (0)	76,4	2,8	7,9	0,5
19	8	22 (0)	1,3 (0)	4 (0)	100 (0)	30 (0)	76,8	3,8	9,4	1,5

Onde:

H₂O₂ = concentração de solução de H₂O₂ correspondente à fração da quantidade de H₂O₂ em relação à quantidade estequiométrica de O₂ necessária para a estabilização total da DQO;

Fe: H₂O₂ = concentração de sulfato ferroso heptahidratado referente à proporção FeSO₄.7H₂O:H₂O₂;

pH = potencial hidrogeniônico;

V_m = velocidade de mistura;

T = tempo de reação.

As respostas analíticas consideradas, conforme detalhadas anteriormente na metodologia, foram eficiência de remoção de DQO, ou seja, o percentual da matéria orgânica removida quantificada na forma de DQO, e a geração de lodo em termos de ST, que é a fração da concentração de ST em g/L acima das concentrações do lixiviado bruto.

Vale ressaltar que todos os ensaios de DQO desta etapa e etapa posteriores foram corrigidos quanto à interferência da presença de H₂O₂ residual na análise, que por sua vez se apresentaram pouco significativos (< 5,0 mgDQO/L). As análises de H₂O₂ residual foram realizadas através do método iodométrico (KOLTHOFF, 1920), que é menos susceptível à interferência de compostos orgânicos.

a) Determinação dos fatores significativos envolvidos na eficiência de remoção de DQO

A Figura 2.5.6 apresenta a estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA e suas respectivas interações sobre a resposta eficiência de remoção de DQO, quando ocorre mudança do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+) de cada fator.

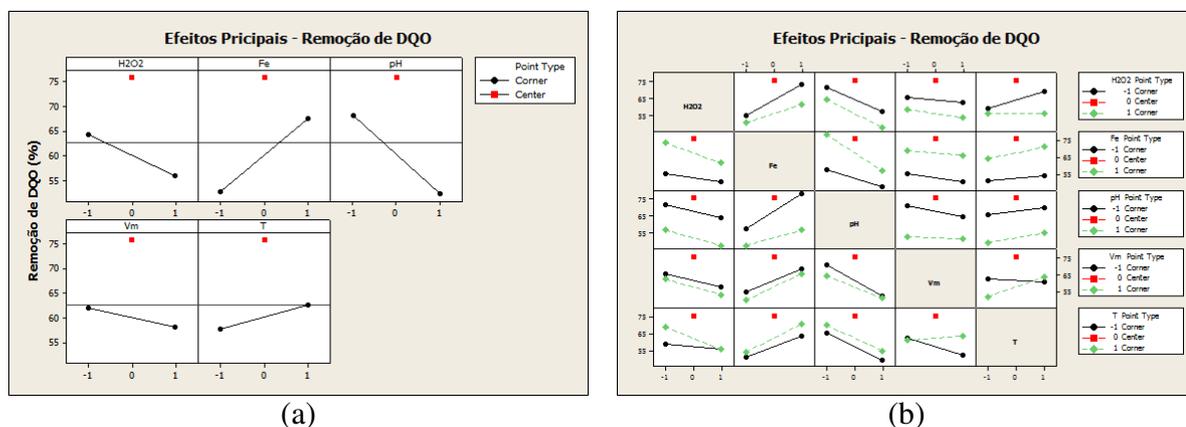


Figura 2.5.6 - (a) Efeitos principais e (b) Interações entre efeitos para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de determinação dos fatores significativos.

De acordo com os gráficos de Efeitos Principais e Interações entre Efeitos pode-se observar que, de acordo com o resultado médio do ponto central e para a resposta eficiência de remoção de DQO, o modelo apresenta curvatura acentuada, ou seja, os valores intermediários aos limites escolhidos são favoráveis à resposta. Este fato indica também que o delineamento fatorial fracionário (ajuste linear) não é indicado para a otimização deste modelo. Ainda assim, verifica-se que os fatores com maior potencial de influência sobre a resposta em questão foram a concentração de H_2O_2 , a concentração de Fe e o pH.

Analisando-se o efeito da concentração de H_2O_2 nos limites extremos, o aumento deste fator do nível mais baixo para o mais alto reduziu a eficiência de remoção de DQO na ordem de 8,4%. Esta redução pode ser explicada pelo fato de que para o excesso de solução de peróxido de hidrogênio no meio reacional (> 25 mg/L de solução de H_2O_2) obtém-se melhores resultados de oxidação com íons férricos no meio ao invés de íons ferrosos. O excesso de H_2O_2 também favorece reações de auto-decomposição deste reagente e de sequestro de radical hidroxila, gerando radicais com menor poder oxidante. Ainda assim, a falta deste reagente pode resultar na insuficiência de $\cdot OH$ envolvidos na oxidação dos compostos orgânicos.

O acréscimo de Fe na forma de sulfato ferroso heptahidratado sólido contribuiu para a eficiência de remoção de DQO na ordem de 14,8% quando analisado os limites do intervalo

de variação deste fator. O aumento da concentração de Fe aumenta a velocidade da reação de Fenton, fazendo com que a concentração de H_2O_2 diminua rapidamente minimizando o sequestro de $\cdot OH$ (VILLA *et al.*, 2007). No entanto, para valores deste fator próximos ao do ponto central obteve-se maior desempenho, sugerindo uma concentração ótima deste elemento no processo.

O efeito do pH sobre a reação de Fenton foi o mais impactante dentro dos fatores avaliados. E eficiência de remoção de DQO reduziu em 15,8% quando operado no nível mais alto deste fator em relação ao nível mais baixo. A influência do pH sobre a oxidação é em decorrência da precipitação de Fe em valores de pH acima de 4, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\cdot OH$, e pela decomposição do peróxido de hidrogênio. Vale ressaltar também que valores de pH muito ácido (< 2), a eficiência de degradação também diminuiu apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois as altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila.

A velocidade de mistura e o tempo de reação foram fatores com menor potencial de influência sobre a variável resposta eficiência de remoção de DQO quando comparado com os demais fatores avaliados. Os efeitos sobre a resposta para o fator velocidade de mistura foram negativos quando triplicado a velocidade de agitação do *Jar Test*, de 3,8% na eficiência final do processo nas condições limites. Já para o fator tempo de reação, a eficiência de remoção de DQO acresceu apenas 4,9% quando operadas com tempos reacionais quatro vezes superiores em condições análogas.

É importante observar também que o tempo de reação depende de outras variáveis envolvidas no POA, tais como a temperatura do líquido e dosagens de reagentes e características dos substratos presentes (complexidades dos compostos orgânicos). O término da reação de oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de catalisador (Fe^{2+}) e pela temperatura (BIDGA, 1995; KANG e HWANG, 2000).

As interações entre efeitos mais significativas observadas (concorrência das retas no gráfico de Interações entre Efeitos) foram entre os fatores velocidade de mistura e tempo de reação, concentração de H_2O_2 e tempo de reação, concentração de H_2O_2 e concentração de Fe e concentração de Fe e pH. Os fatores velocidade de mistura e tempo de reação estão relacionados com a probabilidade de choque entre as moléculas para o acontecimento da

reação de oxidação e, por conseguinte, com a eficiência de remoção de DQO. De forma análoga, a interação entre efeitos dos fatores concentração de H_2O_2 e tempo e concentração de H_2O_2 e concentração de Fe pode ser associada à disponibilidade dos reagentes durante a reação. A interação entre efeitos dos fatores concentração de Fe e pH já era esperada, uma vez que a disponibilidade do catalisador Fe^{2+} durante a reação depende diretamente do pH do meio.

Nota-se que para tempos suficientes de reação e velocidades de agitação adequada, a eficiência de remoção de DQO pode ser aumentada. Como visto anteriormente, o pH afeta diretamente a forma do ferro presente no líquido podendo, em valores mais altos ($pH > 3$), precipitá-lo e diminuindo a taxa de oxidação e consequentemente o potencial de oxidação do processo. Já para a interação entre a quantidade de peróxido de hidrogênio e tempo de reação, pode-se afirmar que a probabilidade de geração de radicais $\cdot OH$ aumenta em função do maior tempo de exposição contribuindo assim positivamente para a eficiência do tratamento.

De acordo com os gráficos de Pareto e Probabilidade Normal (Figura 2.5.7) podemos visualizar mais facilmente os fatores significativos do processo para a remoção de DQO.

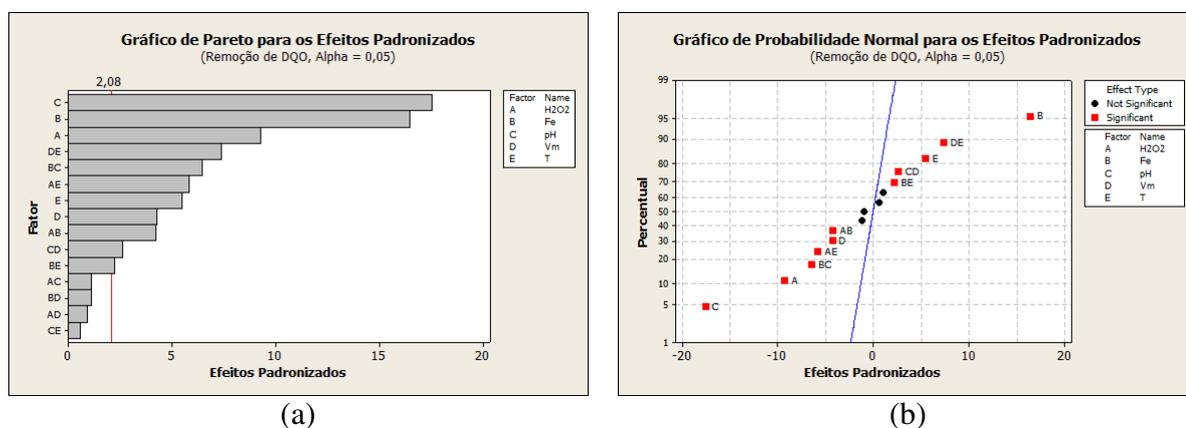


Figura 2.5.7 - (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de determinação dos fatores significativos.

Para um nível de significância $\alpha = 0,05$, observa-se pelos gráficos de Pareto e Probabilidade Normal que para a eficiência de remoção de DQO, todos os fatores avaliados tiveram significância no processo e apenas quatro interações entre fatores não foram significativas. Entretanto, os fatores pH, concentração de Fe e H_2O_2 apresentaram, nessa ordem, maior grau de significância para a resposta em estudo.

A análise de resíduos pode ser observada na Figura 2.5.8, sendo que nesta etapa, se limita apenas na verificação de independência dos resíduos para a resposta eficiência de remoção de DQO. Caso haja efeito devido à ordem de coleta dos dados, os resíduos não estariam dispersos em torno da reta (gráfico de Probabilidade Normal) e aleatoriamente ao redor de zero (gráfico de Resíduos *versus* Valores Ajustados), o que possibilitaria a detecção de um padrão nos gráficos. O histograma corrobora essa informação (distribuição normal), entretanto o gráfico de Probabilidade Normal é, geralmente, mais informativo, especialmente no caso de amostras pequenas.

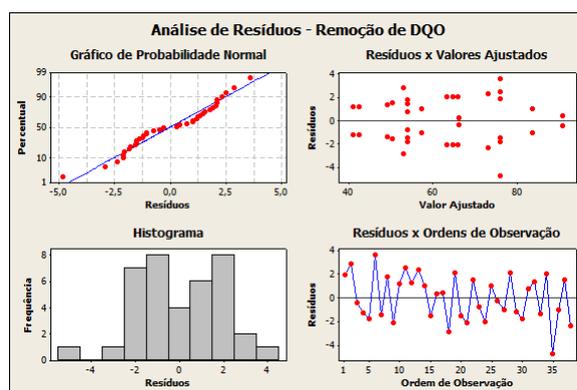


Figura 2.5.8 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de determinação dos fatores significativos.

Os resultados alcançados mostraram que, para efeito de eficiência de remoção de DQO, os fatores mais significativos interferentes no POA foram a concentração de H_2O_2 , concentração de Fe e pH. Estes fatores foram considerados principais do processo devido ao objetivo principal deste tratamento ser a remoção de DQO. Os resultados desta etapa foram otimizados posteriormente nesta pesquisa com o intuito de estabelecer um modelo matemático polinomial visando à estimativa teórica desta resposta em função os fatores considerados de maior influência no processo.

b) Determinação dos fatores significativos envolvidos na geração de lodo

A Figura 2.5.9 apresenta a estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA e suas respectivas interações sobre a resposta geração de lodo em termos de ST, quando ocorre mudança do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+) de cada fator.

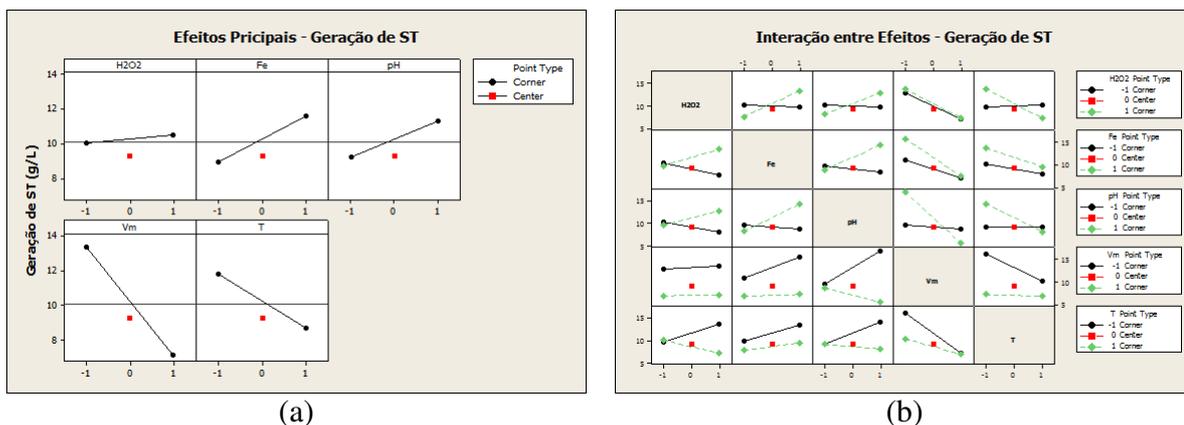


Figura 2.5.9 - (a) Efeitos principais e (b) Interações entre efeitos para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de determinação dos fatores significativos.

Para a resposta geração de lodo em termos de ST, notou-se um baixo efeito de curvatura, o que indica uma tendência de comportamento linear sobre a resposta quando se variam os valores de cada fator entre os níveis máximos e mínimos estabelecidos. Nota-se também que os fatores velocidade de mistura e tempo de reação impactaram de forma mais incisiva no processo sobre a resposta geração de lodo. Os demais fatores interferiram de forma mais branda no processo para a resposta em estudo.

O aumento da concentração de H_2O_2 do nível mais baixo para o nível mais alto, praticamente, não contribuiu para o acréscimo da geração de lodo. O efeito principal deste fator foi abaixo de 0,5%. Esse fato sugere que as quantidades deste reagente empregadas provavelmente foram suficientes para a geração de radicais $\cdot OH$ ao ataque da matéria orgânica passível de oxidação, ou também, pode estar associado ao tempo de reação, que mesmo no nível mínimo, permitiu uma reação eficaz.

A concentração de Fe no nível máximo contribuiu moderadamente na produção de lodo no processo (efeito principal de 2,6%). Sendo este fator catalisador da reação e estar envolvido diretamente com taxa de reação, esse efeito pode estar relacionado com um aumento da eficiência de reação e consequente produção de lodo quando empregado em nível mais elevado.

De forma análoga, o efeito do pH sobre a resposta em questão, quando variado do nível mais baixo para o mais alto, resultou numa quantidade de lodo gerada 2,1% menor. O pH em valores elevados, pode criar condições adversas ao acontecimento da reação de oxidação, uma vez que este fator é inibidor da presença do catalisador na forma solúvel.

Vale ressaltar também que, para esses fatores, ou seja, concentração de H_2O_2 , concentração de Fe e pH, o ponto central dos intervalos de variação apresentaram gerações de lodo minimizadas reforçando a necessidade de otimização dos mesmos.

A velocidade de mistura reduziu a produção de lodo em 6,2% quando operada em velocidade de agitação no nível mais rápido. Esse fator interfere no POA principalmente sobre a geração e separação de lodo, uma vez que influencia na formação e características dos flocos. Velocidades de mistura muito baixas (agitação lenta), a formação dos flocos diminui em função do menor número de choques entre as partículas sólidas em suspensão. Já para velocidades de mistura muito altas (agitação violenta), haverá formação dos flocos e depois a quebra dos mesmos em partículas menores devido à alta energia cinética envolvida.

O prolongamento do tempo de reação contribuiu para uma geração de lodo 3,1% menor. O maior tempo de reação cria maiores oportunidades de quebra de flocos durante a agitação, ficando as partículas liberadas mais sujeitas à oxidação.

Em relação às interações entre os efeitos dos fatores, estas se apresentaram similares às da etapa de remoção de DQO. Isto pode ser explicado pelo fato de que existe uma relação direta entre a eficiência de oxidação e a geração de lodo. No entanto, ainda foi observada forte interação entre os fatores pH e velocidade de mistura e pH e tempo de reação, condições estas relacionadas com a formação de floco e sedimentabilidade do lodo, uma vez que o lodo gerado do POA constitui-se principalmente de hidróxido de ferro na forma hidratada onde sua forma depende diretamente do pH do meio.

Os gráficos de Pareto e Probabilidade Normal da Figura 2.5.10 apresentam os fatores significativos para a resposta geração de lodo em termos de ST.

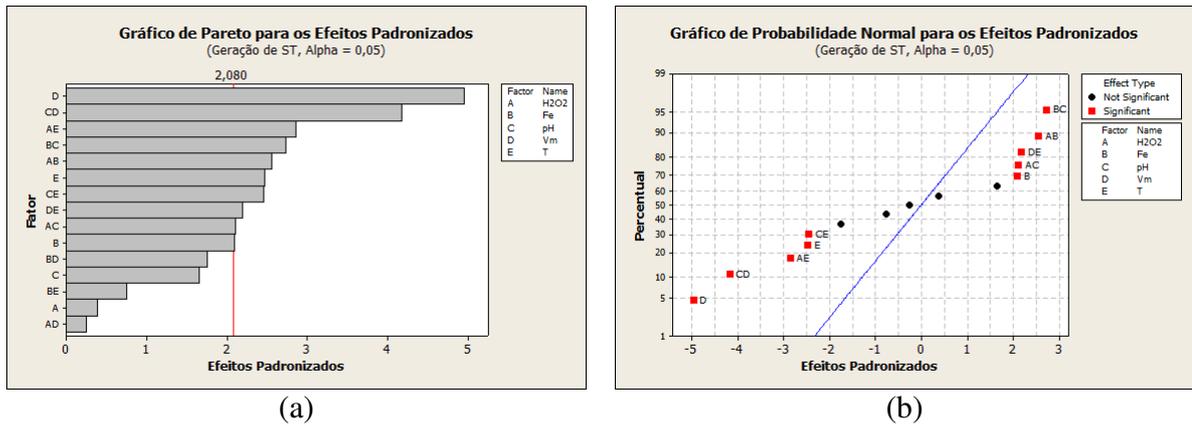


Figura 2.5.10 - (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de determinação dos fatores significativos.

Para um nível de significância $\alpha = 0,05$, observa-se pelos gráficos de Pareto e Probabilidade Normal que para a geração de lodo em termos de ST, apenas os fatores velocidade de mistura e tempo de reação tiveram significância no processo e apenas três interações entre fatores não foram significativas.

A análise de resíduos pode ser observada na Figura 2.5.11. O gráfico de Probabilidade Normal apresenta uma distribuição dos resíduos em torno da reta, o que indica comportamento de normalidade para a resposta geração de lodo. O gráfico de Resíduos *versus* Valores Ajustados também indica normalidade, apresentando pontos aleatoriamente distribuídos no eixo zero não se observando um padrão neste gráfico. O Histograma corrobora essas afirmações.

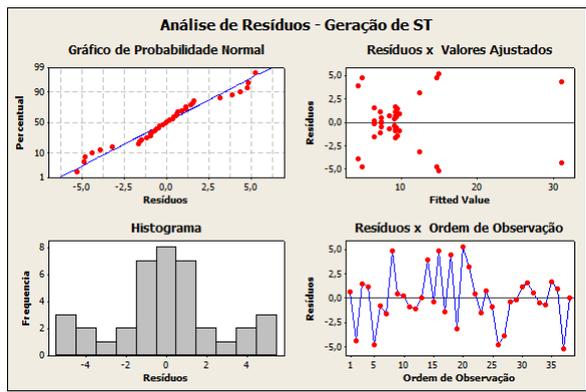


Figura 2.5.11 - Análise de resíduos para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de determinação dos fatores significativos.

Os resultados alcançados mostraram que, para efeito de geração de lodo em termos de ST, os fatores mais significativos interferentes no POA foram a velocidade de mistura e tempo de reação. Estes fatores foram considerados auxiliares do POA, tendo em vista que o objetivo

principal deste tratamento é a remoção de DQO, e foram otimizados posteriormente, com o objetivo de determinar a condição operacional crítica (ótima) a ser fixada na construção do modelo matemático polinomial da estimativa teórica de remoção de DQO do processo.

5.1.2.2 Condições operacionais críticas dos fatores significativos do processo

a) *Otimização dos fatores auxiliares do processo*

Com o objetivo de determinação dos valores críticos (que permitam a geração mínima de lodo) dos fatores considerados auxiliares ao POA, o modelo foi otimizado empregando delineamento composto central rotacional 2^2 . A Tabela 2.5.2 apresenta os níveis codificados de variação e os valores reais de cada fator envolvido no processo, bem como as respostas analíticas obtidas no DCCR 2^2 .

Tabela 2.5.2 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento composto central rotacional 2^2 empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.

Ensaio	Ordem	Fatores/Códigos		Respostas			
		V_m (rpm)	T (min)	R. DQO (%)	Desvio padrão	P. ST (g/L)	Desvio padrão
1	4	65 (-1)	21,5 (-1)	33,7	3,6	7,7	0,8
2	6	135 (+1)	21,5 (-1)	49,6	2,5	4,7	0,2
3	10	65 (-1)	53,5 (+1)	58,8	1,0	10,4	1,7
4	7	135 (+1)	53,5 (+1)	52,5	1,6	5,0	0,9
5	1	50 (-1,414)	37,5 (0)	73,8	0,4	8,9	0,1
6	2	150 (+1,414)	37,5 (0)	78,9	1,5	4,8	0,3
7	9	100(0)	15 (-1,414)	67,8	0,8	4,1	0,2
8	13	100(0)	60 (+1,414)	57,2	1,5	5,3	0,5
9	12	100(0)	37,5 (0)	76,2	0,5	4,5	0,3
10	5	100(0)	37,5 (0)	72,7	0,9	4,6	0,3
11	11	100(0)	37,5 (0)	74,3	1,3	4,7	0,1
12	8	100(0)	37,5 (0)	74,0	0,9	4,4	0,5
13	3	100(0)	37,5 (0)	74,5	0,1	4,7	0,1

Onde:

V_m = velocidade de mistura;

T = tempo de reação.

Inicialmente, para se verificar quais dos efeitos são estatisticamente significativos no modelo de segunda ordem, para um nível de significância de 95%, e a variação devido à inadequação do modelo (falta de ajuste), foi realizado a Análise de Variância para o modelo quadrático. Vale lembrar que o ajuste linear foi previamente testado (p-valor da falta de ajuste para o modelo linear = 0,000 < 0,0001), rejeitando assim a hipótese de adequação do modelo de primeira ordem. A ANOVA para o modelo quadrático está representada na Tabela 2.5.3.

Tabela 2.5.3 - Teste da falta de ajuste e ANOVA para o modelo quadrático.

VCM	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	5	89,60	17,92	27,87	0,000
Linear	2	56,96	28,48	44,30	0,000
Quadrática	2	29,51	14,75	22,95	0,000
Interação	1	3,13	3,13	4,86	0,039
Resíduo	20	12,86	0,64		
Falta de ajuste	3	7,45	2,48	7,81	0,002
Erro puro	17	5,41	0,32		
Total	25	102,45			

O p-valor da regressão ($0,000 < 0,05$) indica que os termos no modelo têm algum efeito sobre a resposta, ou seja, ao menos um dos termos na equação de regressão tem um impacto significativo na resposta média. O termo quadrático da regressão confirma a existência de curvatura na superfície de resposta (p-valor = $0,000 < 0,05$), ao passo que o termo de interação da regressão confirma a existência de efeito significativo de interação entre os fatores (p-valor = $0,039 < 0,05$).

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático polinomial de segunda ordem para a geração de lodo (Equação 2.40).

$$Y(X) = 17,8089 - 0,2455X_1 + 0,0476X_2 + 0,0012X_1^2 + 0,0014X_2^2 - 0,0011X_1X_2 \quad (2.40)$$

onde:

- $Y(X)$ = geração de lodo em termos de sólidos totais (g/L);
- X_1 = velocidade de mistura (rpm);
- X_2 = tempo de reação (min).

De acordo com o coeficiente de explicação do modelo ajustado R^2 , a função polinomial acima explica 84,3% da variação total das respostas, indicando ajuste satisfatório ($> 75\%$).

O critério de Lagrange para dois fatores foi aplicado para confirmar a existência dos pontos críticos da função e se esses pontos correspondem à valores de máximo, de mínimo ou de sela. O cálculo do determinante de Hessian é mostrado a seguir (Equação 2.41):

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0,0024 & -0,0011 \\ -0,0011 & 0,0028 \end{vmatrix} = 5,5 \times 10^{-6} \quad (2.41)$$

Como $H(X_1, X_2) > 0$ e $(\partial^2 Y / \partial X_1^2)(X_1, X_2) = 2,4 \times 10^{-3} > 0$, de acordo o critério de Lagrange, os resultados indicam a existência de um ponto de mínimo. A Figura 2.5.12 apresenta a

superfície de resposta e curvas de contorno para a resposta geração de lodo em termos de ST em função da temperatura e velocidade de mistura.

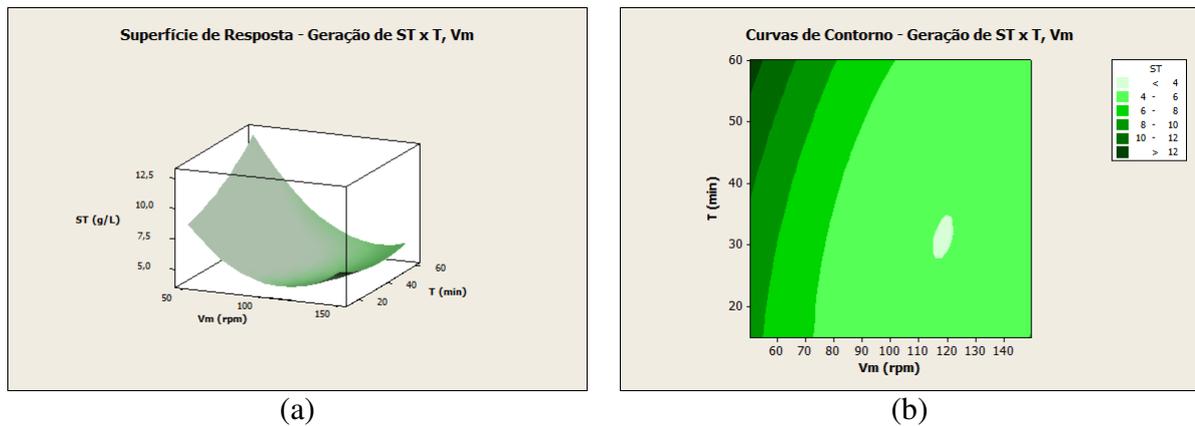


Figura 2.5.12 - (a) Superfície de Resposta e (b) Curvas de Contorno para geração de lodo em termos de ST em função da temperatura e velocidade de mistura na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.

A identificação das coordenadas do ponto crítico da superfície de resposta obtida foi realizada pela resolução de um sistema com duas equações lineares e duas incógnitas, decorrentes da aplicação das seguintes derivadas às equações obtidas para as superfícies:

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_1} = -0,2455 + 0,0024X_1 - 0,0011X_2 \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_2} = 0,0476 + 0,0028X_2 - 0,0011X_1 \quad (2.43)$$

Fazendo com que $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_1} = 0$ e $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_2} = 0$, temos como solução do sistema:

$$\begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 115,25 \\ 28,27 \end{vmatrix} \rightarrow V_m = 115 \text{ rpm e } T = 28 \text{ minutos}$$

A resolução do sistema foi realizada utilizando-se o seguinte método de cálculo:

$$A^{-1}B = \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \end{vmatrix} \quad (2.44)$$

Onde A^{-1} é a matriz inversa dos coeficientes das equações lineares obtidas pela derivação das equações das superfícies e B é a matriz contendo os termos independentes, com sinal invertido, das mesmas equações lineares.

A análise dos resíduos (Figura 2.5.13) foi realizada com o intuito de reforçar a confiabilidade do ajuste do modelo. De acordo com o gráfico de Probabilidade Normal e pelo Histograma dos resíduos, verifica-se que a distribuição apresentou comportamento Normal. Verificou-se ainda, pelo gráfico de Resíduos *versus* Valores Ajustados, variância constante ao longo de todos os níveis dos fatores e nenhum ponto discrepante nos dados. Também não foi verificado efeito devido à ordem de coleta dos dados, que foi aleatória, sendo constatada no gráfico de Resíduos *versus* Ordem de Observação.

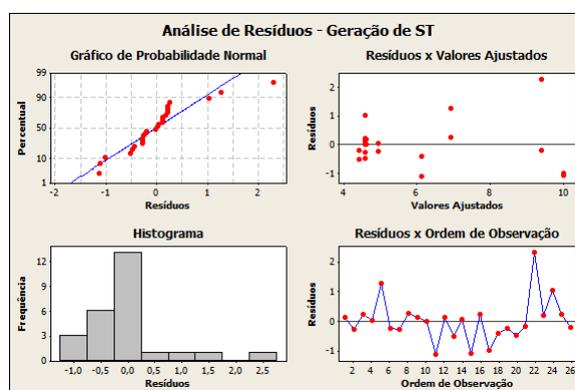


Figura 2.5.13 - Análise de resíduos para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.

As superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta eficiência de remoção de DQO para os fatores auxiliares do processo foram geradas seguindo os mesmos critérios da resposta anterior. Este procedimento visou detectar a zona de variação dos fatores auxiliares do processo que afetassem, de forma minimizada, a eficiência de remoção de DQO. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.5.14.

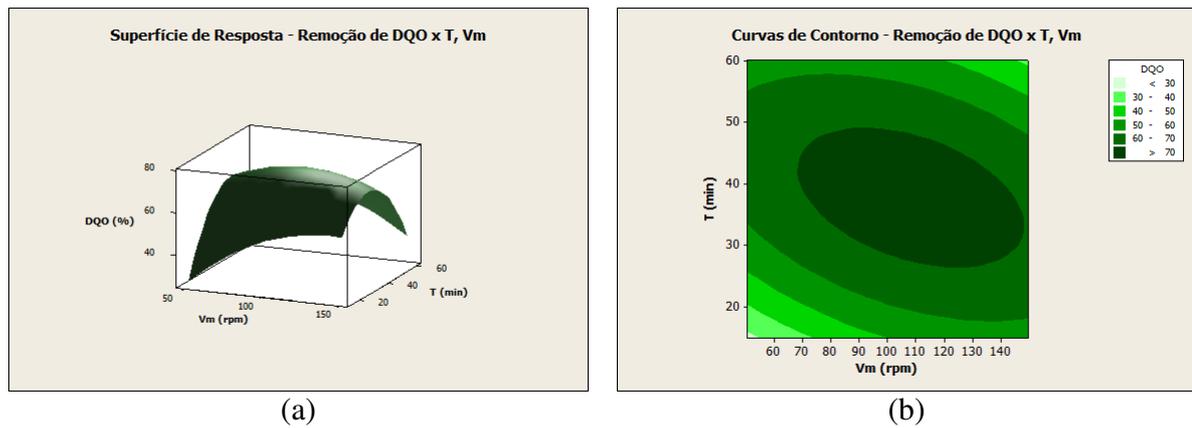


Figura 2.5.14 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da temperatura e velocidade de mistura na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.

Nota-se uma ampla zona de variação dos fatores respectiva à eficiência de remoção de DQO acima de 70%. Este fato corrobora a menor interferência destes fatores no POA e permite a fixação dos valores críticos dos fatores auxiliares na otimização dos fatores principais do processo, minimizando-se assim a geração de lodo e não comprometendo a eficiência de remoção de DQO do tratamento.

A Figura 2.5.15 apresenta a análise de resíduos realizada na verificação da confiabilidade do modelo. Foi verificada distribuição normal dos dados, variância constante ao longo de todos os níveis dos fatores, não observando pontos discrepantes, e ausência de interferência na resposta devida à ordem de coleta dos dados.

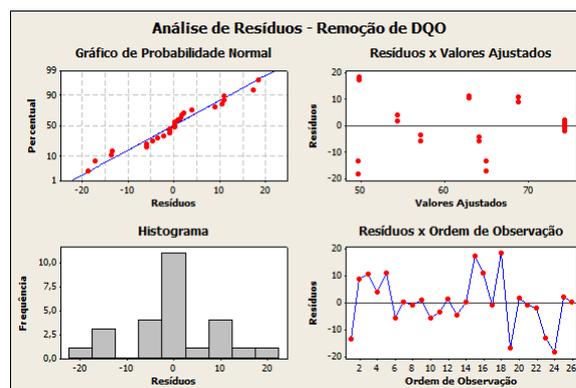


Figura 2.5.15 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.

b) Otimização dos fatores principais do processo

Com o objetivo de determinação dos valores críticos (que permitam a eficiência máxima de remoção de DQO) dos fatores considerados principais ao POA, o modelo foi otimizado empregando delineamento composto central rotacional 2^3 . A Tabela 2.5.4 apresenta os níveis

codificados de variação e os valores reais de cada fator envolvido no processo, bem como as respostas analíticas obtidas no DCCR 2³.

Tabela 2.5.4 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento composto central rotacional 2³ empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos na fase de otimização dos fatores principais do POA.

Ensaio	Ordem	Fatores/Códigos			Respostas			
		H ₂ O ₂ (g/L)	Fe:H ₂ O ₂ (g/L)	pH	R. DQO (%)	Desvio padrão	P. ST (g/L)	Desvio padrão
1	2	14 (-1)	0,8 (-1)	3,4 (-1)	68,7	0,3	6,8	0,9
2	5	26 (+1)	0,8 (-1)	3,4 (-1)	53,3	2,3	10,3	0,0
3	15	14 (-1)	3,0 (+1)	3,4 (-1)	82,1	1,6	6,3	0,2
4	8	26 (+1)	3,0 (+1)	3,4 (-1)	78,1	0,5	6,1	0,4
5	16	14 (-1)	0,8 (-1)	4,6 (+1)	61,8	4,6	5,6	0,1
6	10	26 (+1)	0,8 (-1)	4,6 (+1)	41,8	4,0	5,3	0,1
7	9	14 (-1)	3,0 (+1)	4,6 (+1)	77,5	0,9	4,4	0,3
8	12	26 (+1)	3,0 (+1)	4,6 (+1)	66,3	5,9	10,3	2,4
9	3	10 (-1,682)	1,2 (0)	4 (0)	80,4	2,2	6,4	0,5
10	13	30 (+1,682)	1,2 (0)	4 (0)	59,8	3,4	4,9	0,4
11	20	20 (0)	0,6 (-1,682)	4 (0)	51,5	8,9	5,1	0,7
12	18	20 (0)	6,0 (+1,682)	4 (0)	81,4	0,1	6,4	0,4
13	6	20 (0)	1,2 (0)	3 (-1,682)	70,4	0,0	7,5	1,8
14	7	20 (0)	1,2 (0)	5 (+1,682)	58,9	1,7	5,8	0,3
15	11	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	76,7	0,7	6,4	0,1
16	19	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	78,5	0,1	6,3	0,2
17	17	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	74,7	1,0	5,9	0,2
18	1	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	78,5	0,1	6,3	0,7
19	4	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	74,7	1,0	6,4	0,9
20	14	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	76,7	0,7	5,9	0,6

Onde:

H₂O₂ = concentração de solução de H₂O₂ correspondente à fração da quantidade de H₂O₂ em relação à quantidade estequiométrica de O₂ necessária para a estabilização total da DQO;

Fe: H₂O₂ = concentração de sulfato ferroso heptahidratado referente à proporção FeSO₄.7H₂O:H₂O₂;

pH = potencial hidrogeniônico.

Primeiramente verifica-se a rejeição da adequação do modelo de primeira ordem (p-valor da falta de ajuste para o modelo linear = 0,000 < 0,0001), sendo assim, para uma explicação mais adequada da variação da resposta foi necessário o ajuste de um modelo de segunda ordem. Visando a modelagem polinomial quadrática dos fatores avaliados para a resposta eficiência de remoção de DQO, foi feita a verificação de significância estatística dos fatores, para um nível de significância de 95%, e a variação devido à inadequação do modelo através da Análise de Variância. A ANOVA para o modelo quadrático está representada na Tabela 2.5.5.

Tabela 2.5.5 - Teste da falta de ajuste e ANOVA para o modelo quadrático.

VCM	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	9	4977,87	553,10	73,31	0,000
Linear	3	3920,21	1306,74	173,20	0,000
Quadrática	3	918,78	306,26	40,59	0,000
Interação	3	138,89	46,30	6,14	0,002
Resíduo	30	226,34	7,54		
Falta de ajuste	5	13,67	2,73	0,32	0,895
Erro puro	25	212,67	8,51		
Total	39	5204,21			

O p-valor da regressão ($0,000 < 0,05$) indica que os termos no modelo têm algum efeito sobre a resposta, ou seja, ao menos um dos termos na equação de regressão tem um impacto significativo na resposta média. O termo quadrático da regressão confirma a existência de curvatura na superfície de resposta (p-valor = $0,000 < 0,05$), ao passo que o termo de interação da regressão confirma a existência de efeito significativo de interação entre os fatores (p-valor = $0,002 < 0,05$).

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático polinomial de segunda ordem para a eficiência de remoção de DQO (Equação 2.45).

$$Y(X) = -135,3036 + 2,4695X_1 + 10,6638X_2 + 96,3290X_3 - 0,0658X_1^2 - 3,0256X_2^2 - 11,9616X_3^2 + 0,3864X_1X_2 - 0,4028X_1X_3 + 0,4167X_2X_3 \quad (2.45)$$

Onde:

- $Y(X)$ = eficiência de remoção de DQO (%);
- X_1 = concentração da solução de H_2O_2 (g/L);
- X_2 = concentração de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g/L);
- X_3 = pH.

De acordo com o coeficiente de explicação do modelo ajustado R^2 , a função polinomial acima explica 94,3% da variação total das respostas, indicando qualidade de ajuste satisfatória (> 75%).

Para a confirmação da existência dos pontos críticos da função e se esses pontos correspondem a valores de máximo, de mínimo ou de sela, foi aplicado o critério de Lagrange para três fatores. O cálculo dos determinantes Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 é mostrado a seguir (Equação 2.46 a 2.48):

$$\Delta_1 = -0,1316 \quad (2.46)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} -0,1316 & 0,3864 \\ 0,3864 & -6,0512 \end{vmatrix} = 0,6470 \quad (2.47)$$

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} -0,1316 & 0,3864 & -0,4028 \\ 0,3864 & -6,0512 & 0,4167 \\ -0,4028 & 0,4167 & -23,9232 \end{vmatrix} = -14,6042 \quad (2.48)$$

Como $\Delta_1(X_1) < 0$, $\Delta_2(X_1, X_2) > 0$ e $\Delta_3(X_1, X_2, X_3) < 0$, de acordo o critério de Lagrange, os resultados indicam a existência de um ponto de máximo. As Figuras 2.5.16 a 2.5.18 apresentam as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta eficiência de remoção de DQO em função das concentrações de H_2O_2 e Fe, concentração de H_2O_2 e pH e concentração de Fe e pH respectivamente.

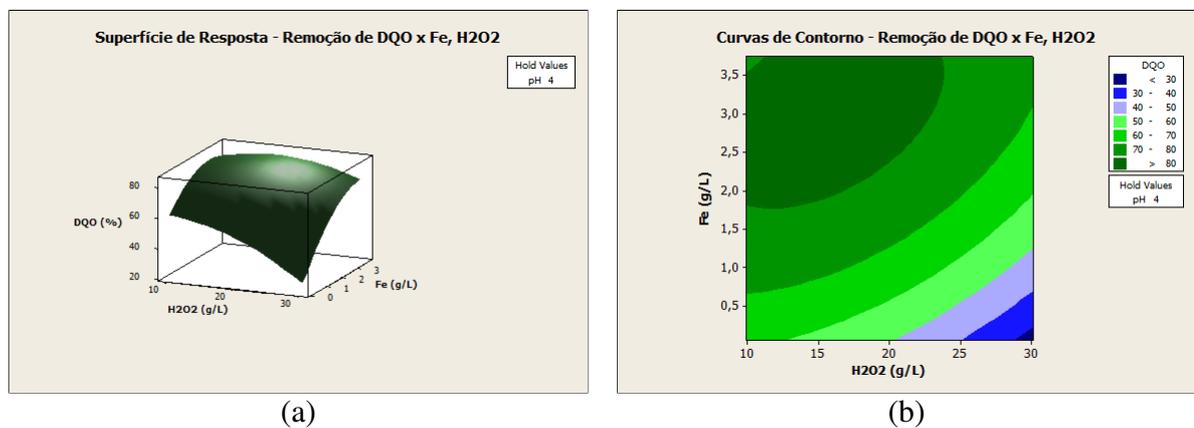


Figura 2.5.16 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função das concentrações de H_2O_2 e Fe na fase de otimização dos fatores principais do POA.

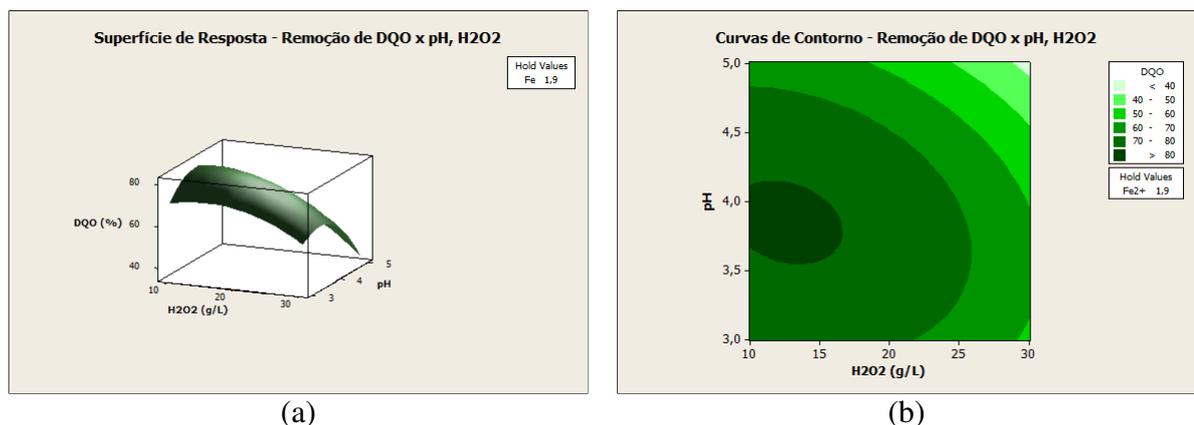


Figura 2.5.17 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de H_2O_2 e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.

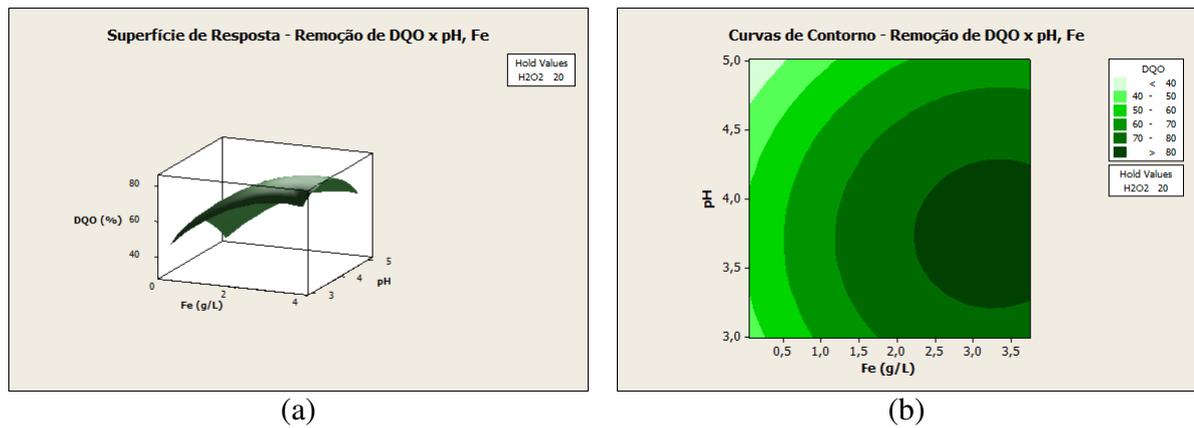


Figura 2.5.18 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de Fe e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.

A identificação das coordenadas do ponto crítico da superfície de resposta obtida foi realizada pela resolução de um sistema com três equações lineares e três incógnitas, decorrentes da aplicação das seguintes derivadas às equações obtidas para as superfícies:

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_1} = 2,4695 - 0,1316X_1 + 0,3864X_2 - 0,4028X_3 \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_2} = 10,6638 - 6,0512X_2 + 0,3864X_1 + 0,4167X_3 \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_3} = 96,3290 - 23,9232X_3 - 0,4028X_1 + 0,4167X_2 \quad (2.51)$$

Fazendo com que $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_1} = 0$, $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_2} = 0$ e $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_3} = 0$, temos como solução do sistema:

$$X_1 = 16,0616; X_2 = 3,0501 \text{ e } X_3 = 3,8092 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 = 16,0 \text{ g/L, Fe} = 3,0 \text{ g/L e pH} = 3,8$$

Vale destacar que o valor ótimo da concentração de solução de H_2O_2 (16,0 g/L) obtido para o lixiviado bruto com concentração de 2.834 mg/L corresponde ao fator multiplicador de agente oxidante no POA de 1,7 g H_2O_2 / g $\text{DQO}_{\text{Lixiviado bruto}}$. Ainda assim, analisando a proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$ para os valores críticos encontrados na otimização do modelo, o valor ótimo para a proporção de reagentes é de 1:5,3.

A resolução do sistema foi realizada utilizando-se o método de Cramer, ou seja, para o sistema:

$$A \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} = B$$

Onde A é a matriz dos coeficientes das equações lineares obtidas pela derivação das equações das superfícies e B é a matriz contendo os termos independentes destas mesmas equações lineares.

As respostas para as incógnitas X_1 , X_2 e X_3 é dado por:

$$\begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D_x / D \\ D_y / D \\ D_z / D \end{vmatrix}$$

Sendo D o determinante da matriz dos coeficientes das equações lineares e D_{x1} , D_{x2} e D_{x3} os determinantes para as matrizes dos coeficientes das equações lineares, colocando-se B nas colunas de X_1 , X_2 e X_3 respectivamente temos:

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{23} & a_{33} \end{vmatrix}; D_x = \begin{vmatrix} b_1 & a_{12} & a_{13} \\ b_2 & a_{22} & a_{23} \\ b_3 & a_{23} & a_{33} \end{vmatrix}; D_y = \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 & a_{13} \\ a_{21} & b_2 & a_{23} \\ a_{31} & b_3 & a_{33} \end{vmatrix}; D_z = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & b_2 \\ a_{31} & a_{23} & b_3 \end{vmatrix}$$

A análise dos resíduos, apresentada na Figura 2.5.19, foi realizada com o intuito de reforçar a confiabilidade do ajuste do modelo. Todos os indícios de distribuição normal sobre a distribuição dos resíduos foram diretamente observados nos gráficos de Probabilidade Normal e Histograma. Verificou-se ainda variância constante ao longo de todos os níveis dos fatores e nenhum ponto discrepante nos dados no gráfico de Resíduos *versus* Valores Ajustados. Também não foi verificado efeito devido à ordem de coleta dos dados, sendo constatada no gráfico de Resíduos *versus* Ordem de Observação.

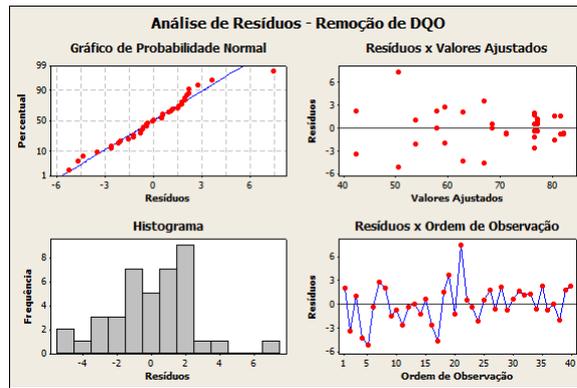


Figura 2.5.19 - Análise de resíduos para o delineamento composto central rotacional 23 para eficiência de remoção de DQO na fase de otimização dos fatores principais do POA.

As superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta geração de lodo para os fatores principais do processo foram geradas, de forma análoga à resposta anterior, para avaliação da produção de sólidos durante o tratamento. Estes gráficos permitem constatar que para os valores críticos dos fatores avaliados nesta etapa, a geração de lodo situa-se próximo a zona de geração mínima atingida nos ensaios. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 2.5.20, 2.5.21 e 2.5.22.

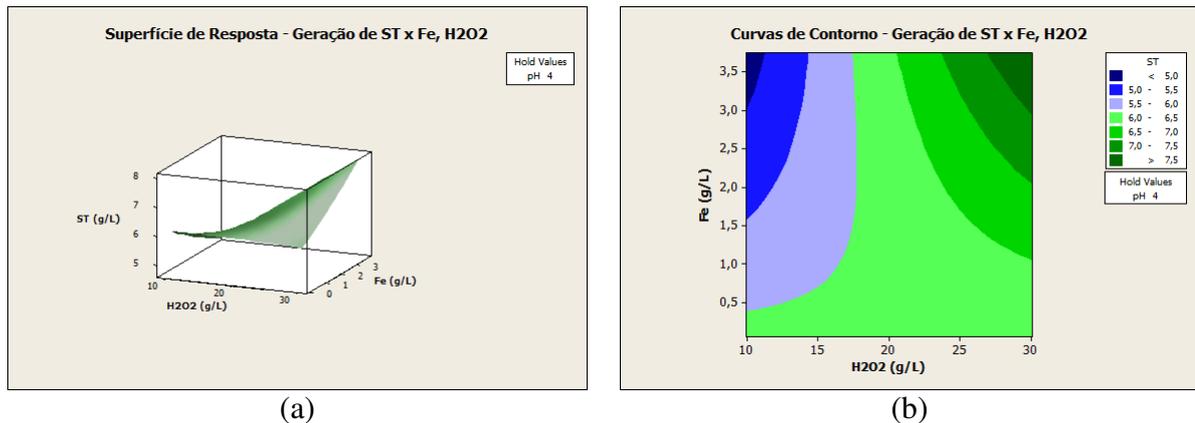


Figura 2.5.20 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função das concentrações de H₂O₂ e Fe na fase de otimização dos fatores principais do POA.

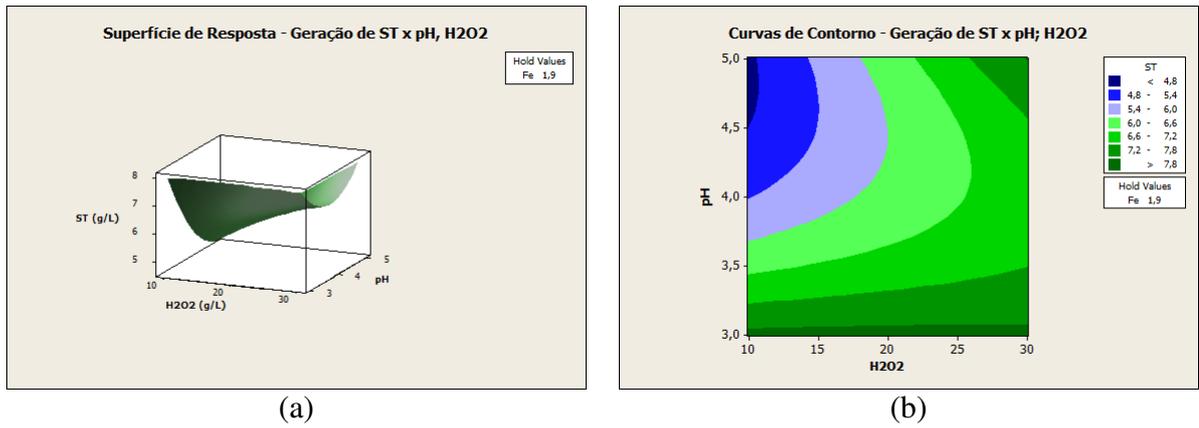


Figura 2.5.21 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função da concentração de H_2O_2 e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.

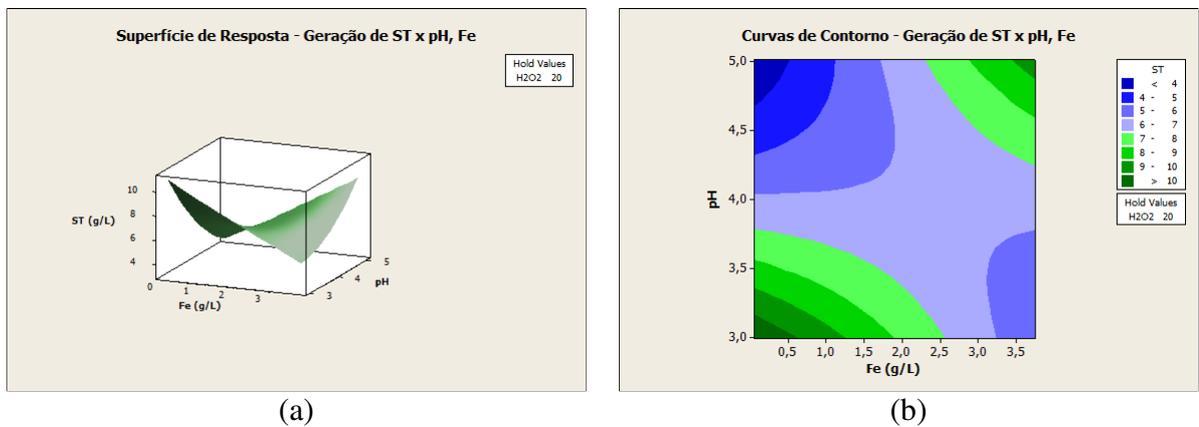


Figura 2.5.22 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função da concentração de Fe e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.

Para reforçar a confiabilidade do modelo, a análise de resíduos foi realizada. Pelo gráfico da Figura 2.5.23 pode-se verificar distribuição normal dos dados, variância constante ao longo de todos os níveis dos fatores, não sendo observados pontos discrepantes, e ausência de interferência na resposta devida à ordem de coleta dos dados.

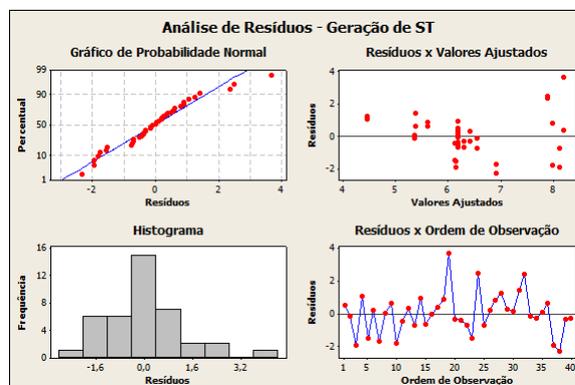


Figura 2.5.23 - Análise de resíduos para o delineamento composto rotacional 23 para geração de lodo em termos de ST.

5.1.3 Validação do processo de otimização e verificação de controle

Com a finalidade de testar as equações ajustadas e o controle do processo, foram realizados dez ensaios em condições otimizadas. Os resultados em função dos fatores principais e auxiliares do processo, com suas respectivas respostas (teórica e real), e os gráficos de controle do processo são apresentados nas Tabelas 2.5.6 e 2.5.7; e Figura 2.5.24 respectivamente.

Tabela 2.5.6 - Fatores principais do processo otimizado e eficiência de remoção de DQO estimada e real.

Ensaio	H ₂ O ₂ (g/L)	Fe:H ₂ O ₂ (g/L)	pH	Remoção de DQO estimada (%)	Remoção de DQO real (%)	Desvio padrão (%)
1	13,7	2,6	3,83	83,7	75,9	5,5
2	13,8	2,6	3,78	83,7	77,9	4,1
3	13,6	2,6	3,81	83,7	76,1	5,4
4	13,4	2,5	3,80	83,4	76,9	4,6
5	12,6	2,4	3,79	83,0	74,3	6,2
6	13,9	2,6	3,88	83,7	77,6	4,3
7	13,8	2,6	3,85	83,7	76,6	5,0
8	13,8	2,6	3,82	83,7	78,4	3,8
9	13,5	2,6	3,92	83,6	80,3	2,3
10	12,8	2,4	3,97	83,0	73,9	6,4
					Média:	4,8

Tabela 2.5.7 - Fatores auxiliares do processo otimizado e produção de lodo estimada e real.

Ensaio	V _m (rpm)	T (min)	Produção de ST estimada (g/L)	Produção de ST real (g/L)	Desvio padrão (g/L)
1	115	28	4,3	3,9	0,3
2	115	28	4,3	4,3	0,0
3	115	28	4,3	3,6	0,5
4	115	28	4,3	3,7	0,5
5	115	28	4,3	2,9	1,0
6	115	28	4,3	2,8	1,1
7	115	28	4,3	3,8	0,3
8	115	28	4,3	4,0	0,2
9	115	28	4,3	4,5	0,2
10	115	28	4,3	4,4	0,1
				Média:	0,4

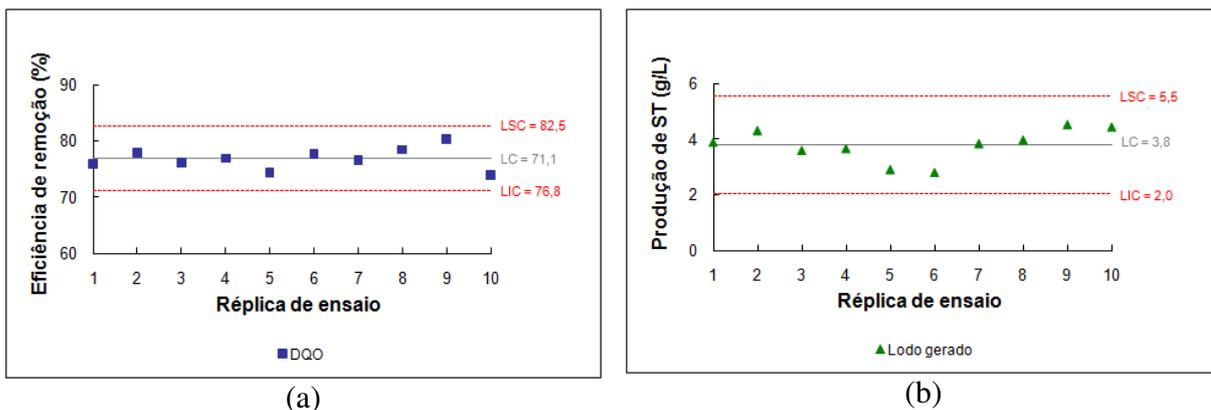


Figura 2.5.24 - Verificação de controle do processo: (a) Eficiência de remoção de DQO e (b) Produção de lodo no POA.

A média dos desvios em relação às respostas eficiência de remoção de DQO e produção de lodo situam-se abaixo de $\pm 10\%$ da resposta estimada (teórica), sendo os valores dos desvios iguais a 4,8% para a eficiência de remoção de DQO, correspondendo à 5,7% da resposta estimada, e 0,4 g/L para a produção de lodo, correspondendo à 9,3% do calculado. Diante dos valores encontrados, o processo de otimização foi considerado válido.

Pelos gráficos de controle do processo, os resultados apontam uma remoção média de DQO em torno de 76,9%. Este resultado mostra um ganho, em termos de eficiência de remoção de DQO, do processo otimizado em relação não otimizado (sugerido pela literatura), que apresentou eficiência menor em torno de 63%. Como verificação de controle do processo, as respostas para todos os ensaios situaram entre limites inferior e superior de controle, indicando que o processo está sobre controle operacional.

5.2 Avaliação da eficiência do POA

5.2.1 Caracterização coletiva específica

A Tabela 2.5.8 apresenta os valores dos parâmetros avaliados na caracterização coletiva específica do lixiviado bruto e pós-tratamento físico-químico por POA/Fenton. Ressalta-se que a caracterização do efluente tratado se refere à fração sobrenadante sem o emprego da etapa de neutralização. Para esta caracterização foram realizados dez ensaios de POA, em condições otimizadas, para diferentes coletas de lixiviado bruto.

Tabela 2.5.8 - Caracterização coletiva específica do lixiviado bruto e efluente pós-POA.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Lixiviado bruto				Pós-POA (SN)			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio	Máx.	Mín.	Média	Desvio
Cor real	uH	568	420	467	60	128	92	110	12
Cor aparente	uH	748	519	590	94	149	107	129	14
DQO	mg/L	2.428	2.220	2.354	94	588	471	548	41
DBO ₅	mg/L	85	50	68	15	150	80	111	24
DBO/DQO	mg/L	0,04	0,02	0,03	0,01	0,26	0,14	0,20	0,04
Carbono Total	mg/L	2.392	2.217	2.304	71	384	344	367	17
Carbono Inorgânico	mg/L	1.384	1.142	1.254	97	56	17	37	18
COT	mg/L	1.090	1.008	1.052	34	352	315	331	16
pH	-	8,44	8,10	8,26	0,15	3,05	2,79	2,93	0,11
Nitrogênio Total	mg/L	1.172	1.036	1.105	57	1.137	1.032	1.085	45
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	1.144	941	1.055	85	1.113	931	1.042	70
Cloretos	mg/L	2.333	2.033	2.190	124	2.266	1.966	2.127	114
Alcalinidade	mg/L	6.041	4.791	5.263	557	-	-	-	-
Fósforo	mg/L	19,6	11,3	14,5	3,7	11,2	2,7	6,4	3,1
ST	mg/L	9.408	8.120	8.801	591	11.318	8.554	9.743	1.002
STF	mg/L	6.002	5.114	5.595	370	4.384	3.144	3.715	445
STV	mg/L	3.736	2.452	3.227	614	7.207	5.332	6.044	688
SST	mg/L	26,5	17,0	22,4	4,1	4,7	3,0	3,9	0,7
SSF	mg/L	4,5	1,5	3,1	1,4	2,0	0,3	0,9	0,6
SSV	mg/L	22,0	15,5	19,3	2,8	4,0	2,0	3,0	0,8
Cádmio	mg/L	0,524	< 0,005	0,466	0,264	0,289	< 0,005	0,158	0,135
Chumbo	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0
Cromo	mg/L	0,49	< 0,05	0,23	0,23	0,32	< 0,05	0,16	0,13
Ferro	mg/L	10,35	2,20	5,68	3,60	318,90	178,38	269,91	53,02
Zinco	mg/L	0,14	0,07	0,10	0,03	0,33	0,02	0,14	0,11

Obs. ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis, SST-Sólidos Suspensos Totais, SSF-Sólidos Suspensos Fixos, SSV-Sólidos Suspensos Voláteis

Em relação à remoção de cor e poluentes orgânicos, pode-se observar uma significativa remoção após o tratamento. Observou-se uma eficiência de remoção de cor e DQO de 76,4 e 76,7% respectivamente. A DQO persistente pode ser justificada pela formação de produtos intermediários estáveis que requerem um maior tempo para oxidação. Vale ressaltar que os valores de DQO foram corrigidos em função da interferência do peróxido residual e da concentração de ferro nos ensaios de DQO.

Notou-se um aumento significativo da relação DBO/DQO, reforçando o citado na literatura de que o POA/Fenton atribui biodegradabilidade ao efluente. Este fato se sustenta na intensa oxidação química dos compostos não biodegradáveis resultando na formação de produtos intermediários biodegradáveis justificando o incremento de DBO observado.

Ainda em referência aos compostos orgânicos, a remoção do CI foi quase que total, cerca de 97%, enquanto que o COT foi removido de forma significativa porém menos intensa, atingindo uma eficiência de remoção próxima a 67%. A relação DQO/COT foi testada no

lixiviado tratado com várias concentrações de DQO, onde se encontrou resultado médio igual a 2,9, valor próximo ao encontrado para o lixiviado bruto, demonstrando uma uniformidade desta relação.

Os baixos valores de pH são consequência da acidificação exigida pelo POA/Fenton, onde o valor ótimo empregado para o lixiviado em estudo, conforme determinado anteriormente, foi de 3,8. Notou-se uma redução do pH após reação de oxidação. Este fato pode estar relacionado com a formação de íons H^+ durante a reação de oxidação, e também de ácidos carbônicos resultantes do CO_2 gerado na mineralização da matéria orgânica. O decréscimo dos valores de alcalinidade após o tratamento, que pode estar associado à reação de PO_4^{-3} e CO_3^{-2} com o radical hidroxila ($\bullet OH$), provavelmente está relacionado com o decréscimo do pH.

O POA/Fenton não atuou satisfatoriamente na remoção de nitrogênio e fósforo, cujas concentrações permaneceram elevadas após o tratamento.

A concentração de sólidos totais no lixiviado após o processo oxidativo aumentou, indicando geração de lodo após a etapa de tratamento. Com base nestes resultados, diferentemente do esperado, pode-se inferir que mesmo após o tratamento ainda persiste no efluente sobrenadante substâncias de natureza orgânica, afirmação essa reforçada pela relação STV/ST (0,62) maior do que a do lixiviado bruto (0,36).

Os metais apresentaram-se em concentrações constantes antes e pós-tratamento. A remoção do cádmio pode estar relacionada com o fenômeno de adsorção uma vez que, com exceção do ferro, se apresenta em concentrações bem mais altas do que os outros metais avaliados. As altas concentrações de ferro após o POA/Fenton são explicadas pelo emprego de sulfato ferroso heptahidratado como catalisador do processo.

O conhecimento dos constituintes do lodo gerado no POA/Fenton permite o entendimento de suas propriedades, podendo assim, contribuir para uma melhor compreensão da reação de oxidação e possíveis soluções deste passivo do tratamento. Após decantação (sem o auxílio da neutralização) e posterior descarte da fração sobrenadante, o lodo foi separado, homogeneizado e caracterizado, sendo os resultados apresentados na Tabela 2.5.9.

Tabela 2.5.9 - Caracterização coletiva específica do lodo gerado no POA.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Lodo gerado no POA			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio
DQO	mg/L	2.857	2.037	2.465	285
CT	mg/L	2.070	1.335	1.734	304
pH	-	2,97	2,82	2,92	0,05
ST	g/L	13,5	12,3	12,9	0,4
STF	g/L	6,8	5,7	6,4	0,4
STV	g/L	7,0	6,2	6,5	0,3
Ferro	mg/L	2.116,5	1.272,3	1.756,5	298,7

ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis

A concentração de compostos de natureza orgânica no lodo pode ser confirmada pelos altos valores de DQO encontrados. Este fato reforça ainda mais o acontecimento do fenômeno de adsorção durante o POA/Fenton. Vale ressaltar ainda que esses valores foram corrigidos em função da interferência da concentração de ferro nos ensaios de DQO. A concentração de CT no lodo foi elevada, situando-se próximo de 1.734 mg/L, corroborando o afirmado anteriormente.

Os valores de pH do lodo apresentaram-se compatíveis com os encontrados no sobrenadante indicando assim estabilidade da reação de oxidação.

Em relação à natureza dos sólidos presentes no lodo, observou-se uma relação STV/ST igual a 0,50, confirmando a presença de compostos orgânicos no lodo, fato esse confirmado pelas concentrações equilibradas de STF e STV. A fração de STF pode ser atribuída à precipitação do ferro na forma de hidróxidos além de outros compostos mineralizados. A alta concentração de ferro no lodo reforça esta afirmativa.

5.2.1.1 Potencial zeta

Com o intuito de avaliar o potencial de formação de lodo no efluente pós-POA, o potencial zeta foi determinado em função da variação do pH. Na Tabela 2.5.10 são apresentados os valores de máximos, mínimos, médios e respectivos desvios obtidos para o parâmetro potencial zeta, bem como as condições dos ensaios realizados (pH e condutividade elétrica).

Tabela 2.5.10 - Potencial zeta do efluente pós-POA.

Ponto	pH	Condutividade elétrica (m.S/cm)	ζ (mV)			
			Máx.	Mín.	Média	Desvio
1	1,0	10,2	-6,2	-3,9	-4,8	0,8
2	2,0	10,0	-10,1	-7,0	-8,5	1,1
3	3,0	10,0	-13,0	-11,3	-12,1	0,7
4	4,0	9,9	-19,5	-17,1	-18,1	1,1
5	5,0	9,2	-29,0	-22,2	-24,3	2,5
6	6,0	12,7	-29,3	-22,2	-24,7	2,4
7	7,0	12,5	-27,2	-22,5	-23,7	1,8
8	8,0	11,7	-24,2	-18,9	-21,3	1,8

Para melhor interpretação dos resultados, os valores médios obtidos para o potencial zeta em relação ao valor de pH foram apresentados (Figura 2.5.25) com o intuito de determinação do ponto isolétrico do efluente pós-POA, ou seja, quando este parâmetro atinge valor próximo de zero.

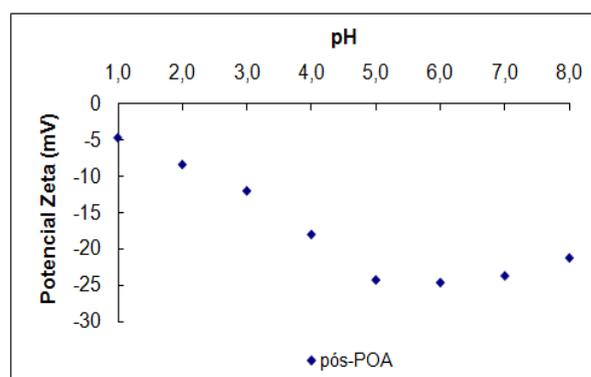


Figura 2.5.25 - Potencial zeta do efluente pós-POA.

Os resultados indicaram que para o pH obtido no final do POA/Fenton otimizado para o lixiviado em estudo, valor próximo a 3,0, as medidas de potencial zeta apresentam valores deste parâmetro próximo a -10 mV. Em relação ao potencial de formação do lodo no POA/Fenton, este será intensificado quando houver condição favorável de coagulação. Esta condição ocorre quando o potencial zeta for próximo de zero, definido como ponto isoelétrico (PIE). Segundo Eckenfelder (1989), a coagulação em termos práticos usualmente ocorre dentro de uma faixa deste potencial que varia entre $\pm 0,50$ mV, apesar de notar-se tendência de aglomeração à medida que o potencial zeta atinge ± 10 mV ou menos. Sendo assim, os resultados mostraram que durante a POA/Fenton ocorre condição favorável à coagulação e, conseqüentemente, a formação de sólidos suspensos no líquido reacional.

5.2.2 Caracterização coletiva específica

5.2.2.1 DQO inerte *versus* biodegradabilidade

Na Figura 2.5.26 são apresentados os valores de DQO inerte e biodegradabilidade, empregando amostras de lixiviado bruto e pós-POA quando submetidos à degradação aeróbia.

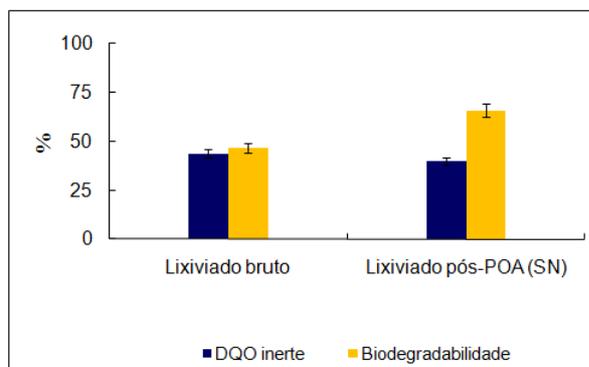


Figura 2.5.26 - Percentual de DQO inerte e biodegradabilidade do lixiviado bruto e do sobrenadante do efluente pós-POA.

Observa-se uma fração de DQO inerte do lixiviado bruto e tratado igual a 44 e 40% respectivamente. Nestes resultados não se observou alteração significativa de fração de DQO inerte após o tratamento, sugerindo assim que os compostos intermediários gerados no POA apresentam natureza refratária em vista que a eficiência de remoção de DQO é elevada.

Para compatibilidade dos cálculos de biodegradabilidade realizados anteriormente na caracterização do lixiviado bruto, a fração de substrato oxidada para o catabolismo foi desconsiderada ($f_e = 1,0$). O lixiviado bruto apresentou biodegradabilidade máxima de 46,6%, sendo que após o tratamento o efluente pós-POA apresentou um sensível aumento de biodegradabilidade em condições aeróbias (65,8%), confirmando o afirmado por Bull e Zeff (1991), como consequência da oxidação parcial de poluentes complexos.

De um modo geral, apesar da elevada eficiência atingida no POA/Fenton, este processo ainda não é capaz de enquadrar o efluente de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação vigente, conforme também constatado por Gomes (2009), sugerindo assim conjugações de processos físico-químicos para lixiviados com características similares ao estudado.

5.2.2.2 Distribuição de massa molar

Na Figura 2.5.27 são apresentadas as caracterizações das frações das amostras de lixiviado bruto e pós-POA obtidas da ultrafiltração com membranas de 1, 5, 10 e 100 kDa. Os resultados obtidos são referentes à média dos ensaios realizados em triplicata para cada

efluente. As figuras apresentam, para cada fração de massa molar, o percentual e a concentração de carboidratos, lipídeos, proteínas e substâncias húmicas expressos em DQO. A denominação “outros” foi atribuída à fração de compostos não identificada, quantificados pela diferença entre os valores de DQO e o somatório da fração de carboidratos, lipídeos, proteínas e substâncias húmicas expressos em DQO.

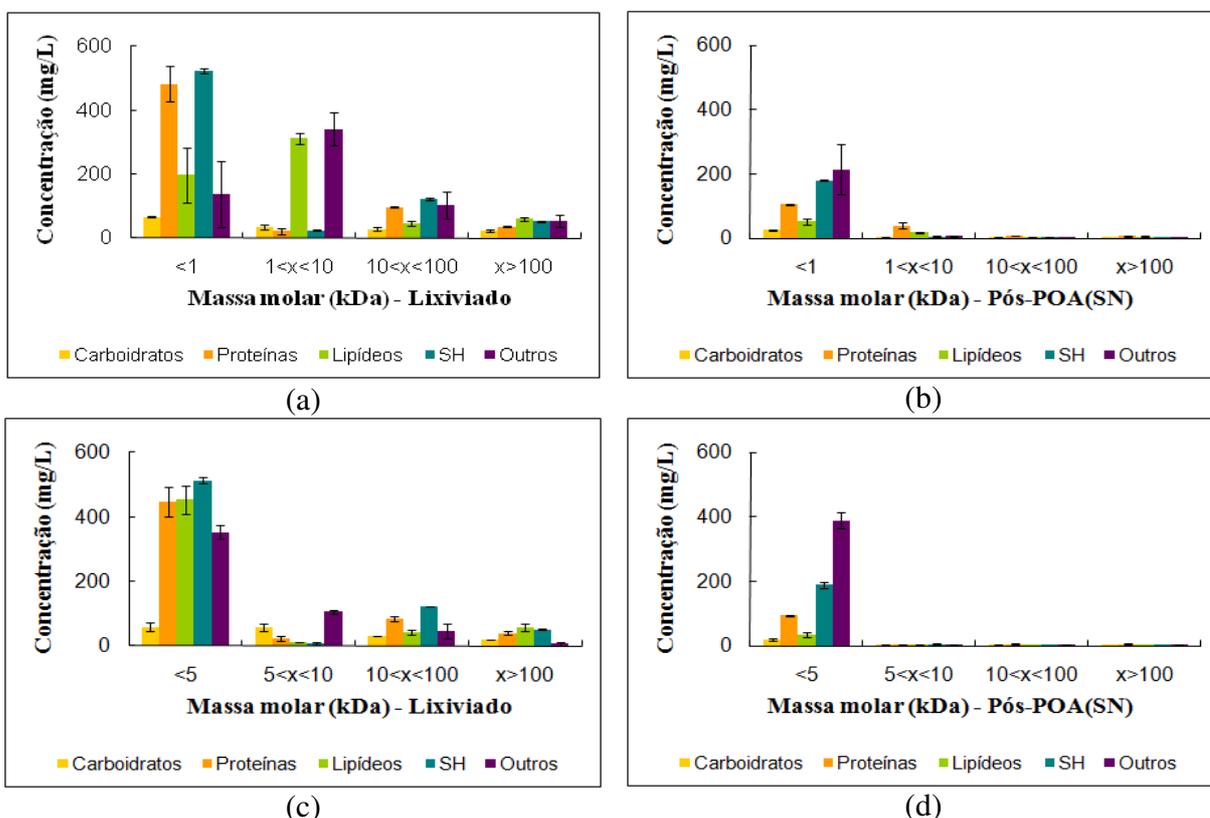


Figura 2.5.27 - Distribuição de massa molar: (a) Lixiviado bruto empregando membranas de 1, 10 e 100 kDa; (b) Efluente pós-POA empregando membranas de 1, 10 e 100 kDa; (c) Lixiviado bruto empregando membranas de 5, 10 e 100 kDa e (d) Efluente pós-POA empregando membranas de 5, 10 e 100 kDa.

De acordo com os resultados obtidos, o POA/Fenton atuou, eficientemente, na remoção de todas as frações de massa molar. Pode-se afirmar, praticamente, que os compostos residuais ao tratamento classificam-se com massas molares inferiores a 5 kDa.

Em relação aos compostos com massa molar menor que 1 kDa, proteínas, carboidratos e lipídeos foram oxidados quase totalmente pelo agente oxidante, enquanto que a fração de substâncias húmicas, apesar da significativa remoção (60%), persistiu. A fração denominada “outros” apresentou incremento de seu valor. Este aumento pode ser associado aos produtos intermediários produzidos durante o processo oxidativo. A não subsequente oxidação destes compostos pode ser relacionada à cinética de degradação destes compostos, desfavorecida em

relação ao tempo de reação adotado, uma vez que os ensaios foram realizados em condições otimizadas não havendo assim as limitações de reagentes. Este fato corrobora a hipótese de que as substâncias húmicas e fração denominada “outros” apresenta natureza refratária, uma vez que o efluente final é constituído principalmente destas frações.

A atribuição de biodegradabilidade do POA também pode estar associada, principalmente, à mineralização total ou parcial de substâncias húmicas presentes com massa molar entre 10 e 100 kDa, referenciada como ácidos húmicos, por suas características inerte e concentração expressiva nestas faixas.

5.2.2.3 Substâncias húmicas

A Figura 2.5.28 apresenta os resultados quantitativos encontrados das substâncias húmicas presentes no lixiviado pré e pós-tratamento, bem como no lodo gerado do POA/Fenton.

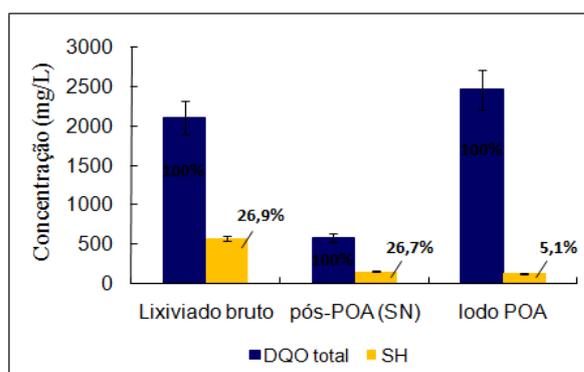


Figura 2.5.28 - Concentração de substâncias húmicas e DQO total do lixiviado bruto, efluente pós-POA e do lodo gerado no POA.

Os ensaios mostraram uma eficiência de oxidação de substâncias húmicas de 50,3%, sendo que do percentual remanescente, 27,2% se encontram dissolvidas no sobrenadante e 22,4% adsorvidas no lodo gerado. Nota-se também que essas substâncias representam o mesmo percentual (aproximadamente 27%) em relação à DQO total, tanto para o lixiviado bruto quanto para o tratado. No lodo, essas substâncias representam apenas 5,1% do total de DQO, o que representa baixa adsorvidade das substâncias húmicas.

A Figura 2.5.29 apresenta os resultados de qualitativos encontrados das substâncias húmicas presentes no lixiviado pós-tratamento por POA/Fenton e no lodo gerado.

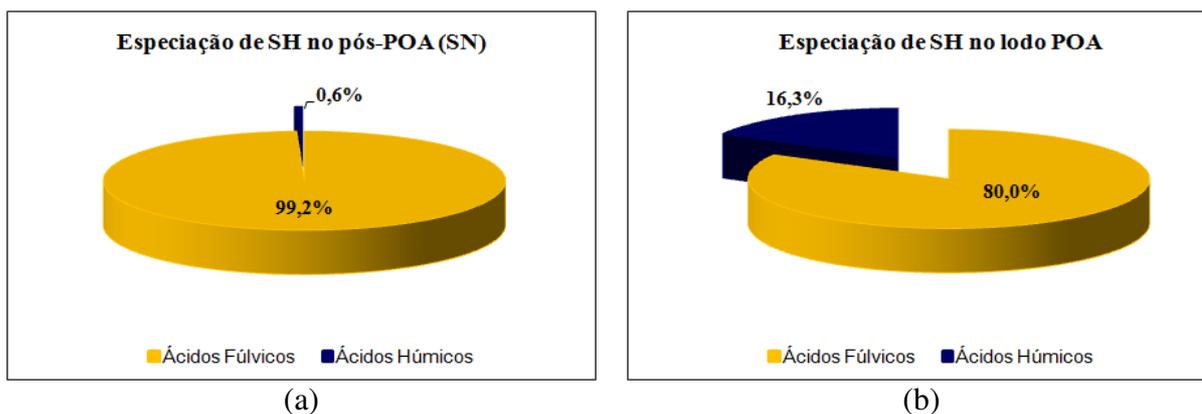


Figura 2.5.29 - Especificação de substâncias húmicas: (a) Efluente pós-POA; (b) Lodo gerado no POA.

Dentre as espécies de substâncias húmicas, foi caracterizado quase que a totalidade de ácidos fúlvicos no lixiviado tratado (99,2%). Este resultado pode ser compreendido através da eficácia do POA em frações de maiores massas molares. Nas espécies de substâncias húmicas do lodo gerado no POA, detectou-se um percentual de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos de 80,0 e 16,3% respectivamente. O percentual de ácidos húmicos no lodo do POA foi compatível com o encontrado no lixiviado bruto, resultado da adsorção destas substâncias quando ainda no início da reação de oxidação.

5.3 *Balanço de massa*

De forma a entender melhor o comportamento de alguns compostos durante o POA/Fenton, foi feito um balanço de massa integrando as várias fases do processo através dos seguintes parâmetros indicadores de matéria orgânica: substâncias húmicas, DQO e carbono total; e para os teores de sólidos totais e ferro total. A Figura 2.5.30 apresenta as concentrações médias de dez ensaios de POA, realizados em condições otimizadas, dos parâmetros avaliados no lixiviado bruto e em cada fase gerada após o tratamento.

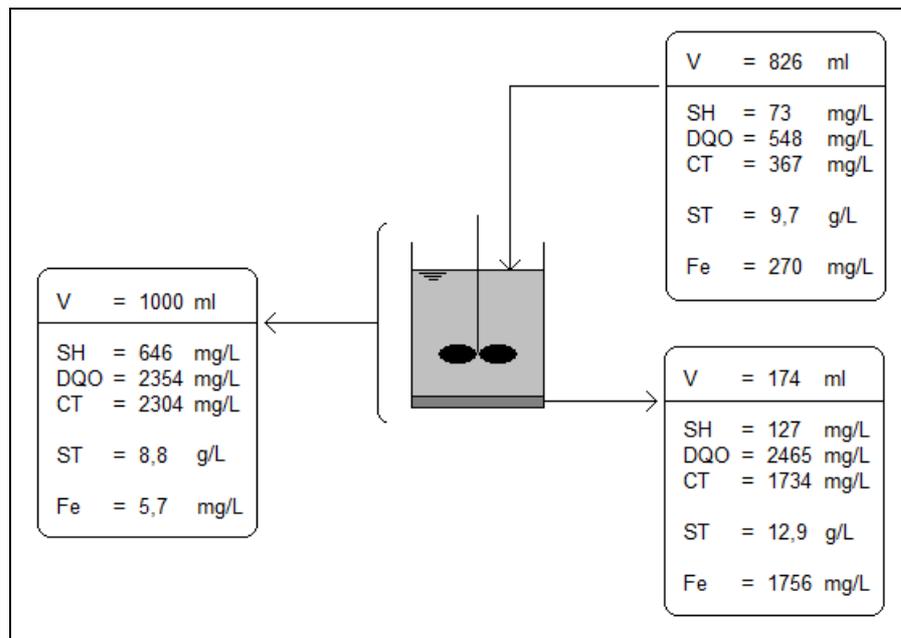


Figura 2.5.30 - Concentrações de SH, DQO, CT, ST e Fe nas diferentes fases POA.

A Tabela 2.5.11 apresenta o resultado do balanço de massa para os parâmetros avaliados. Este estudo possibilita um melhor detalhamento da dinâmica de remoção de poluentes.

Tabela 2.5.11 - Balanço de massa de SH, DQO, CT, ST e Fe no POA.

Balanço de massa				
Massa inicial (C_1V_1) = Massa residual (C_2V_2) + Massa adsorvida (C_3V_3) + Massa oxidada				
	Massa inicial (mg)	Massa residual (mg)	Massa adsorvida (mg)	Massa oxidada (mg)
SH	646 (100%)	60 (9,3%)	22 (3,4%)	564 (87,3%)
DQO	2354 (100%)	453 (19,2%)	429 (18,2%)	1472 (62,6%)
CT	2304 (100%)	303 (13,2%)	302 (13,1%)	1699 (73,7%)
Massa inicial (C_1V_1) = Massa sobrenadante (C_2V_2) + Massa decantada (C_3V_3) - Massa gerada				
	Massa inicial (g)	Massa sobrenadante (g)	Massa decantada (g)	Massa gerada (g)
ST	8,8 (100%)	8,0 (91,0%)	2,2 (25,0%)	1,4 (15,9%)
Massa inicial (C_1V_1) = Massa sobrenadante (C_2V_2) + Massa decantada (C_3V_3) - Massa adicionada				
	Massa inicial (mg)	Massa sobrenadante (mg)	Massa decantada (mg)	Massa adicionada* (mg)
Fe	5,7 (100%)	223,0 (43,8%)	305,6 (60,1%)	523,0

*1,7 g H₂O₂ para cada g DQO → 4,0 g H₂O₂ para DQO = 2,354 g/L
 quantidade por litro de solução H₂O₂ a 30% (ml): 13,3
 quantidade por litro de FeSO₄·7H₂O (proporção FeSO₄·7H₂O: Fe₂ = 5,3:1) (g): 2,5
 quantidade por litro de Fe (mg): (2,5/4,98) x 1000 = 502

Em relação aos parâmetros indicadores de matéria orgânica, a massa total inicial equivale à fração persistente ao tratamento presente na fase sobrenadante do efluente do tratamento

(massa residual), a fração adsorvida no lodo gerado (massa adsorvida) e a fração mineralizada durante a oxidação.

Nota-se uma eficiência média de oxidação de DQO de 62,6%, e uma capacidade de adsorção de DQO, por parte do lodo gerado, de 18,2%. Estes resultados mostram o fenômeno de adsorção durante a reação de oxidação contribui para a eficiência de remoção de matéria orgânica do POA. Entretanto, apesar das restritas considerações sobre a literatura sobre o lodo gerado no POA, deve-se considerar que este subproduto do processo constitui-se um passivo ambiental, necessitando de um tratamento prévio antes de sua destinação final. Vale ressaltar que resultados similares foram observados para o CT. Pode-se observar também que, diferentemente do comportamento da DQO, as substâncias húmicas apresentaram uma maior susceptibilidade à oxidação, apresentando massa oxidada de 87,3%. Esse resultado reforça ainda mais a refratibilidade de compostos desconhecidos no lixiviado (ver item 5.2.2.2).

A diferença entre a massa de ST das fases posterior ao tratamento e a massa de ST do lixiviado bruto equivale à massa de sólidos produzida durante o tratamento. A diferença encontrada pode se atribuída à formação de lodo resultante da coagulação de substâncias dissolvidas e/ou produtos intermediários gerados. Resultados anteriores desta pesquisa mostraram condições favoráveis ao acontecimento da coagulação durante o POA. Constatou-se um incremento na massa de ST de aproximadamente 16%.

O ferro é empregado como catalisador do POA/Fenton não sendo consumido durante o processo. A massa inicial deste metal corresponde à concentração do lixiviado bruto somada à quantidade requerida no processo. De acordo com a otimização do processo, foi necessário uma massa de ferro igual a 502 mg para o tratamento de 1 L de efluente. Nesse contexto, o balanço de massa desse composto mostrou que o valor real da massa adicionada foi compatível com o valor teórico.

5.4 Estudo cinético de reação do POA

Para subsidiar o estudo cinético, as Figura 2.5.31 e 2.5.32 apresentam, respectivamente, os resultados do decaimento de DQO em função do tempo, e os parâmetros de controle da reação de oxidação do POA.

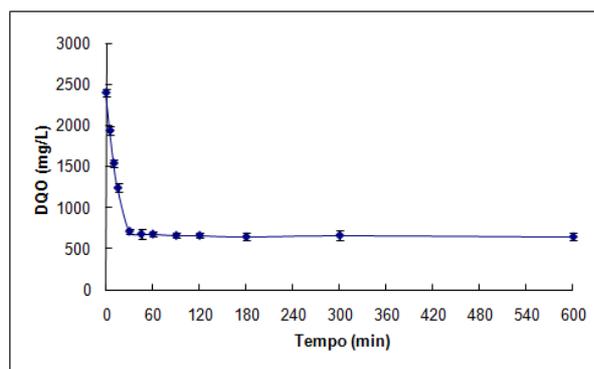


Figura 2.5.31 - Decaimento de DQO em função do tempo durante a reação de oxidação do POA.

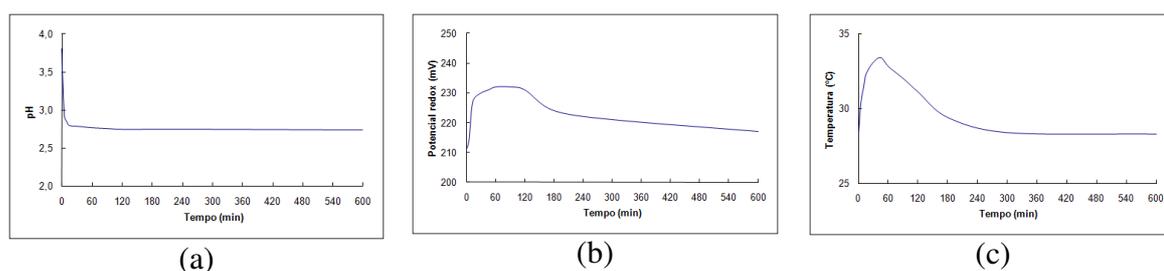


Figura 2.5.32 - Parâmetros de controle da reação de oxidação do POA: (a) pH; (b) Potencial redox e (c) Temperatura do líquido reacional.

Os parâmetros de controle da reação do POA mostraram que a reação apresentou próxima da estabilidade a partir de 30 minutos do seu início, quando apresentou remoção de DQO em torno de 70%. Após esse tempo, a remoção de DQO continuou, a valores pouco significativos, até 90 minutos de reação, não se observando mais redução de DQO após esse tempo.

O abaixamento do pH do meio se deve, essencialmente, à formação de íons H^+ (ver Equações 2.6 e 2.7). A estabilização do pH indica a estagnação das equações secundárias do POA/Fenton e, como consequência, das reações de geração de radicais hidroxila.

O potencial redox pode ser aumentado por oxidação química em função da geração de $\bullet OH$ (MARCHIORETTO, 2003). No início da reação há a liberação desses radicais aumentando-se assim a tendência a oxidar espécies no meio. Em consequência da redução da geração de radicais hidroxila e consumo dos mesmos para oxidação da matéria orgânica o potencial redox reduz.

Por se tratar de um processo exotérmico, a temperatura do líquido reacional durante o POA/Fenton aumenta enquanto acontece reação de oxidação. O gradativo decréscimo da temperatura pode ser explicado em consequência da perda de calor durante o contato líquido-ar acarretado pela agitação constante.

Os dados de reação foram analisados usando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e pseudo-segunda ordem, onde os resultados são mostrados na Figura 2.5.33.

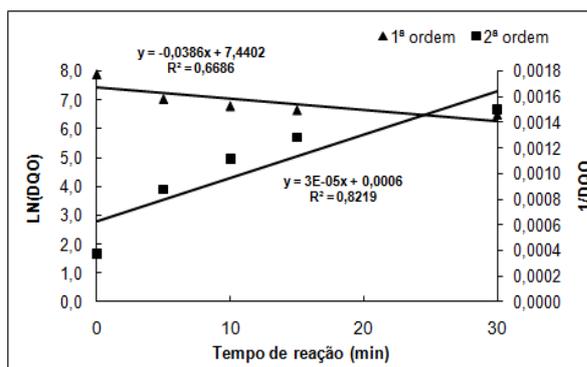


Figura 2.5.33 - Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem durante a reação Fenton.

Observa-se que os dados de decaimento de DQO durante a oxidação não se ajustam aos modelos cinéticos avaliados. Isto provavelmente se deve à ocorrência do fenômeno de adsorção de matéria orgânica no lodo formado durante a reação. Para verificar tal hipótese foram realizados ensaios de adsorção cujos resultados são apresentados no item a seguir.

5.5 Avaliação da adsorção durante o POA

5.5.1 Cinética de adsorção

Os experimentos cinéticos foram realizados pelo modo estático, com massa conhecida de lodo, em contato com lixiviado com diferentes concentrações de matéria orgânica em termos de DQO obtidas através de diluições do lixiviado bruto, em pH 8,3 (bruto), sendo que os experimentos se estenderam por 24 horas à $25 \pm 2^\circ\text{C}$, onde eram retiradas alíquotas periódicas e analisadas quanto a DQO. Os resultados mostraram uma maior adequação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A Tabela 2.5.12 apresenta os coeficientes obtidos de cada modelo cinético testado e seus respectivos coeficientes de correlação.

Tabela 2.5.12 - Coeficientes experimentais dos modelos cinéticos avaliados na cinética de adsorção.

DQO inicial (mg/L)	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_{a1} (h^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_{a2} (g/mg.min)	R^2
2211	960,49	170,37	0,3161	0,7015	1.000,00	0,0025	0,9994
1689	801,29	119,27	0,2650	0,6456	833,33	0,0036	0,9994
1266	479,76	89,97	0,2642	0,7223	500,00	0,0067	0,9998
844	366,37	57,88	0,2472	0,6896	370,37	0,0104	0,9999
422	211,69	29,90	0,1938	0,6186	217,39	0,0192	0,9998

O modelo pseudo-segunda ordem apresentou melhor correlação aos dados ($R > 0,99$). Este modelo assume que a quimiossorção é o mecanismo dominante e controla a adsorção (Ho, 2006). Na Figura 2.5.34 são apresentadas as curvas resultantes da aplicação do modelo pseudo-segunda ordem aos dados de adsorção em termos de DQO para lixiviados com diferentes concentrações de matéria orgânica.

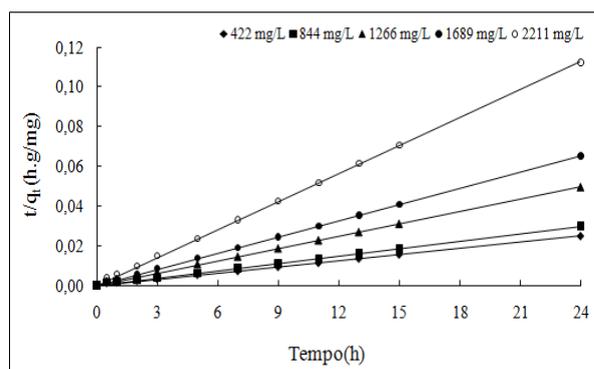


Figura 2.5.34 - Resumo dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem.

Os valores do parâmetro k_{a2} diminuem com o aumento da concentração de matéria orgânica no lixiviado, o que já era esperado uma vez que com o aumento da concentração de matéria orgânica no meio reduz-se também o número de sítios ativos disponíveis para adsorção em função da saturação do adsorvente.

5.5.2 Isoterma de adsorção

Para melhor compreensão do fenômeno de adsorção das substâncias orgânicas por parte do lodo gerado no POA, foram investigados estudos de equilíbrio e posterior construção da isoterma de adsorção. Primeiramente foi avaliado o efeito do tempo de adsorção no equilíbrio da adsorção para os ensaios realizados com lixiviado com diferentes concentrações de matéria orgânica em termos de DQO. Na Tabela 2.5.13 são apresentados os coeficientes experimentais obtidos para os modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas na avaliação da

adsorção. Na Figura 2.5.35 (a) o efeito do tempo para o equilíbrio da adsorção é apresentado, enquanto que na Figura 2.5.35 (b) é apresentada a isoterma de adsorção obtida para os dados experimentais e sua respectiva comparação com as seguintes isotermas sugeridas pela literatura: Langmuir, Freundlich e BET.

Tabela 2.5.13 - Coeficientes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas na avaliação da adsorção.

Isoterma	Coeficientes	Unidade	Valor
Langmuir	q_m	mg/g	2000,00
	K	L/mg	0,00049
Freundlich	K	L/mg	1,98
	n	-	1,18
BET	K	L/mg	8,67
	B	-	384,61

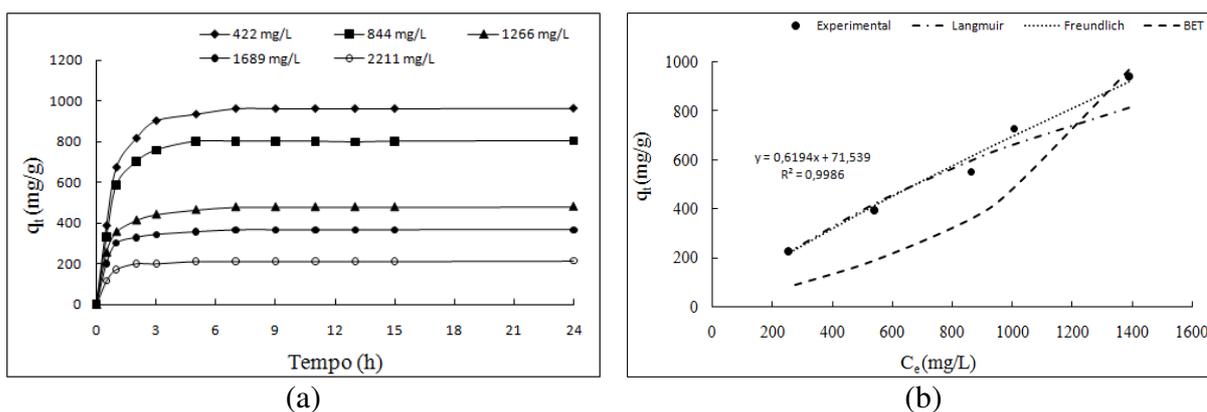


Figura 2.5.35 - Estudo (a) Efeito do tempo de agitação no equilíbrio de adsorção para as diferentes concentrações de DQO avaliadas em relação à remoção de DQO; (b) Isotermas de adsorção experimental e referenciada na literatura.

Observa-se pela Figura 2.5.35 (a) que ocorre uma rápida adsorção inicial seguida pela redução da taxa de adsorção. A etapa de rápida de adsorção provavelmente está relacionada com a difusão na camada limite. Após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade diminui, devido à difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente. Observa-se que quanto maior a quantidade de matéria orgânica disponível no meio, mais suavemente as substâncias são adsorvidas no lodo. Entretanto, para menores quantidades de matéria orgânica disponível no meio a adsorção inicial é rápida, indicando uma rápida interação entre as substâncias a serem adsorvidas e o lodo.

Observa-se também que a quantidade de substância adsorvida pelo lodo aumenta com o tempo até atingir um valor a partir do qual não é possível a remoção de mais substâncias do meio. Neste ponto a quantidade adsorvida pelo lodo atingiu o equilíbrio dinâmico. Na Figura 2.5.35 (b) é apresentada a correlação entre a concentração de DQO da fase líquida com a quantidade de matéria orgânica adsorvida pelo lodo no equilíbrio para os dados obtidos experimentalmente e sua respectiva comparação com as isothermas de Langmuir, Freundlich e BET. Pode-se observar assim que dos dados experimentais seguem comportamento de acordo com a isoterma de Freundlich.

5.6 Avaliação da sedimentabilidade do lodo gerado no POA

O perfil de sedimentação do lodo gerado no POA foi avaliado através das curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação obtidas no teste da proveta. Na Figura 2.5.36 são apresentadas as curvas respostas do teste.

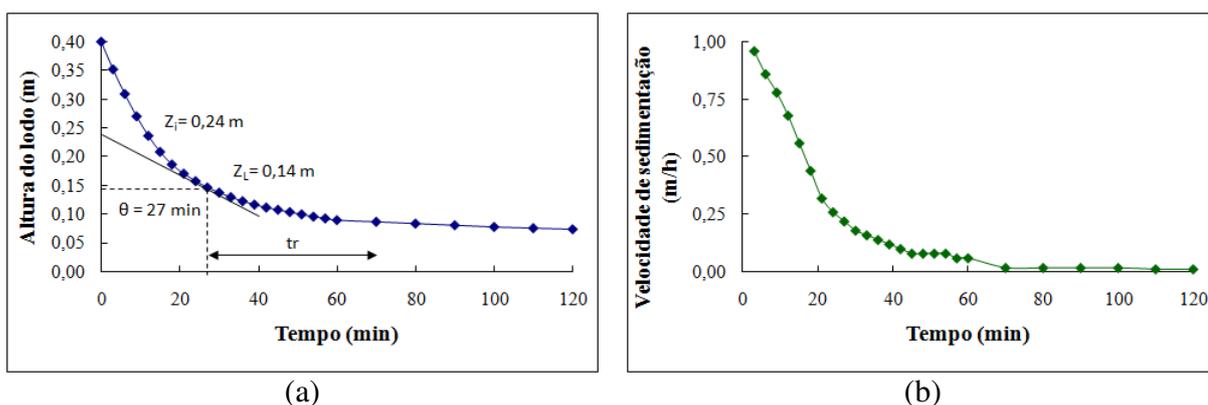


Figura 2.5.36 - Avaliação da sedimentabilidade do lodo gerado no POA: (a) Curva de sedimentação e (b) Curva de velocidade de sedimentação.

Nota-se que o tempo crítico de sedimentação, ou seja, aquele a partir do qual se pode observar apenas duas fases no líquido, foi de 27 minutos. Foi observado também o término do tempo de compactação do lodo próximo aos 70 minutos de ensaio. A velocidade média de sedimentação calculada com base na curva de velocidade de sedimentação foi de 0,56 m/h. Estes resultados indicam baixa sedimentabilidade do lodo gerado no POA. De acordo com von Sperling (2001), o lodo pós-POA apresentou classificação referente ao IVL como de péssima sedimentabilidade (> 300 ml/g). Na Tabela 2.5.14 é apresentado o resultado obtido.

Tabela 2.5.14 - IVL do lodo gerado pós-POA.

Amostra	SST (mg/L)	Z_0 (m)	$Z_{30'}$ (m)	IVL (ml/g)
Pós-POA + lodo	1.067	0,137	0,400	321

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de otimização do POA/Fenton permitiu um melhor aproveitamento deste tratamento ao efluente em estudo. Os resultados mostraram uma elevação, em termos de eficiência de remoção de DQO, do processo otimizado em relação ao sugerido pela literatura, de 63% para 76,9%. A otimização também atuou no controle da geração de lodo resultante do POA. As repostas se mostraram estáveis quando os fatores que interferem no processo foram aplicados em seus valores ajustados, sendo estas situadas entre limites de controle.

Em relação ao POA/Fenton, observou-se uma eficiência de remoção de cor e DQO de 76,4 e 76,7% respectivamente. A DQO persistente pode estar associada à formação de produtos intermediários estáveis que requerem um maior tempo para oxidação.

Notou-se um aumento significativo da relação DBO/DQO, reforçando o citado na literatura de que o POA/Fenton atribui biodegradabilidade ao efluente. Este fato se sustenta na intensa oxidação de compostos degradáveis quimicamente e incremento de DBO, que pode ser justificado pela formação de produtos intermediários degradáveis bioquimicamente.

O POA/Fenton não atuou satisfatoriamente na remoção de outros poluentes, tais como: nutrientes (nitrogênio e fósforo), cloretos, alcalinidade e metais cujas concentrações praticamente persistiram ou ainda permaneceram elevadas após o tratamento.

O conhecimento dos constituintes do lodo gerado no POA/Fenton permite o entendimento de suas propriedades, podendo assim, contribuir para uma melhor compreensão da reação de oxidação e possíveis soluções deste passivo do tratamento. Sobre as propriedades do lodo gerado no POA/Fenton, foram detectados compostos de natureza orgânica, afirmação esta confirmada relação STV/ST igual a 0,50. A concentração de CT no lodo foi elevada sendo que, provavelmente, a natureza do CT é inorgânica em função da intensa geração de CO₂ resultante da oxidação total de poluentes orgânicos de fácil degradação.

Os resultados indicaram que para o pH obtido no final o POA/Fenton otimizado para o lixiviado em estudo, as medidas de potencial zeta apresentam valores próximo a -10 mV, ou seja, durante este processo ocorre condição favorável à coagulação e, conseqüentemente, a formação de sólidos suspensos no líquido reacional.

Em relação ao condicionamento do lixiviado, observou-se a manutenção da fração de DQO inerte do lixiviado bruto e tratado, próxima a 40%. Isto sugere que os compostos intermediários gerados no POA apresentam natureza refratária em vista que a eficiência de remoção de DQO é elevada. O lixiviado bruto apresentou biodegradabilidade máxima de 46,6%, sendo que após o tratamento o efluente pós-POA apresentou um aumento de biodegradabilidade em condições aeróbias 65,8%, como consequência da oxidação parcial de poluentes complexos.

O POA/Fenton atuou, eficientemente, na remoção de todas as frações de massa molar. Pode-se afirmar, praticamente, que os compostos persistentes ao tratamento classificam-se com massas molares inferiores a 5 kDa. Em relação aos compostos com massa molar menor que 1 kDa, proteínas, carboidratos e lipídeos foram oxidados quase totalmente pelo agente oxidante, enquanto que as substâncias húmicas, apesar da significativa remoção (60%), persistiram. A fração denominada “outros” apresentou incremento de seu valor. Este aumento pode ser associado aos produtos intermediários produzidos durante o processo oxidativo.

Os ensaios mostraram uma eficiência de oxidação de substâncias húmicas de 50,3%, sendo que do percentual remanescente, 27,2% se encontram dissolvidas no sobrenadante e 22,4% adsorvidas no lodo gerado. Dentre as espécies de substâncias húmicas, foi caracterizado quase que a totalidade de ácidos fúlvicos no lixiviado tratado (99,2%). Este resultado pode ser compreendido através da eficácia do POA em frações de maiores massas molares. Nas espécies de substâncias húmicas do lodo gerado no POA, detectou-se um percentual de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos de 80,0 e 16,3% respectivamente.

Dentre as desvantagens observadas no POA/Fenton, pode-se ressaltar a geração de lodo em torno de 15,9% do total de sólidos presentes no lixiviado pré-tratado, a não remoção da totalidade de diferentes qualidades de poluentes, o elevado tempo envolvido na separação do lodo gerado (2 horas sem o auxílio da neutralização), além dos baixos valores de pH em consequência da acidificação necessária à reação de oxidação.

Observa-se ainda pelos estudos cinéticos de reação do POA que os dados de decaimento de DQO durante a oxidação não se ajustam aos modelos avaliados. Isto se deveu, provavelmente, à ocorrência do fenômeno de adsorção de matéria orgânica no lodo formado durante a reação. O estudo cinético de adsorção da reação Fenton indicou um ajuste adequado de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

O POA baseado no reagente de Fenton se mostrou adequado para o tratamento de lixiviado com características refratárias. No entanto, a eficiência deste processo quando aplicado de forma isolada não permitiu o enquadramento deste efluente tratado nos padrões de lançamento de efluentes estabelecido pela legislação vigente, sugerindo a necessidade de pós-tratamento neste caso.

7 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio, *Química Nova*, v.27, n.5, p.818-824, 2004.
- AMORIM, C.C. Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados. 2007. 93p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2007.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V. MAROTTA, R.A.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from Aqueous Solutions by Means of Ozonation and H₂O₂/UV System. *Water Research*, v.37, p.993 -1004, 2003.
- BERNINI, M., SALVADORI, P., CUZZOLA, A. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.36, p.231-237, 2002.
- BIDGA, R.J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, v.91, n.12, p.62-66, 1995.
- BULL R.A.; ZEFF, J.D. Hydrogen peroxide in advanced oxidation process for treatment of industrial process and contaminated groundwater. IN: ECKENFELDER, W.W.; BOWERS, A.R.; ROTH, J.A. CHEMICAL OXIDATION: TECHNOLOGIES FOR THE NINETIES. Lancaster: Technomic, p.26-36, 1991.
- CALADO, V; MONTGOMERY, D.C. Planejamento fatorial empregando o Statistica. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda, 260p., 2003.
- CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T.; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N.; NETO, P.M.S.; ZANTA, V.M. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário. IN: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 494p., 2006.
- CASTRO, J.P.; FARIA, P. Oxidação química com reagente Fenton - Projeto de Investigação. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Departamento de Engenharia Química. 2001.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPULGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, v.35, n.4, p.1047-1051, 2001.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Edusp, 1981, 377p.
- DANTAS, T.L.P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado. (Dissertação Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- DE HEREDIA, J.B.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; PERES, J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton reagent. *Chemosphere*, n.45, p.85 - 90, 2001.
- DEZOTTI, M. Apostila do curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos - processos oxidativos avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

- ECKENFELDER Jr., W.W. *Industrial water pollution control*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1989.
- FERREIRA, S.L.C; SANTOS, H.C; FERNANDES, M.S; CARVALHO, M.S. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with the preconcentration and determination of molybdenum in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v.17, p.115-120, 2002.
- FERREIRA, S.L.C; SANTOS, W N L; QUINTELLA, C M; NETO, B.B; BOQUE-SENDRA, J.M. *Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry*. *Talanta*, v.63, p.1061-1067, 2004.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environment Research*, v.8, p.553-597, 2004.
- GOMES L.P. CANTANHEDE, A.L.G.; AMORIM, A.K.B; CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T., LANGE, L.C.; LEITE, V.D. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. IN: GOMES L.P. (ORG.) RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 360p. 2009.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, v.70, p.115-124, 1998.
- IMAMURA, K.; HIRAMATSU, A.; IMADA, M.; SAKIYAMA, T.; TANAKA, A; YAMADA, Y.; NAKANISHI, K. Development of Novel Advanced Oxidation System Using Combined UV/H₂O₂ Technique and Kinetic Analysis for Decomposition of Dye Solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.33, n.2, p.253-261, 2000.
- IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Versão eletrônica. Disponível em: <<http://old.iupac.org/>>. Acessado em: 08/07/2009.
- JARDIN, W.F.; CANELA, M.C. Caderno temático: fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. IQ/Unicamp, UENF/RJ, 2004.
- KANG, Y.W.; HWANG, K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process. *Water Research*, v.34, n.10, p.2786-2790, 2000.
- KIM, S.M.; GEISSEN, S.U.; VOLGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p.239-249, 1997.
- KOLTHOFF, I.M. *Chemical*. Weekblad, p.17-197, 1920.
- KUO, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, v.26, n.7, p.881-886, 1992.
- LAAT, J., GALLARD, H. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. *Environmental Science Technology*, v.33, p.2726-2732, 1999.
- LANGE L.C.; ALVES J.F.; AMARAL M.C.S.; MELO JR. W.R. Sanitary landfill leachate treatment by Fenton oxidation. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.11, n.2, p.175-183, 2006.
- LEGRINI, I. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v.93, p.671-698, 1993.
- MALIK, P.K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. v.B113, p.81-88, 2004.

- MARCHIORETTO, M.M. Heavy metals removal from anaerobically digested sludge. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands. ISBN: 90-5808-908-8, 2003.
- MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, n.26, v.3, p.373-380, 2003.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolorization of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, 142 UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes - a comparative study. *Separation and Purification Technology*, v.48, p.297-303, 2006.
- NECHAR, M.; MOLINA, M.F.M.; RODRIGUEZ, L.C.; SENDRA, J.M.B. The application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables in solid phase spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, v.316, p.185-193, 1995.
- NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas, Editora da Unicamp, 401p., 2003.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J.A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v.28, p.33-50, 2003.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v.21, p.69-72, 1998.
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.
- NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANNIS, V.; BONTOZOGLOU, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton- like reactions. *Journal of Hazardous Materials*, in press, 2005.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means advanced oxidation processes: A General Review, Applied Catalysis B: *Environmental*, v.47, p.219-256, 2004.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Reserach*, v.36, p.2703-2710, 2002.
- REYNOLDS, T.D., RICHARDS, P. *A. Unit operations and processes in environmental engineering*. Boston: PWS Publishing, 2nd edição, 798 p., 1996.
- RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos*. 1ª Ed., Campinas, SP, Casa do Pão, 326p., 2005.
- SCHEUNEMANN, R. Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo fenton. 2005. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) Florianópolis, 2005.
- SHENG, H.L.; CHO, C.L. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*. v.31, n.8, p.2050-2056, 1997.
- SIEGRIST, R.L.; URYNOWICZ, M.A.; WEST, O.R.; CRIMI, M.L.; LOEW, K.S. Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate, Battelle Press, 505 King Avenue, Columbus, Ohio, 348p., 2001.
- SOTTORIVA, P.R.S. Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados. Lorena, SP. Tese de Doutorado. USP, p.192, 2006.

TAMBOSI, J.L. Remediação de efluentes da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005.

TARR, M.A. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - Environmental and Industrial Applications*. New York, Marcel Dekker, 2003.

US PEROXIDE Introduction to hydrogen peroxide. Disponível no site da US PEROXIDE (<http://h2o2.com>) Acesso em Junho de 2009.

VILLA, R.D.; SILVA, M.R.A.; NOGUEIRA, R.F.P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. *Química Nova*, v.30, n.8, p.1799-1803, 2007.

VON SPERLING, M.; Dimensionamento de lodos ativados por batelada utilizando os princípios da teoria do fluxo de sólidos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.6, 149p., 2001.

Capítulo 3

AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE MICRO/ULTRAFILTRAÇÃO EM SÉRIE COM NANOFILTRAÇÃO PARA O PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO TRATADO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

1 INTRODUÇÃO

Embora o POA baseado no reagente de Fenton tenha se mostrado adequado para o tratamento de lixiviado com características semelhantes ao em estudo, ou seja, alta concentração de poluentes orgânicos refratários, elevada cor e presença de substâncias inibidoras da biodegradação, a eficiência deste processo quando aplicado de forma isolada ainda não permite o enquadramento do efluente tratado nos padrões de lançamento de efluentes estabelecido pela legislação vigente, sendo necessário o emprego de técnicas de pós-tratamento.

Ainda assim, conforme verificação dos resultados obtidos no capítulo anterior, mesmo com as condições operacionais otimizadas, esta técnica apresentou alguns inconvenientes do ponto de vista do tratamento de efluentes, dentre eles destacam-se a necessidade de acidificação do efluente para o tratamento, a quantidade de lodo gerado e a necessidade de uma etapa de decantação com tempos elevados para a separação do lodo em função de sua baixa sedimentabilidade.

O uso de processos de separação por membranas (PSM) no tratamento de efluentes tem aumentado significativamente nas últimas décadas, sendo que nos países europeus essa tecnologia tem sido amplamente empregada como tratamento e/ou pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário com muito sucesso.

Os PSM são, na realidade, uma variação dos processos convencionais de filtração clássica aonde a matriz seletiva apresenta poros muito inferiores em comparação aos processos convencionais ou, até mesmo, não apresentam poros constituindo-se em meio denso. Tais operações podem servir para fracionar ou purificar líquidos, obtendo-se duas fases de composição distintas, e baseiam-se na permeabilidade seletiva de um ou mais componentes através de uma membrana.

Nestes processos não ocorrem mudança de fase durante a separação, contribuindo, assim, para a economia de energia em relação a tratamentos que se faz necessário; não necessitam de adição de reagentes químicos; possibilitam o processamento de substâncias termolábeis, pois podem operar à temperatura ambiente; apresentam maior seletividade e facilidade de escalonamento, pois são modulares e não extensivos em mão de obra, além de serem facilmente combinados à outros processos.

Em função da natureza, do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos de poros e morfologia são empregadas nos PSM, caracterizando os processos conhecidos como: Microfiltração (MF); Ultrafiltração (UF); Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI).

A conjugação de POA/Fenton com PSM apresenta diversas vantagens. A etapa de decantação utilizada na separação do lodo gerado no POA pode ser eliminada com o uso dos PSM, diminuindo drasticamente o tempo de tratamento. Esta associação também permite uma maior eficiência de remoção de poluentes, por oferecer tratamento complementar possibilitando o enquadramento do efluente, além de economia nos requisitos de área para a implementação da planta de tratamento.

A incrustação das membranas, em algumas vezes, tem sido um fator limitante para a aplicação dos PSM. Este fenômeno condiciona o declínio do fluxo permeado com o tempo, fazendo com que o fluxo se torne independente da pressão através da membrana. A seleção adequada das características da alimentação, das condições hidrodinâmicas do sistema e das técnicas de limpeza pode ser usadas para minimizar a incrustação. Entretanto é necessário conhecer os mecanismos de incrustação envolvidos para selecionar os métodos de mitigação de incrustação adequados.

Ainda em relação às vantagens da conjugação de POA/Fenton com PSM, em sinergia, o POA também atua na minimização da incrustação dos PSM, uma vez que durante a reação de oxidação ocorre coagulação das partículas coloidais, o que pode reduzir a penetração destas partículas dentro dos poros da membrana, aumentando-se assim o fluxo sustentável por meio de modificações das características do material depositado (CHIU e JAMES, 2006).

Tendo como base as premissas identificadas acima, o presente trabalho objetiva avaliar o emprego de microfiltração/ultrafiltração na remoção do lodo gerado no POA, e da nanofiltração como forma de polimento final do efluente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o emprego dos MF/UF e NF, respectivamente, no tratamento e polimento final do efluente de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton, aplicado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as membranas de MF, UF e NF;
- Comparar a eficiência dos processos de MF e UF com ênfase na separação de lodo gerado e ferro empregado no POA e estabelecer o PSM a ser conjugado com NF;
- Determinar as condições operacionais ótimas do processo selecionado (MF/UF) na separação do lodo gerado e ferro empregado no POA, e da NF como polimento final do efluente tratado;
- Avaliar o efeito de fatores que interferem na incrustação e no desempenho dos PSM;
- Investigar métodos de limpeza física e química das membranas;
- Avaliar a qualidade final do permeado da NF.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão bibliográfica contextualiza os principais fundamentos dos processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. Aborda os conceitos básicos destes processos, as principais propriedades das membranas e tipos de módulos utilizados nesta pesquisa, os diferentes modos de operação e técnicas de avaliação de incrustação, bem como os tipos de limpeza e manutenção das membranas. O intuito foi abranger os principais aspectos envolvidos na pesquisa em relação aos processos de separação por membranas, centralizando as informações de forma a facilitar a compreensão do trabalho.

3.1 *Processos de separação por membranas*

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser entendidos como um grupo de métodos ou processos que envolvem a utilização de membranas sintéticas para a separação de componentes presentes. Estes processos tornaram-se alternativas atrativas e têm sido muito difundidos nos últimos anos, possuem um vasto campo de aplicações sendo largamente empregados nas áreas da química, biotecnologia, farmacêutica, alimentícia, medicina e, mais recentemente, no tratamento de águas e efluentes.

Tais operações servem para concentrar, fracionar ou purificar líquidos e gases, obtendo-se duas fases de composição distintas, e baseiam-se na permeabilidade seletiva de um ou mais componentes através de uma membrana. Habert *et al.* (2006), definem membrana como uma barreira que separa duas fases e que restringe, sob a ação de uma força motriz, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nestas fases. As moléculas de tamanho inferior ao do poro da membrana passam através dela, enquanto as de tamanho superior ficam retidas pelo efeito de retenção ou por forças repulsivas atuantes na superfície da membrana. A alimentação separa-se, portanto, em duas correntes: o fluido que atravessa a membrana, chamado de filtrado ou permeado, e o que permanece ao lado da alimentação que contém os solutos ou sólidos suspensos que foram rechaçados pela membrana, denominado de concentrado ou retido (GIRALDO-ZUNIGA *et al.*, 2004; ORDÓNEZ, 2005a, 2005b). A Figura 3.3.1 mostra um desenho esquemático dos fluxos em um módulo de membrana.

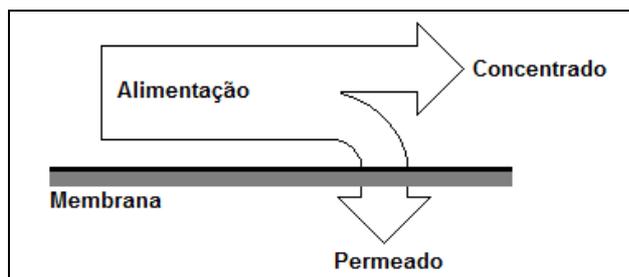


Figura 3.3.1 - Representação esquemática dos fluxos em uma membrana.

Os PSM apresentam características únicas em relação aos processos convencionais de separação. Como principais exemplos destas particularidades, pode-se citar o fato de não ocorrer mudança de fase durante a separação, contribuindo, assim, para a economia de energia; não necessitarem de adição de reagentes químicos; possibilitarem o processamento de substâncias termolábeis, pois podem operar à temperatura ambiente; apresentarem maior seletividade e facilidade de escalonamento, pois são modulares e não extensivos em mão de obra, além de poderem ser facilmente combinados à outros processos.

Em contrapartida, é uma tecnologia que ainda apresenta custos elevados. Porém, os custos associados à aplicação desta tecnologia vêm sendo consideravelmente reduzidos, uma vez que as membranas estão sendo produzidas em maior escala, mais empresas estão entrando no mercado e, se bem operadas, as membranas vêm apresentando maior vida útil e fluxo de permeado mais estável e elevado.

Os processos de separação por membranas têm sido muito estudados nas últimas décadas. De fato, Gierlich e Kolbach (1998) mencionam que a tecnologia de membranas tem sido amplamente usada nos países europeus no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Peters (1998) utilizou processos de nanofiltração para tratar o lixiviado de aterros sanitários na Alemanha, conseguindo reduzir o seu volume em 75 a 80% reinjetando o concentrado no aterro.

Sistemas de membranas para tratamento de lixiviado são usuais na Europa. Piatkiewics (2001) estudou diferentes processos baseados em membrana e conseguiu a completa depuração deste efluente. Deve-se ressaltar, no entanto, que nos países europeus o lixiviado é menos agressivo, pois os aterros são muito bem controlados e há a reciclagem de materiais.

No Brasil, a estação de tratamento de lixiviado do aterro metropolitano de Gramacho conta com uma unidade de nanofiltração como etapa final do tratamento do efluente. Segundo Giordano (2002), atualmente a vazão de rejeito (concentrado) é de cerca de 20% da vazão

total de alimentação introduzida nas membranas. O rejeito é retornado para uma lagoa de equalização. A eficiência de remoção total do sistema é de 99,9% para cor, 94% para a DQO e 97% para a DBO.

3.2 Tipos de processo de separação por membranas

Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos de poros e morfologia são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como: Microfiltração (MF); Ultrafiltração (UF); Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI) (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Na Figura 3.3.2 é apresentado um esquema de classificação dos processos de separação por membranas baseados no tamanho das partículas e a Tabela 3.3.1 retrata as principais características e aplicações dos mesmos.

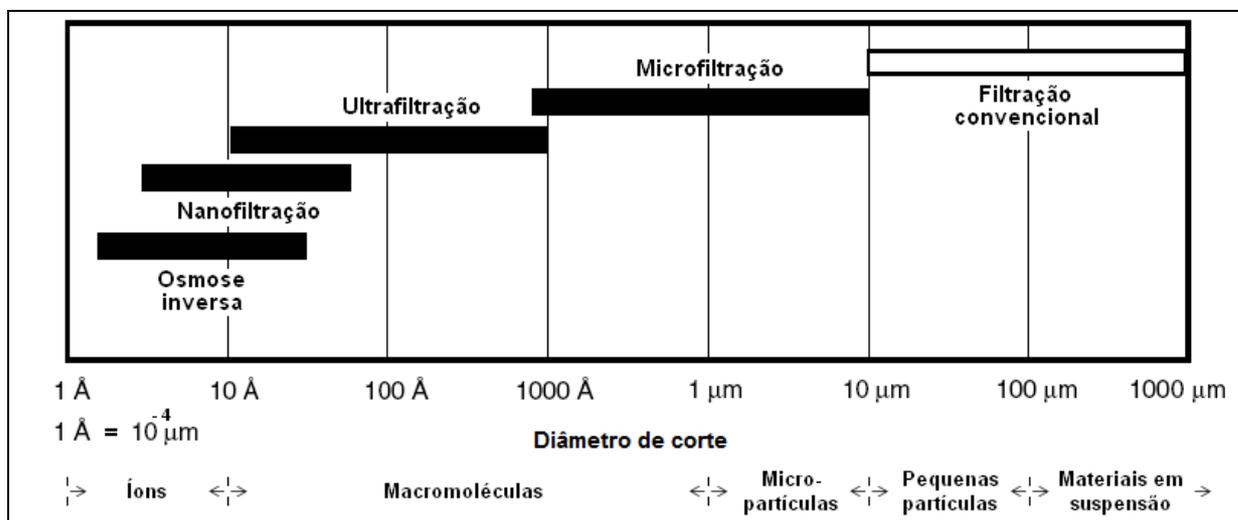


Figura 3.3.2 - Classificação dos processos de separação por membranas.

Fonte: Modificado de Habert *et al.* (2006); Baker (2004)

Tabela 3.3.1 - Principais características e aplicações dos processos de separação por membranas.

Processo de separação	Tipo de membrana	Força motriz	Mecanismo de ação	Aplicações
Microfiltração (MF)	Microporosa	Gradiente de pressão (0,1 – 1 bar)	Exclusão por tamanho	Remover sólidos em suspensão.
Ultrafiltração (UF)	Anisotrópica	Gradiente de pressão (0,5 – 5 bar)	Exclusão por tamanho	Remover substâncias coloidais e bactérias.
Nanofiltração (NF)	Anisotrópica	Gradiente de pressão (1,5 – 40 bar)	Exclusão por tamanho / Difusividade	Remover vírus, íons inorgânicos e substâncias com peso molecular > 400 Da.
Osmose inversa (OI)	Anisotrópica	Gradiente de pressão (10 – 80 bar)	Difusividade	Remover compostos orgânicos, sais dissolvidos, vírus e bactérias.

Fonte: Adaptado de Teixeira (2001) *apud* Nascimento (2004)

3.3 Estrutura, morfologia e materiais de composição de membranas

As membranas podem ser classificadas quanto à estrutura em: porosas, densas ou compostas, e quanto à morfologia em: isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Ainda assim, as membranas são classificadas como integral quando possuem um único material envolvido em sua composição.

Em relação à estrutura e morfologia, as membranas isotrópicas porosas possuem em sua estrutura poros aleatoriamente distribuídos. As membranas isotrópicas densas constituem-se de um filme denso através do qual o permeado é transportado por difusão. Enquanto que as membranas isotrópicas eletricamente carregadas podem ser porosas ou densas carregadas com íons positivos ou negativos (BAKER, 2004). As membranas anisotrópicas apresentam uma camada superior mais fechada e fina, denominada de pele, com a presença ou não de poros em sua estrutura. Essas membranas podem ser ainda classificadas em integrais, quando essas duas regiões são compostas pelo mesmo material, ou compostas, quando um material diferente da matriz é utilizado para a formação da pele (HABERT *et al.*, 2006). Vale ressaltar ainda que, nas membranas anisotrópicas compostas, as características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema definem se a membrana é porosa ou densa. A Figura 3.3.3 apresenta os diferentes tipos de estrutura e morfologia de membranas.

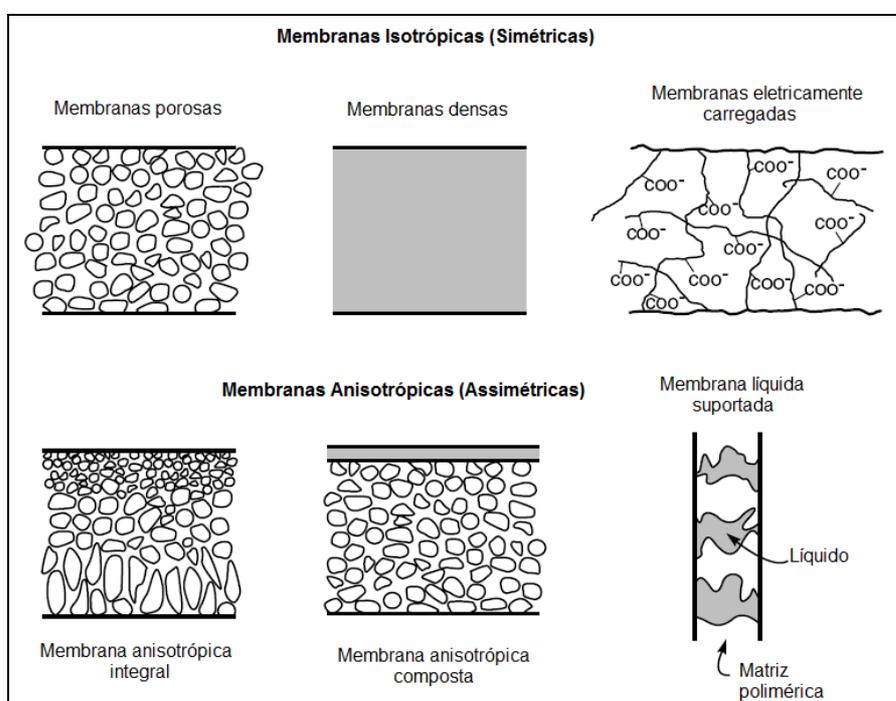


Figura 3.3.3 - Classificação das membranas quanto à estrutura e morfologia.

Fonte: Baker (2004)

Em função do material de composição, as membranas podem ser naturais, sintéticas, neutras ou carregadas, e podem ser diferenciadas em: orgânicas (materiais poliméricos) ou inorgânicas (materiais cerâmicos ou metálicos). As membranas orgânicas são mais usuais por serem muito bem desenvolvidas, eficazes, bastante competitivas e econômicas. As membranas inorgânicas são de grande importância, pois apesar do custo elevado, geralmente, possuem alta durabilidade e resistem às altas temperaturas e meios agressivos. A Tabela 3.3.2 relaciona alguns materiais utilizados no preparo de membranas.

Tabela 3.3.2 - Relação de alguns materiais utilizados no preparo de membranas.

Materiais poliméricos		
Matriz de membranas microporosa	Pele densa de membranas composta	Materiais não poliméricos
Acetato de celulose	Poli(álcool vinílico)	Cerâmicas
Poli(sulfona)	Poli(dimetil siloxano)	Carbono
Poli(etersulfona)	Poli(uretana)	Óxidos metálicos
Poli(acrilonitrila)	EPDM	Metais
Poli(eterimida)	EVA	
Poli(carbonato)		

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

3.4 Membranas microporosas poliméricas anisotrópicas integrais

As membranas microporosas poliméricas anisotrópicas integrais são constituídas de um único tipo de polímero e apresentam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A pele, em torno de 2% da espessura total da membrana, apresenta poros muito pequenos, sendo a principal responsável pela seletividade. A região abaixo da pele, chamada de suporte ou substrato, apresenta poros progressivamente maiores, tendo como função principal fornecer resistência mecânica à pele.

A aplicação dessas membranas como solução no tratamento de efluentes requer o conhecimento de suas características e propriedades. Estas, por sua vez, podem ser previstas e alcançadas de acordo com o método de fabricação da membrana.

3.4.1 Características

De acordo com Petrus (1997), as características mais importantes das membranas são: espessura, porosidade, seletividade e permeabilidade.

3.4.1.1 Espessura

A espessura da camada seletiva está relacionada com a sua resistência mecânica. No entanto, para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da

camada seletiva, maior será a sua resistência ao fluxo de permeado. Para aumentar a resistência das membranas, elas podem apresentar uma camada suporte macroporosa como subcamada, de modo que a resistência ao fluxo apresentada pela camada suporte da membrana é inferior ao da camada seletiva. Dessa forma, a camada seletiva e a camada suporte funcionam com resistências decrescentes e em série.

3.4.1.2 Porosidade

A porosidade é a relação existente entre a área superficial e os poros da membrana sendo expressa em poros/m². A porosidade está relacionada com o desempenho e a durabilidade da membrana.

3.4.1.3 Seletividade

A seletividade depende do diâmetro dos poros e está relacionada com a capacidade da membrana de reter substâncias. A determinação da seletividade de uma membrana é de fundamental importância para sua caracterização, no entanto, não se encontram membranas com diâmetros de poros únicos, e sim, com uma faixa em torno de um diâmetro médio.

Vários são os métodos para determinação do diâmetro médio dos poros de uma membrana, entre os mais utilizados pode-se citar a medida direta com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Neste método, a imagem é registrada com o uso de um microscópio eletrônico e com auxílio de uma estação de tratamento de imagens, podendo-se medir os diâmetros dos poros na superfície. Porém, esse método apresenta limitações quando os poros são muito pequenos.

3.4.1.4 Permeabilidade

O material que atravessa a membrana pode ser medido através de sua permeabilidade, que pode ser definida como o fluxo de permeado em relação à pressão de operação. Vale ressaltar que a permeabilidade da membrana é influenciada pelas características morfológicas da membrana e pelas características reológicas do fluido que permeia através desta.

3.4.2 **Técnicas de preparação**

O principal objetivo das técnicas de preparação de membranas é obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros. O desempenho da membrana depende da sua natureza e, principalmente, do seu modo de fabricação (LE-CLECH *et al.*, 2003). As membranas microporosas poliméricas podem ser produzidas através das seguintes técnicas: sinterização, estiramento, gravação (*track-etching*) e inversão de fase

(HABERT *et al.*, 2006). Na Tabela 3.3.3 são listados os modos de preparação de membranas com suas respectivas aplicações mais usuais.

Tabela 3.3.3 - Modos de preparação de membranas microporosas poliméricas e suas mais usuais aplicações.

Modo de preparação da membrana	Aplicações
Sinterização	MF. Temperaturas elevadas em meio gasoso ou líquido;
Estiramento	MF. Meios agressivos, filtração estéril;
Gravação (<i>Track-etching</i>)	MF. Química analítica e médica, filtração estéril;
Inversão de fase (<i>anisotrópica integral</i>)	MF, UF, NF. Tratamento de água/efluentes e separação de gases.

Fonte: Adaptado de LE-CLECH *et al.*, 2003

Vale ressaltar ainda que a grande maioria das membranas microporosas disponíveis comercialmente são preparadas pela técnica de inversão de fase (HABERT *et al.*, 2006).

3.5 Força motriz e mecanismos de transporte

Para que ocorra o transporte de uma espécie química através de uma membrana é necessário que uma força motriz atue sobre a mesma. As forças motrizes usadas em processos de separações por membranas são o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração (HABERT *et al.*, 2006);

Nos processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (MF, UF e NF), em função da morfologia da membrana, o transporte das diferentes espécies pode ocorrer tanto por mecanismo de convecção, como também pelo mecanismo de difusão. Nas membranas porosas, a seletividade ocorre pela exclusão das moléculas retidas na membrana, e o transporte das espécies pode tanto ser convectivo quanto difusivo dependendo do tipo de força motriz empregada. No caso de membranas densas, a seletividade depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão dos componentes, sendo o transporte essencialmente difusivo, independente do tipo de força motriz empregada, conhecido também como mecanismo solução-difusão.

3.6 Incrustação em membranas

O desempenho de operações com membranas é comprometido pelo fenômeno denominado incrustação (*fouling*), que pode ser definido como a deposição, na superfície da membrana, de

partículas retidas, colóides, emulsões, suspensões, macromoléculas, sais, entre outras substâncias.

A incrustação tem sido o principal fator limitante na aplicação dos processos com membranas em larga escala (HABERT *et al.*, 2006 *apud* AMARAL, 2009). Esse fenômeno pode ocorrer por mecanismos distintos, tais como: bloqueio completo de poros, bloqueio parcial de poros, formação de torta e bloqueio interno de poros. Na Figura 3.3.4 são ilustrados estes mecanismos de incrustação.

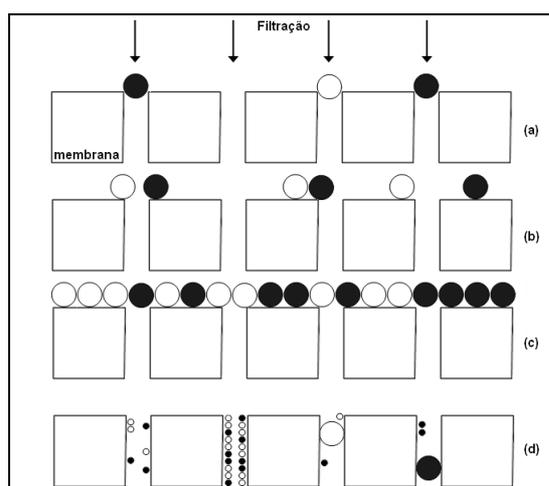


Figura 3.3.4 - Mecanismos de incrustação de membranas. (a) bloqueio completo de poros, (b) bloqueio parcial de poros, (c) formação de torta e (d) bloqueio interno de poros.

Fonte: Adaptado de Field (1995); Amaral (2009)

Os vários modos de bloqueios de poros são uma função do tamanho e forma sólido/soluto em relação à distribuição de tamanhos de poros (GIORNO *et al.*, 1998; FIELD, 1995). O bloqueio completo de poros é causado quando as partículas são maiores do que o tamanho dos poros da membrana. O poro é obstruído completamente pelas partículas que chegam à superfície da membrana. O bloqueio parcial de poros ocorre quando as partículas se agrupam na forma de ponte na entrada do poro, obstruindo-o, mas não completamente. A formação de torta ocorre quando as partículas que não entram nos poros formam uma camada na superfície da membrana. Já o bloqueio interno dos poros ocorre quando as partículas entram nos poros e também são depositadas ou adsorvidas nas paredes do mesmo, reduzindo o volume do poro. As irregularidades das passagens dos poros causam forte fixação das partículas contribuindo para este mecanismo de incrustação.

A incrustação é um fenômeno que deve ser controlado e minimizado durante os processos de separação por membranas, pois diminui o fluxo de permeado com o tempo e pode afetar a qualidade do produto.

3.7 Modos de operação e tipos de escoamento

Os processos com membranas podem ser realizados com diferentes modos de operação. Entre eles estão a recirculação total, estágio simples, múltiplos estágios e batelada com refluxo total do concentrado. Na recirculação total, o concentrado e o permeado são devolvidos ao tanque de alimentação. É uma operação indicada para a caracterização das membranas, além de possibilitar informações superficiais sobre seletividade, interação ou afinidade das membranas com os constituintes do efluente em questão. Nas operações em estágio simples, o fluido passa apenas uma vez pela membrana sem reciclo do concentrado, o que resulta em baixa recuperação de permeado, por isso, quando este modo é requerido, a área de membrana deve ser elevada. Já em múltiplos estágios, a área de membrana é pequena e, geralmente, são usados de 3 a 10 estágios. Para a finalidade de concentrar partículas, o modo de operação em batelada com fluxo total do concentrado pode ser empregado. Este modo realiza a recirculação integral do concentrado e a retirada do permeado, num processo cíclico e fechado, visando à concentração de soluto no interior do sistema (ALMEIDA, 2002).

Outra característica importante do processo é o tipo de escoamento aplicado. Estes podem ser com escoamento frontal ou tangencial. No escoamento frontal, uma solução ou suspensão de interesse é submetida à pressão contra a membrana e o permeado atravessa a membrana. Os solutos ou os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na interface membrana/solução e, do mesmo modo que na filtração convencional, há formação de um depósito. Já no escoamento tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Assim é possível operar o sistema em condições de regime de transferência de massa, onde somente uma pequena fração do fluido que escoia sobre a membrana passa através dela. Mantendo-se o fluxo através da membrana, a polarização por concentração do material retido sobre a mesma se torna contínua. Esta é a principal vantagem sobre o escoamento frontal, pois, alterando-se as condições hidrodinâmica da corrente de alimentação, o escoamento tangencial tende a limpar a membrana, reduzindo a tendência de formação de depósito nas superfícies das membranas. Na Figura 3.3.5 estão ilustrados os dois tipos de operação discutidos, bem como

a típica curva de fluxo de permeado em função do tempo em cada caso (LYONNAISE DES EAUX, 1994).

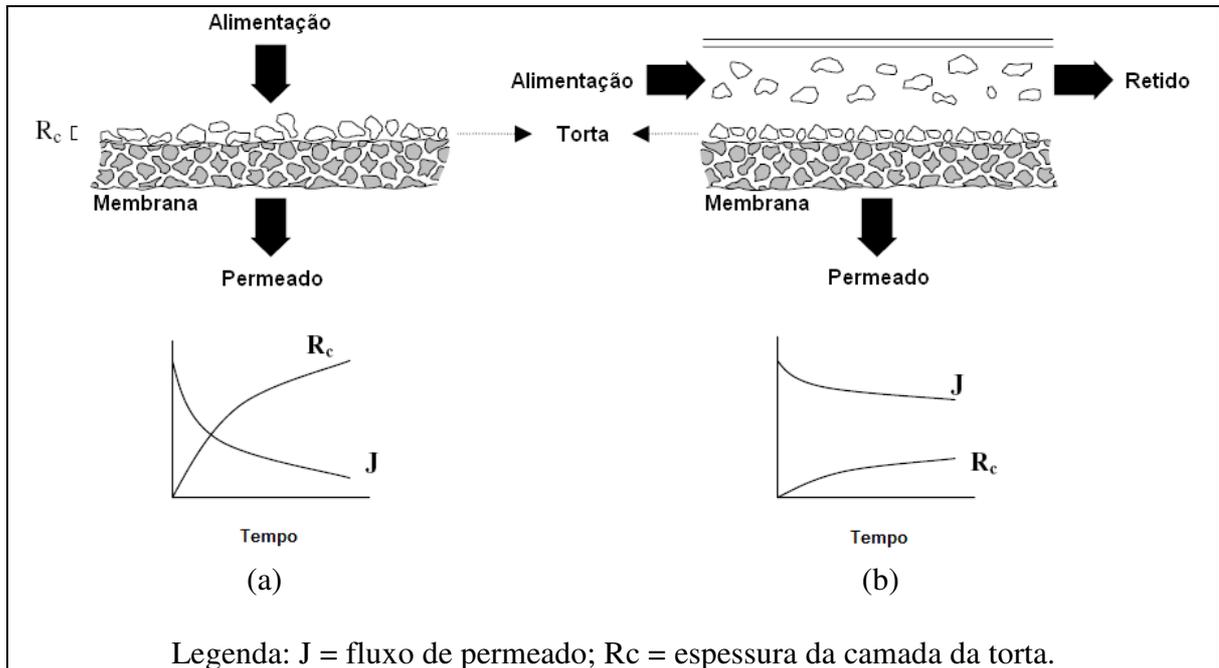


Figura 3.3.5 - Comparação entre: (a) Escoamento frontal e (b) Escoamento tangencial.

Fonte: Adaptado de Baker (2004)

3.8 Módulos de membranas

Para serem utilizadas industrialmente, as membranas são acomodadas em módulos. Os módulos são estruturas com membranas capazes de suportar a pressão aplicada sobre o sistema, que apresentam canais para alimentação do módulo e para a remoção do concentrado e do permeado. Os módulos podem ter diversas configurações, sendo que as geometrias mais usuais são os módulos de fibras ocas, tubulares, placa e quadro e espirais, ilustrados na Figura 3.3.6.

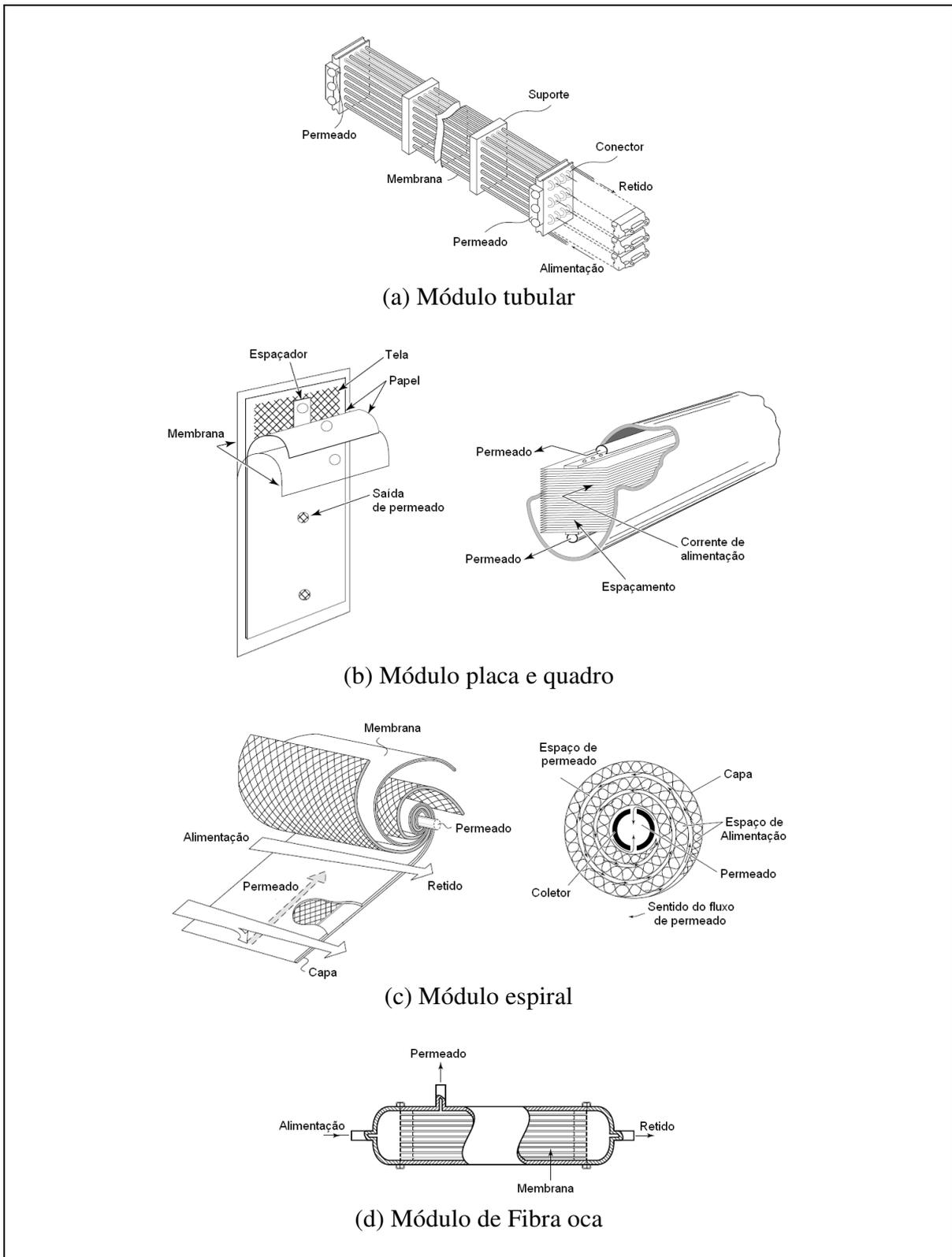


Figura 3.3.6 - Tipos mais usuais de módulos de membranas.

Fonte: Adaptado de Baker (2004)

Habert *et al.* (2006); Baker *et al.* (2004) escreveram que os módulos tubulares são recipientes de pressão contendo membranas do tipo casco e tubos, conectados em série ou paralelo. Geralmente são bem mais caros, mas sua utilização se justifica em aplicações com alta

tendência ao entupimento e incrustação, pois promovem bom controle das condições operacionais e facilidade de limpeza. Os do tipo placa e quadro encaixam membranas planas e apresentam configuração similar às dos filtros-prensa, estando as membranas dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. São de fácil controle das condições operacionais e são utilizados em quase todos os processos de separação por membranas, em pequenas e médias escalas. Já os módulos espirais tratam-se de folhas planas de membranas enroladas em espiral juntamente com espaçadores, os quais impedem o contato de membrana com membrana. O permeado é coletado em um tubo central perfurado, a alimentação entra em uma extremidade do rolo e o concentrado sai na outra, sendo todo o conjunto acoplado em uma carcaça com extremidades seladas, para evitar que o permeado e alimentação se misturem. Os módulos de fibras ocas acondicionam membranas de diâmetro externo muito pequeno, da ordem de 50 a 800 μm . São auto suportados, possuem elevada área superficial, relação entre área de permeação e volume do módulo superior às demais geometrias, o que representa melhor utilização do espaço e conseqüente redução no custo do equipamento. Na Tabela 3.3.5 é feita uma comparação entre as diferentes configurações de módulos de membranas apresentando suas respectivas vantagens e desvantagens.

Tabela 3.3.4 - Principais características dos módulos de membranas.

Tipo de módulo	Área/Volume (m^2/m^3)	Custo	Vantagens	Desvantagens
Tubular	20 – 30	Muito elevado	Tolera alimentação com elevada concentração de sólidos ou fluidos viscosos, favorece limpeza mecânica.	Elevados requisitos energéticos, elevado custo de capital, demanda elevadas áreas.
Placa e quadro	400 – 600	Elevado	Aplicável a vários tipos de membranas, pode ser lavado ex-situ, baixo requisito energético.	Problemas de vedação, elevado custo.
Espiral	800 – 1.000	Baixo	Compacto, aplicável a vários tipos de membranas, disponível em diversos tamanhos, baixo custo de capital.	Não permite retrolavagem.
Fibra oca	5.000 – 40.000	Muito baixo	Compacto, baixo custo de capital, permite retrolavagem.	Elevada tendência de incrustação, inadequado para fluidos viscosos.

Fonte: Baker *et al.* (2004); Stephenson *et al.* (2000); Cardew e Le (1998)

A escolha do tipo de módulo adequado a cada processo é determinada principalmente pelas considerações econômicas e operacionais. No entanto, o módulo de membrana deve apresentar algumas características importantes independente do tipo de processo, tais como (HABERT *et al.*, 2006; BAKER *et al.*, 2004; PERRY, 1999; MULDER, 1996):

- Apresentar economia de manufatura e manutenção;
- Favorecer o contato da membrana com a corrente de alimentação;
- Impedir o contato do permeado com a solução a ser tratada, evitando a contaminação do permeado;
- Favorecer a circulação da solução a ser tratada, evitando o acúmulo de material sobre a superfície das membranas e a existência de volumes mortos;
- Apresentar elevada área superficial de membrana por unidade de volume de módulo e baixo consumo energético por unidade de volume de água produzida.

3.9 Processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz

Os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz têm sido muito usados no tratamento de efluentes quando se tem em vista o enquadramento do efluente tratado. Nesta pesquisa são abordados os processos de Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF) e Nanofiltração (NF).

Os processos de MF, UF e NF utilizam, nesta sequência, membranas cada vez mais fechadas, ou seja, com poros cada vez menores. Sendo assim, membranas mais fechadas oferecem uma maior resistência à transferência de massa e, para que seja possível obter fluxos de permeado economicamente viáveis, é necessário aumentar a pressão de operação no sistema.

3.9.1 Fluxo de permeado e capacidade seletiva da membrana

Nos processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo de permeado através da membrana pode ser descrito pela Lei de Darcy (Equação 3.1), considerando-o diretamente proporcional ao gradiente de pressão, que para estes processos a pressão de operação pode variar entre 0,1 a 80 bar.

$$J_i = K' \cdot c_i \frac{dp}{dx} \quad (3.1)$$

Onde:

- J_i = fluxo de permeado;
 K' = coeficiente de permeabilidade da membrana;
 c_i = concentração da alimentação;
 $\frac{dp}{dx}$ = gradiente de pressão através da membrana.

O desempenho ou eficiência dos PSM é determinado em função de dois parâmetros: fluxo de permeado, que representa a relação entre a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de efluente que permeia pela membrana e a área de membrana aplicada; e pela capacidade seletiva da membrana, a qual, dependendo do tipo do processo, pode ser definida de diferentes formas. Para processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, a capacidade seletiva da membrana em relação a uma determinada espécie é quantificada pelo coeficiente de Rejeição, definido pela relação entre a concentração desta espécie na alimentação e sua concentração no permeado, conforme Equação 3.2 (HABERT *et al.*, 2006).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (3.2)$$

Onde:

- R = coeficiente de rejeição;
 C_p = concentração da espécie no permeado;
 C_0 = concentração da espécie na alimentação.

Quando $R = 0$ a concentração da espécie a ser separada, no permeado, é igual a sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Por outro lado, $R = 1$, significa que a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente.

3.9.2 Mecanismo de separação

A filtração em membranas pode ser classificada como filtração de superfície ou filtração de profundidade. A Figura 3.3.7 ilustra os dois tipos de classificação de filtração em membranas.

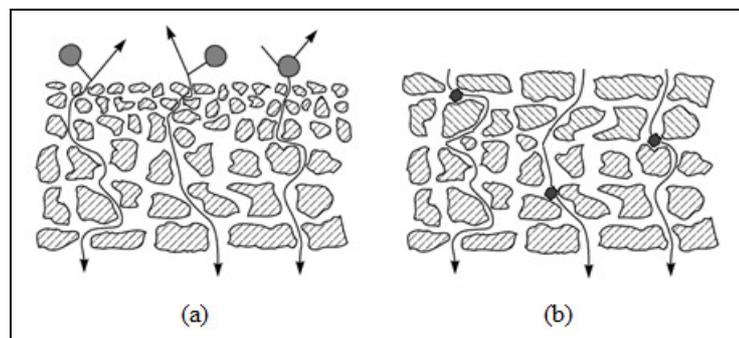


Figura 3.3.7 - Filtração: (a) de superfície; (b) de profundidade.

Na filtração de superfície, as partículas são retidas na superfície da membrana por exclusão de tamanhos, ou seja, as partículas que apresentarem diâmetros maiores do que a abertura dos poros da membrana são retidas. Já na filtração de profundidade, a retenção das partículas ocorre dentro dos poros pela exclusão de tamanhos e também por outros fenômenos tais como: difusão Browniana, adsorção eletrostática e captura inercial. Vale ressaltar ainda que a retenção das partículas em consequência da difusão Browniana, geralmente, é muito pequena em relação aos demais fenômenos. Na Figura 3.3.8 são ilustrados os fenômenos envolvidos na filtração de profundidade.

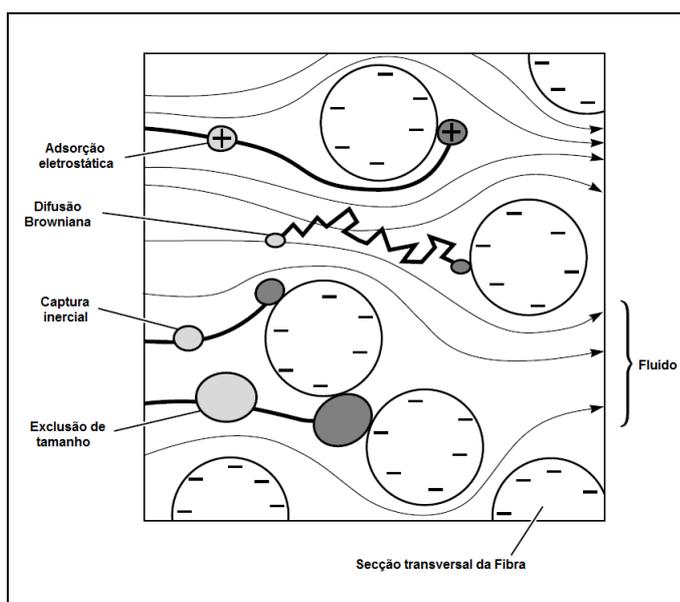


Figura 3.3.8 - Mecanismos de filtração de profundidade.

Fonte: Baker (2004)

3.9.3 Polarização por concentração, fluxo limite e fluxo crítico

Devido ao aumento de concentração do soluto retido na superfície da membrana, estabelece-se, rapidamente, um perfil de concentração na região próxima à interface membrana-solução, o que acarreta na retrodifusão destes compostos em direção ao seio da solução de alimentação, fenômeno este conhecido como polarização por concentração. Este fenômeno é reversível porque pode ser controlado pelo monitoramento das condições operacionais. O efeito de polarização é causado pela elevada concentração das substâncias rejeitadas na superfície da membrana, decorrentes de fluxos elevados, e também pela vazão de alimentação, quando muito baixa, porque aumenta a espessura da camada limite em função do pequeno efeito de arraste (camada próxima a superfície da membrana em que ocorre o gradiente de concentração de soluto) elevando a concentração do rejeito sobre a membrana a níveis indesejados. O tipo de módulo escolhido e o uso de promotores de turbulência são

fatores que contribuem para a redução deste fenômeno. (HABERT *et al.*, 2006; PERRY, 1999; MULDER, 1996). A Figura 3.3.9 ilustra o efeito de polarização por concentração no processo de separação por membranas.

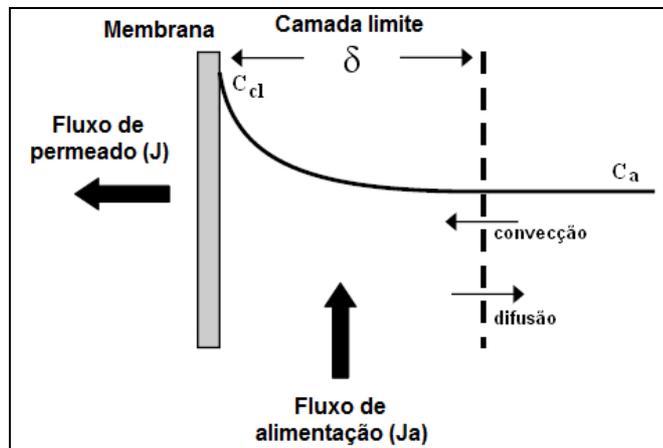


Figura 3.3.9 - Polarização por concentração do soluto no processo de separação por membranas.

Um outro fenômeno que também ocasiona a redução do fluxo de permeado é a precipitação, o qual decorre da precipitação de compostos solúveis presentes na alimentação, quando estes atingem o limite de solubilidade (VROUWENVELDER *et al.*, 2003; CLEVER *et al.*, 2000).

Ainda, a presença de hidrocolóides, macromoléculas e outros solutos ou partículas maiores na alimentação favorece a deposição destes compostos na superfície da membrana. Este processo é denominado formação de torta e está representado na Figura 3.3.10.

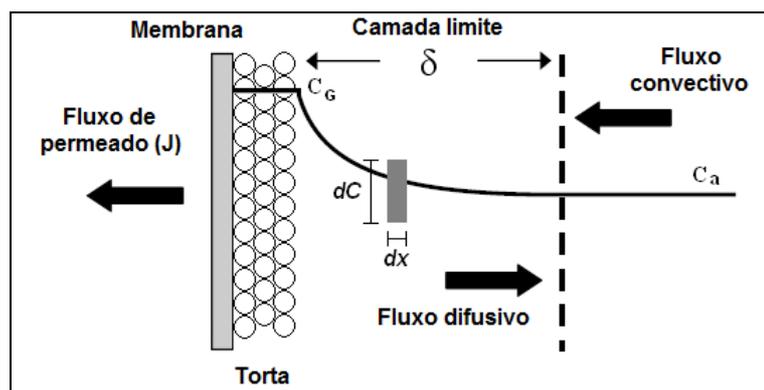


Figura 3.3.10 - Formação de torta no processo de separação por membranas.

O aumento da concentração de soluto na camada limite pode promover o retorno deste soluto para o meio devido ao fenômeno de difusão, sendo que, em condições de regime estabilizado, o fluxo no líquido na camada limite é dado de acordo com a Equação 3.3.

$$J_v \cdot c_{ip} = J_v \cdot c_{i0} - D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (3.3)$$

Onde:

J_v = fluxo de permeado;

c_{ip} = concentração do componente i no permeado;

c_{i0} = concentração do componente i na alimentação;

$D_i \cdot \frac{dc_i}{dx}$ = fluxo difusivo do soluto expressado pela lei de Fick.

Para melhor caracterizar os fenômenos de incrustação, é importante considerar também a evolução do fluxo de permeado em função da pressão aplicada através da membrana (PTM). Em filtração de solvente puro, o fluxo de permeado aumenta linearmente, dentro de certos limites, com a PTM, a qual constitui a força motriz da filtração necessária para vencer a resistência da membrana. Em contra partida, para a filtração de suspensões, a PTM depende do acúmulo de partículas depositadas na membrana. O esquema da Figura 3.3.11 distingue duas zonas, uma de PTM baixa e outra elevada. A zona de PTM baixa representa aquela em que o fluxo aumenta linearmente com o aumento da pressão aplicada. Nesta zona a filtração é influenciada somente pela PTM. Na região de PTM elevada, o fluxo não aumenta mais linearmente quando a pressão aplicada aumenta. Nesta zona, a filtração depende do nível de incrustação ou acúmulo de partículas sobre a membrana. O ponto de transição entre as duas zonas corresponde ao fluxo crítico e também a uma PTM crítica (TARDIEU, 1997 *apud* PROVENZI, 2005). O fluxo crítico marca a transição entre um regime de polarização estável e instável. Há diferentes interpretações para o fluxo crítico. Howell (1995) sugere que para fluxos inferiores ao fluxo crítico não há incrustação por partículas coloidais e tanto a pressão através da membrana quanto o fluxo permeado permanecem constantes. No momento em que o fluxo crítico é ultrapassado o aumento da PTM não implica mais em um aumento proporcional do fluxo de permeado, sendo que este tende à um valor limite (fluxo limite).

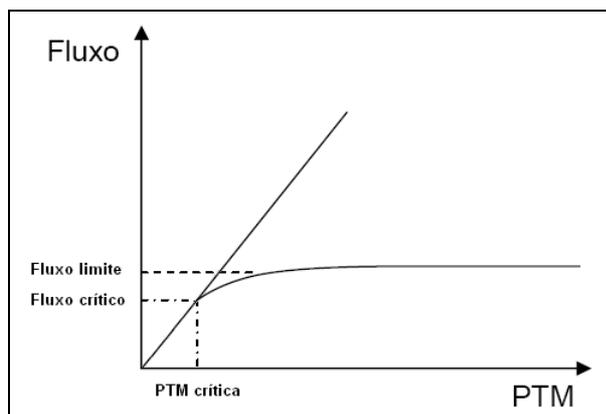


Figura 3.3.11 - Representação do fluxo crítico e fluxo limite em função da pressão aplicada no processo de separação por membranas.

Trabalhar em condições de filtração acima do regime crítico gera um consumo elevado de energia, aumentando assim os custos de operação. Como também a incrustação certamente será irreversível, prejudicando assim desempenho da membrana.

3.9.4 Avaliação da incrustação

A intensidade da incrustação pode ser avaliada pela redução do fluxo de permeado como também por análise de resistências. Choo e Lee (1998) revisaram o modelo de resistências em série para avaliar cada resistência em relação à resistência total. Neste modelo, o fluxo de permeado em uma membrana é descrito pela Equação 3.4.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (3.4)$$

Onde:

- J = fluxo de permeado ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);
- ΔP = diferença de pressão aplicada através da membrana (Pa);
- μ = viscosidade do fluido (Pa.s);
- R_T = resistência total (m^{-1}).

Para o caso de soluções que apresentam diferentes tipos de macromoléculas com massas molares variadas e partículas em suspensão, a resistência total é constituída pela resistência ao transporte através da membrana e de várias resistências adicionais, sendo elas:

$$R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc} \quad (3.5)$$

Onde:

- R_T = resistência total (m^{-1});
 R_m = resistência ao transporte através da membrana (m^{-1});
 R_a = resistência adicional devido a adsorção estática (m^{-1});
 R_b = resistência adicional devido ao bloqueio físico dos poros (m^{-1});
 R_g = resistência adicional devido a formação da camada gel (torta) (m^{-1});
 R_{pc} = resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração (m^{-1}).

A resistência adicional associada à polarização de concentração pode não ser considerada por ser muito pequena quando comparada com as demais. Logo, a equação de fluxo pode ser reescrita por:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_a + R_b + R_g)} \quad (3.6)$$

O valor de cada resistência pode ser obtido através da medida dos fluxos listados na Tabela 3.3.6:

Tabela 3.3.5 - Fluxos envolvidos no cálculo das resistências da membrana.

Fluxo	Descrição
J_i	Fluxo de água pura para uma membrana nova;
J_a	Fluxo de água pura para uma membrana incrustada por adsorção estática (sem pressurização);
J_f	Fluxo de água pura para membrana incrustada durante a operação de permeação da alimentação ou efluente;
J_v	Fluxo da alimentação ou efluente sob um dado conjunto de condições operacionais.

O cálculo da resistência ao transporte através da membrana (R_m) é dado a seguir pela Equação 3.7 (DAL-CIN *et al.*, 1996 *apud* AMARAL, 2009).

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_i} \quad (3.7)$$

A perda de fluxo entre J_i e J_a ocorre devido à incrustação por adsorção estática. Sendo assim, a resistência adicional devido a adsorção estática (R_a) é dada por:

$$\frac{J_i}{J_a} = \frac{R_m + R_a}{R_m} \quad (3.8)$$

Ou seja,

$$R_a = \left(\frac{J_i}{J_a} - 1 \right) R_m \quad (3.9)$$

De modo análogo, a resistência adicional devido ao bloqueio físico dos poros (R_b) é obtida pela diferença entre J_f e J_i :

$$R_b = \left(\frac{J_i}{J_f} - 1 \right) R_m - R_a \quad (3.10)$$

E, por fim, a resistência adicional devido a formação da camada gel (torta) (R_g) é dada pela diferença entre J_v e J_i :

$$R_g = \left(\frac{J_i}{J_v} - 1 \right) R_m - R_a - R_b \quad (3.11)$$

As resistências são dependentes das condições operacionais do sistema, tais como: pressão através da membrana, velocidade tangencial, temperatura (R_b e R_g) e pH da alimentação (R_a) (AMARAL, 2009). Sendo assim, as resistências teóricas calculadas pelo modelo de resistências em série conferem uma aproximação podendo apresentar distorções em relação aos valores reais.

3.9.5 Fatores que interferem na incrustação e estratégias de controle

A incrustação é resultante de fatores associados às propriedades da membrana, condições de operação do sistema e propriedades da alimentação. O conhecimento prévio desses fatores é de fundamental importância para um projeto eficiente de sistema de tratamento por membranas. A Figura 3.3.12 resume os fatores que interferem na incrustação e as estratégias relacionadas no controle deste fenômeno.

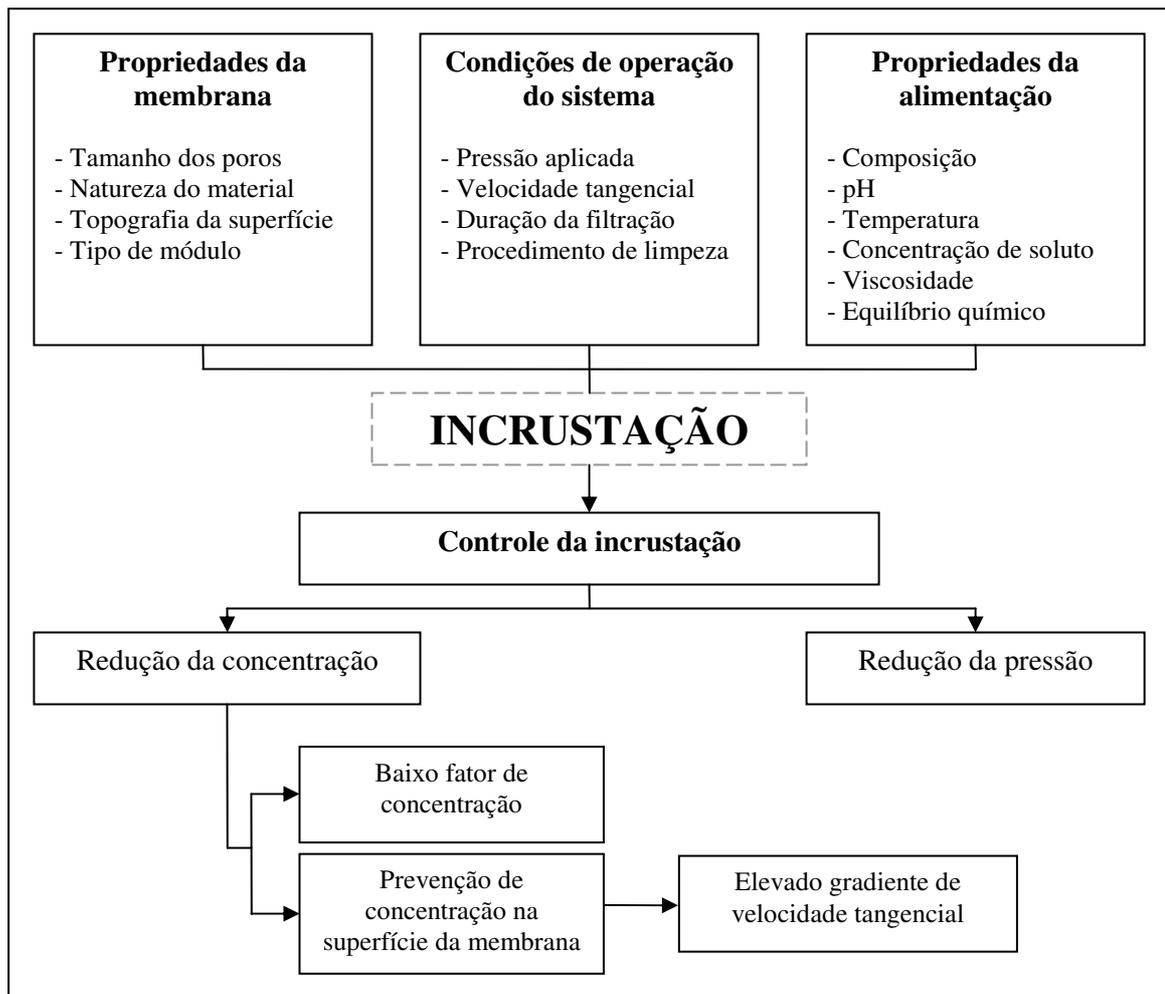


Figura 3.3.12 - Fatores intervenientes e estratégias de controle de incrustação.

Fonte: Adaptado de Amaral (2009); Lacoste (1992); Cheryan (1986)

3.9.5.1 Propriedades da alimentação

A incrustação é resultante da interação entre a membrana e os diversos solutos presentes na alimentação. Sendo assim, é fundamental conhecer o efeito da natureza da solução de alimentação e suas características físico-químicas sobre o desempenho da membrana.

Sobre a natureza dos componentes da alimentação, as proteínas são consideradas um dos incrustantes mais fortes devido a sua multiplicidade de grupos funcionais, a densidade de carga, vários graus de hidrofobicidade e complexidade da sua estrutura secundária e terciária que permite que as proteínas interajam com outros componentes da alimentação e com a membrana (CHEN *et al.*, 2003). Os sais minerais apresentam grandes influências na incrustação de membranas. Os sais podem precipitar na superfície da membrana ou se ligar a membrana através de interações eletrostática. Os lipídeos também são responsáveis pela incrustação, principalmente no caso de membranas hidrofóbicas. Como os lipídeos apresentam grande afinidade por estas membranas, estes podem formar uma camada de

recobrimento sobre a superfície da membrana reduzindo o fluxo. As substâncias húmicas se tornam mais hidrofóbicas com a redução do pH e tendem a se depositar em grande extensão nas membranas (JUCKER e CLARK, 1994).

Além da natureza da solução de alimentação, outros fatores tais como pH, temperatura e concentração de soluto também apresentam significativa influência na incrustação de membranas. O pH influencia a solubilidade e a conformação dos componentes da alimentação dependendo das substâncias presentes. A temperatura afeta tanto a solubilidade dos componentes da alimentação como a viscosidade e a densidade da mesma. Soluções menos viscosas e densas tendem a um menor efeito de incrustação (METSAMUURONEN *et al.*, 2002; CHERYAN, 1986). Já a concentração de soluto está relacionada com os efeitos dos fenômenos de polarização por concentração e bloqueio de poros da membrana, sendo que quanto mais alta, maior a probabilidade de ocorrência e magnitude destes efeitos.

3.9.5.2 Condições de operação do sistema

Os principais parâmetros operacionais associados à incrustação são: a pressão aplicada, a velocidade tangencial, o regime de escoamento (representado pelo número de Reynolds - R_e), a duração da filtração e o tipo de procedimentos de limpeza da membrana.

Em relação à pressão, observam-se dois comportamentos. O aumento do fluxo é proporcional ao aumento da pressão, mas quando a camada de polarização por concentração atinge sua concentração limite, o fluxo se torna independente da pressão e o processo passa a ser controlado pela transferência de massa.

A velocidade tangencial e o regime de escoamento estão relacionados com o cisalhamento na superfície da membrana. Uma maior velocidade tangencial do fluido nas proximidades da superfície da membrana promoverá uma maior taxa de cisalhamento. O número de Reynolds é um número adimensional utilizado para o cálculo do regime de escoamento, indicando se ele tem comportamento laminar ou turbulento. Sua definição é o quociente entre as forças de inércia e forças de viscosidade no meio, sendo assim, o aumento do R_e favorece a formação de fluxo turbulento e conseqüentemente uma maior taxa de cisalhamento. Elevadas taxas de cisalhamento promovidas por maiores turbulências na superfície da membrana tendem a remover o material incrustado, aumentando o fluxo de permeado (BACCHINA *et al.*, 2006).

A duração da filtração afeta a concentração de soluto na superfície da membrana, aumentando assim o potencial de incrustação. Uma forma de controlar essa concentração são as técnicas

de limpeza periódica da membrana. Limpezas mais frequentes e eficientes permitem um maior fluxo de permeado.

3.9.5.3 Propriedades da membrana

As principais propriedades da membrana que afetam a incrustação são: o tamanho dos poros, a natureza do material da membrana (hidrofobicidade e carga), a topografia da superfície e o tipo de módulo em que está acondicionada a membrana.

Membranas com poros maiores tendem a apresentar elevado fluxo inicial em relação às membranas com poros menores, mas com drástica redução do fluxo durante a operação. Se o tamanho das partículas a serem separadas for da mesma ordem do tamanho médio dos poros, algumas partículas pequenas podem bloquear os poros sem necessariamente atravessá-los. Entretanto, se os poros são menores do que as partículas a serem separadas, as partículas não se depositam dentro dos poros e sim na superfície da membrana. Na literatura é sugerido como ótimo o emprego de uma relação entre o tamanho médio das partículas e o tamanho médio dos poros igual a 10 (CHERYAN, 1986).

Membranas hidrofílicas, por apresentarem afinidade com a água, favorecem seu transporte. Já as membranas hidrofóbicas apresentam em geral maior afinidade entre os solutos, células microbianas e o material da membrana, estando mais suscetíveis à ocorrência dos efeitos de incrustação. Gander *et al.* (2000) ponderaram que a membrana deve ser hidrofílica a fim de reduzir principalmente a incrustação causada por proteínas e bactérias. Entretanto, a maioria das membranas comercialmente disponíveis é hidrofóbica. Uma alternativa é o emprego de modificações na superfície com a introdução de grupos funcionais hidrofílicos na sua superfície, tornando-a mais hidrofílica e menos propensa a incrustação. (CHERYAN, 1986).

A presença de grupos iônicos na superfície da membrana é muito importante no caso de operações com alimentação constituída de partículas carregadas, uma vez que a repulsão entre partículas a serem rejeitadas pela membrana reduz a incrustação (AMARAL, 2009).

A topografia da superfície da membrana afeta significativamente a incrustação. Superfícies mais irregulares possuem uma maior área de acúmulo de partículas favorecendo assim a incrustação.

A configuração do módulo que condiciona a membrana, bem como suas condições hidrodinâmicas e densidade de empacotamento (área superficial de membrana por unidade de

volume do módulo) são características que afetam diretamente a incrustação. Módulos que favoreçam regime turbulento nas proximidades da superfície da membrana e com densidades de empacotamento moderadas estão sujeitos a uma menor taxa de incrustação.

3.10 Limpeza de membranas

A recuperação do fluxo de permeado ou a remoção da incrustação pode ser obtida através da limpeza periódica da membrana. A limpeza de membranas pode ser realizada por métodos físicos e químicos, ou a conjugação destes. Os métodos físicos dependem da força mecânica para remover o material incrustante da superfície da membrana, enquanto que os métodos químicos dependem de reações químicas, tais como reações de hidrólise, peptização, saponificação, solubilização e dispersão ou quelação, para enfraquecer as forças de coesão entre os materiais incrustados e de adesão entre estes e a superfície da membrana (TRÄGÅRDH, 1989).

Define-se o protocolo de limpeza da membrana como a forma, a ordem e a duração em que as técnicas de limpeza são executadas, bem como os materiais envolvidos no procedimento. A eficiência do protocolo de limpeza da membrana pode ser expressa como o percentual de recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana após a limpeza (CHEN *et al.*, 2003). Esta resposta é determinada de acordo com a Equação 3.12.

$$\% \text{ recuperação } PHAL = \frac{PHAL_L}{PHAL_i} \quad (3.12)$$

Onde:

$PHAL_i$ = permeabilidade hidráulica da membrana nova com água limpa;

$PHAL_L$ = permeabilidade hidráulica da membrana após limpeza com água limpa.

As características do protocolo de limpeza das membranas é um fator econômico crítico, pois apresenta significativo efeito na permeabilidade hidráulica e na vida útil da membrana. Esse procedimento de manutenção nas membranas está associado diretamente com o fenômeno de incrustação, e quanto maior for o conhecimento sobre a natureza deste fenômeno, melhor será a escolha da técnica de limpeza do ponto de vista de eficiência do sistema.

3.10.1 Limpeza física

O mecanismo de limpeza física consiste na remoção de sólidos precipitados na membrana por meio da indução de turbulência no sistema e/ou modificações no escoamento. As técnicas de

limpeza físicas mais usuais são: a recirculação, a retrolavagem, o relaxamento e a ultrasonificação. Estes processos são realizados no próprio sistema (*in situ*), com exceção da ultrasonificação, que possui a flexibilidade de ser realizada fora do mesmo (*ex-situ*).

3.10.1.1 Recirculação

A recirculação baseia-se no aumento do cisalhamento do meio líquido em contato com a membrana, através da despressurização do sistema e aumento da vazão aplicada. Este método faz com que as partículas depositadas na superfície da membrana sejam arrastadas para o meio líquido, reduzindo-se assim a torta formada. A vazão de recirculação aplicada deve ser otimizada de acordo com as características de cada sistema, de modo que se obtenham os melhores percentuais de recuperação de fluxo, mas que não acarrete danos às membranas.

3.10.1.2 Retrolavagem

A limpeza por retrolavagem se dá através da permeação de um fluido (água ou permeado) no sentido contrário ao fluxo de operação do sistema. Esta ação faz com que as partículas situadas no interior dos poros e as depositadas na superfície da membrana sejam devolvidas para o meio líquido, removendo, parcialmente, a torta formada.

De acordo com Smith *et al.* (2005), a retrolavagem pode ser de curta ou longa duração. No caso da retrolavagem de curta duração, os materiais incrustados não são completamente removidos e os que são removidos ainda se encontram próximo à superfície da membrana e no início da filtração podem ser depositados novamente. A retrolavagem de longa duração garante a remoção completa dos materiais incrustados, mas em termos de produção de permeado há uma perda significativa com consequente redução da produtividade do sistema, além de um maior requisito energético. Um longo intervalo entre os períodos de retrolavagem promove o desenvolvimento de uma torta espessa na superfície da membrana, além disso, também pode causar a compressão da torta, aumentando a irreversibilidade da incrustação (CHEN *et al.*, 2003). Por outro lado, intervalos entre retrolavagem curtos resultam em perda de produtividade. Na literatura, os valores de fluxo e pressão de retrolavagem são muitos diferentes e não seguem nenhuma tendência. De acordo com Nakatsuka *et al.* (1996), a pressão de retrolavagem deve ser maior que duas vezes a pressão de operação. Os autores mencionam ainda que, se a pressão de retrolavagem for muito alta, corre-se o risco de danificar a membrana, e se for muito baixa, a membrana pode não ser limpa adequadamente. As condições operacionais do sistema e as características do efluente a ser tratado influenciam

na duração e frequência de retrolavagem, e no fluxo e pressão a serem aplicados neste procedimento.

3.10.1.3 Relaxamento

O relaxamento corresponde à operação cíclica intercalando operação com pressurização e a cessão na vazão de recirculação. A interrupção da retirada do permeado permite um relaxamento nas membranas e a interrupção do fluxo das partículas na direção da superfície de filtração, permitindo assim que os sólidos depositados soltem-se da superfície das membranas (van der ROEST *et al.*, 2002). Guibert *et al.* (2002) observaram uma redução da pressão através da membrana com o aumento do tempo de interrupção da filtração. Entretanto, existe um tempo de duração ótimo após o qual o relaxamento não apresenta nenhum efeito além da perda de produtividade. Este tempo de duração ótimo ocorre após a remoção completa da camada reversível (HONG *et al.*, 2002).

3.10.1.4 Ultrasonificação

A ultrasonificação fornece energia de agitação suficiente capaz de causar erosão da torta formada na superfície da membrana, dispersando-a e removendo assim a incrustação (MUTHUKUMARAN *et al.*, 2004). Este método vem apresentando ótimos resultados na limpeza de membranas, principalmente quando conjugado com métodos químicos, visando o aumento da eficiência de limpeza e a redução de agentes químicos empregados.

3.10.2 **Limpeza química**

De acordo com Kazemimoghadam e Mohammadi (2007), o mecanismo de limpeza química envolve a difusão do agente de limpeza pela torta formada sob a superfície da membrana e reações químicas entre o agente de limpeza e o material depositado. A taxa de difusão e as reações químicas dependem de diferentes fatores, tais como condições hidrodinâmicas, concentração, temperatura e pH da solução de limpeza e a sequência de limpeza aplicada.

Os métodos de limpeza química são mais agressivos à membranas do que os métodos físicos sendo indicado somente quando o material incrustado na superfície da membrana e no interior dos poros não é removido completamente com limpeza física, de modo a prolongar a vida útil do sistema.

De acordo com Judd (2006) existem dois tipos de limpeza química: limpeza de manutenção e limpeza de recuperação. A limpeza de manutenção é realizada *in situ* e é usada para manter a permeabilidade da membrana e reduzir a frequência da limpeza intensiva. A limpeza de

recuperação é conduzida *ex-situ* em um tanque de drenagem que permite a imersão da membrana na solução do agente de limpeza, e é realizada quando a filtração não é mais sustentável em função da elevada pressão através da membrana. A limpeza de manutenção envolve baixa concentração do agente de limpeza e maior frequência podendo ser realizada semanalmente. Já a limpeza de recuperação emprega uma maior concentração do agente de limpeza e é realizada com menor frequência, em intervalos de 6 a 12 meses.

Em relação à limpeza de manutenção, geralmente, a solução de limpeza é bombeada sob fluxo turbulento com números de Reynolds entre 3.000-5.000. Empregando o menor valor possível de pressão para evitar uma re-incrustação. Em relação ao tempo de limpeza, geralmente 30-60 minutos são suficientes para remover completamente o material incrustado. Elevados tempos de limpeza podem implicar também em re-incrustação. O aumento de temperatura da solução influencia positivamente a limpeza, considera-se, como uma regra prática, que a taxa de reação química dobra com o aumento de 10°C na temperatura. Logo, a temperatura da solução de limpeza deve ser mais alta possível, consistente com as limitações de temperatura do módulo de membrana. O pH da solução de limpeza depende do tipo de material incrustado. Soluções alcalinas apresentam maior eficiência na remoção de materiais orgânicos, enquanto soluções ácidas apresentam maior eficiência na remoção de materiais inorgânicos. O pH da solução de limpeza precisa ser monitorado durante a operação de limpeza e ajustado, caso haja desvio do valor desejado, tanto para garantir a operação dentro das limitações do material da membrana, quanto para proporcionar um melhor desempenho do processo (CHERYAN, 1986).

A limpeza de recuperação é realizada quando a pressão através da membrana atinge o limite crítico comprometendo o fluxo estabelecido. O tempo de limpeza, o tipo de agente químico e sua concentração aplicada são variáveis que devem ser testadas em cada aplicação.

A seleção do agente de limpeza depende do tipo de material incrustado. Os agentes de limpeza devem apresentar estabilidade química, segurança, baixo custo e capacidade de remoção com água (KIM *et al.*, 1995). Estes materiais têm que ser capazes de dissolver o material precipitado e removê-los da superfície da membrana sem causar danos à mesma. Na Tabela 3.3.7 são apresentados exemplos de agentes de limpeza, suas respectivas aplicações e modos de ação.

Tabela 3.3.6 - Principais agentes de limpeza de membranas.

Agente químico	Aplicação	Modo de ação
NaOH	Material orgânico (proteína, carboidrato...)	Rompe as ligações entre o material incrustado e a membrana. Em elevadas concentrações e temperaturas, causa a peptização de proteínas, solubilizando-as.
NaOH seguido de HCl/NaClO	Óleos e gorduras, proteínas, carboidrato, bactéria...	Remove o material incrustado através da hidrólise e oxidação do mesmo.
EDTA	Metais, íons...	Remove metais e alguns íons por quelação.
H ₂ SO ₄ HNO ₃ Ácido cítrico HCl	DNA e sais minerais	Solubiliza o material incrustado. Ácido cítrico combina acidez com propriedades de detergência e quelação, e é o mais indicado para remoção de sais.
Surfactantes	Óleos, gorduras, proteínas...	Possuem grupos funcionais hidrofílicos e hidrofóbicos. Solubiliza e dispersa o material incrustado.

Fonte: Amaral (2009)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Efluente empregado na alimentação dos PSMs

Para a alimentação do sistema de MF/UF será utilizado o efluente do processo oxidativo avançado aplicado em condições previamente otimizadas, neutralizado (pH 7), conforme resultados obtidos previamente. Este processo substituirá a etapa de decantação para a remoção do lodo resultante do POA e servirá também como condicionamento do efluente para o processo de polimento final do efluente (NF). A avaliação do desempenho dos processos de MF e UF para remoção do lodo permitirá a seleção do processo que se apresente como operação mais sustentável, ou seja, que alie principalmente elevada seletividade (rejeição) de ferro e SST bem como uma maior permeabilidade hidráulica.

A NF tem o intuito de polimento do permeado do processo de MF/UF objetivando o enquadramento do efluente segundo legislação vigente. Sendo assim, aplicada em série, a NF receberá o permeado do processo de MF/UF em sua alimentação.

4.2 Unidades experimentais de MF/UF e NF

A unidade experimental de MF/UF foi adquirida da empresa Pam Membranas Seletivas, e é constituída de um reservatório de alimentação, bomba para bombeamento da alimentação, módulos de membrana tipo fibra oca de MF para a otimização (0,100 m²) e UF (0,091 m²), módulo de membrana tipo fibra oca de MF para a operação (1,0 m²), registro comutador, manômetros (permeado e retrolavagem), rotâmetros (alimentação e permeado) e dois reservatórios, um para coleta do permeado e outro para o concentrado. A unidade também apresenta circuito de limpeza por retrolavagem do permeado. Nas Figuras 3.4.1 e 3.4.2 são apresentados o desenho esquemático da unidade de MF/UF e sua respectiva ilustração.

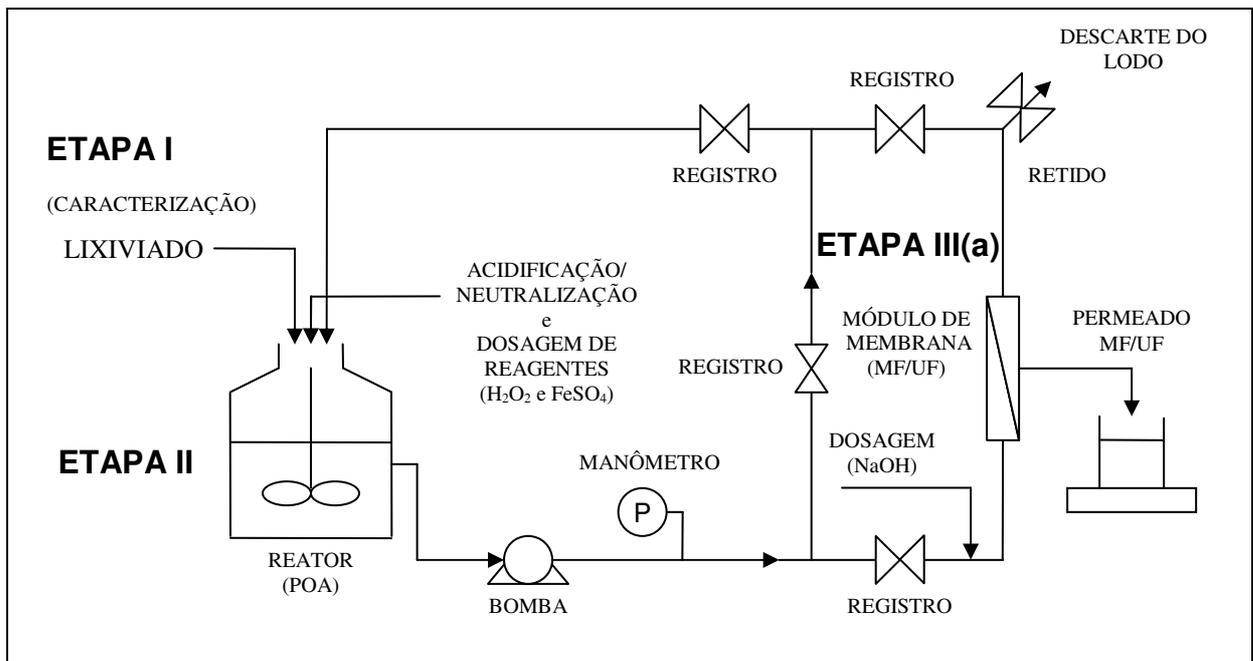


Figura 3.4.1 - Desenho esquemático do sistema de MF/UF.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.4.2 - (a) Unidade experimental de MF/UF; (b) Vista Frontal; (c) Vista Lateral.

A unidade experimental de NF foi adquirida da mesma empresa citada e é constituída de um reservatório de alimentação, bomba para bombeamento da alimentação, módulo de membrana tipo espiral de NF para a operação ($2,6 \text{ m}^2$ de área), manômetro, rotâmetros (alimentação e permeado), termômetro e dois reservatórios, um para coleta do permeado e outro para o concentrado. A unidade também apresenta circuito limpeza por recirculação do concentrado. O desenho esquemático da unidade de NF e sua ilustração são mostrados nas Figuras 3.4.3 e 3.4.4 respectivamente.

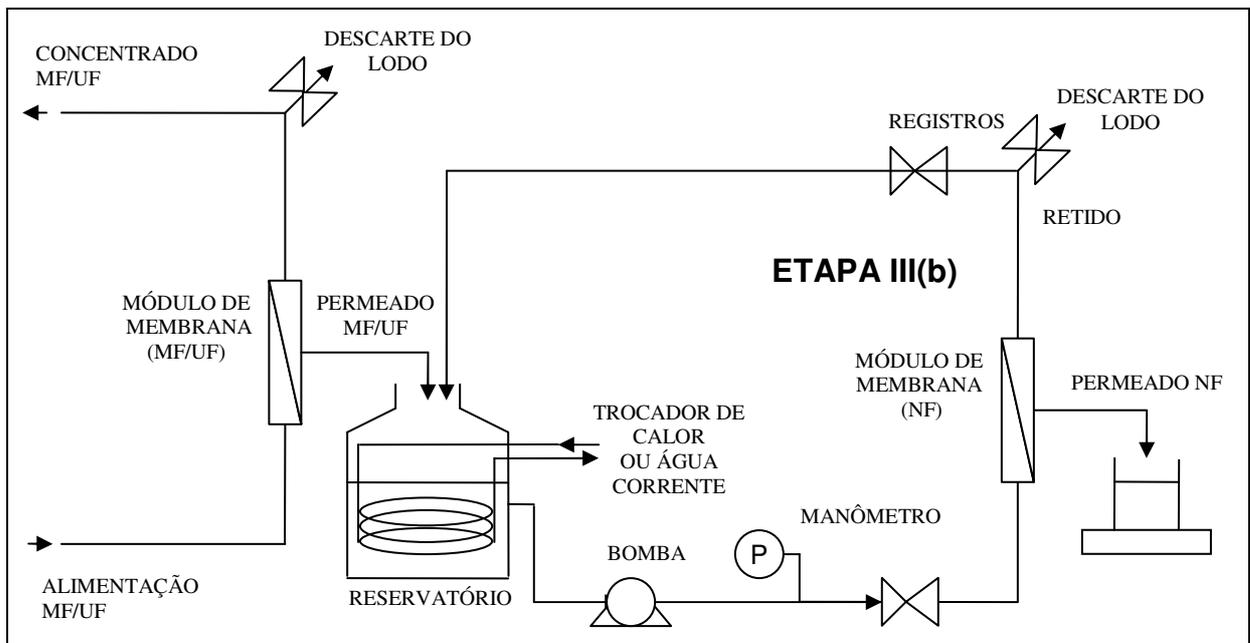


Figura 3.4.3 - Desenho esquemático do sistema de NF.

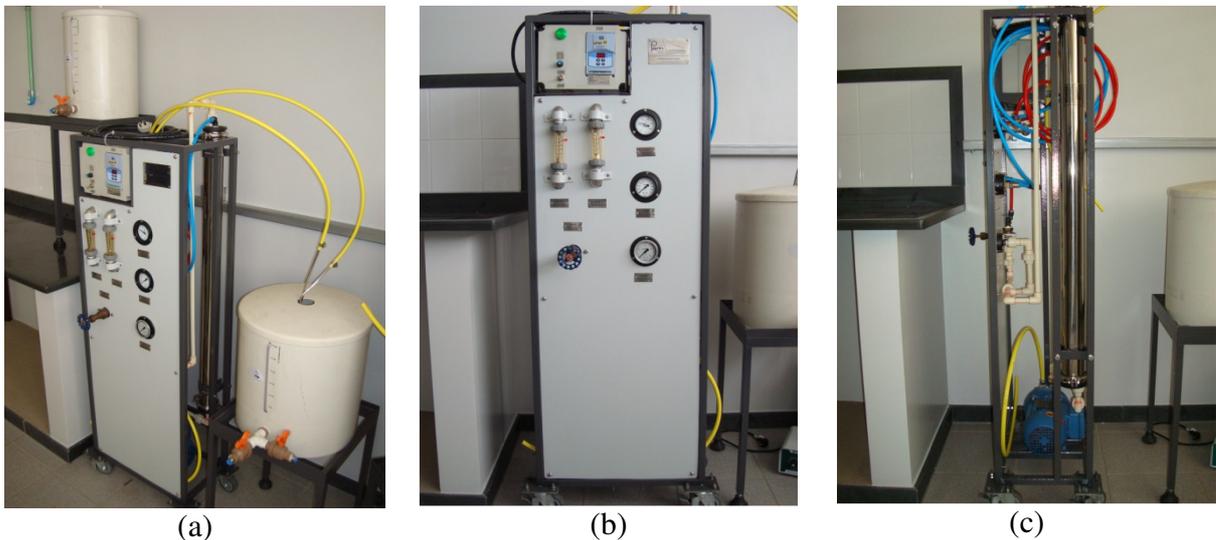


Figura 3.4.4 - (a) Unidade experimental de NF; (b) Vista Frontal; (c) Vista Lateral.

4.3 Caracterização das membranas

4.3.1 Tipologia dos módulos e características das membranas

Os módulos de membranas de MF e UF são do tipo fibra oca e foram preparados numa conformação semelhante a um trocador de calor tipo casco e tubo. As fibras foram fixadas no interior da carcaça de PVC mediante utilização de resina epóxi. Na Figura 3.4.5 são apresentados detalhes das fibras de membrana e ilustrações dos módulos de MF e UF.

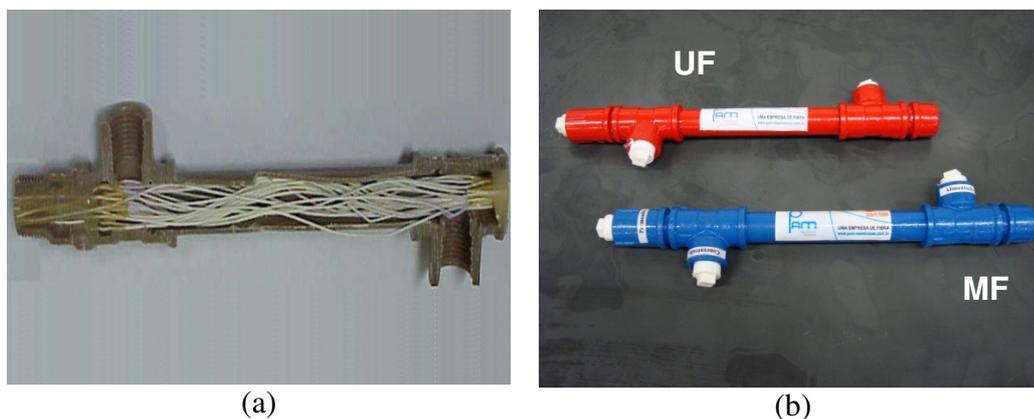


Figura 3.4.5 - (a) Membranas fibras ocas; (b) Módulos de MF e UF.

A alimentação dos módulos foi realizada no interior da carcaça e o permeado foi coletado no interior das fibras ocas na extremidade do módulo oposta a da alimentação. Na Tabela 3.4.1 são apresentadas as principais características dos módulos de MF e UF.

Tabela 3.4.1 - Principais características dos módulos de MF e UF.

Características	MF		UF	
	Fase de otimização	Fase de operação	Fase de otimização	Fase de operação
Material	Poli(imida)	Poli(imida)	Poli(éter sulfona)	-
Comprimento da fibra (mm)	240	800	240	-
Diâmetro externo da fibra (mm)	0,8 - 0,9	0,8 - 1,0	0,5 - 0,7	-
Densidade de empacotamento (m ² /m ³)	1100	600	1100	-
Número de fibras	189	428	189	-
Diâmetro dos poros	0,1 - 0,4 µm	0,1 - 0,5 µm	> 50 kDa*	-
Área efetiva de filtração (m ²)	0,100	1,0	0,091	-
Diâmetro útil do módulo (m)	0,02	0,05	0,02	-

* Tamanho de corte da membrana

O módulo de NF foi adquirido da empresa Dow Chemical Company e é do tipo espiral com membranas planas. Na Figura 3.4.6 é apresentado detalhes da membrana de NF.



Figura 3.4.6 - Detalhes da membrana de NF.

Na Tabela 3.4.2 são apresentadas as principais características do módulo de NF.

Tabela 3.4.2 - Principais características dos módulos de NF.

Características	NF
Nomenclatura	NF90-2540
Material da camada seletiva	Poliamida
Comprimento do módulo (mm)	1016
Diâmetro do módulo (mm)	61
Capacidade seletiva (% de retenção de sais estabilizados)	97
Área efetiva de filtração (m ²)	2,6

4.3.2 Técnicas de caracterização

As membranas de MF e UF foram caracterizadas quanto à morfologia através de microscopia eletrônica de varredura - MEV e à permeabilidade hidráulica. A membrana de NF foi caracterizada quanto à permeabilidade hidráulica.

4.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para a obtenção das imagens de MEV, a amostra de membrana a ser analisada foi preparada de acordo com o sugerido por Mulder (1996). Após a secagem, a amostra foi imersa em nitrogênio líquido para evitar a deformação na seção transversal durante a quebra da membrana. Em seguida, a amostra foi recoberta por uma fina camada de ouro em um equipamento denominado *sputtering*, para evitar a alteração das características das amostras devido à alta voltagem do feixe de elétrons. As imagens foram realizadas em equipamento marca JEOL modelo JSM-5410.

4.3.2.2 Permeabilidade hidráulica

Para a avaliação da permeabilidade hidráulica, primeiramente foi realizada a compactação das membranas através da operação com água pura em sua alimentação e pressão constante de 1,5, 4,5 e 6 bar para MF, UF e NF respectivamente durante 30 minutos. Aplicou-se então pressão decrescente onde os valores obtidos para o fluxo de permeado (L/h.m²) foram representados em função da pressão aplicada. O coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais corresponde à permeabilidade hidráulica da membrana (L/h.m².bar).

4.4 Avaliação da MF e UF na remoção de lodo do efluente pós-POA

A avaliação do desempenho da MF e UF na remoção de lodo do efluente pós-POA considerou a permeabilidade hidráulica e a seletividade através das eficiências de remoção de cor, ferro total, ST e DQO, onde priorizou-se os parâmetros ferro total e ST, objetivos diretos desta etapa. As análises foram em conformidade com “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2005).

Os ensaios de avaliação dos PSM também contemplaram diferentes condições de pH na alimentação com o intuito de definição da etapa de neutralização do efluente. Os valores de pH da alimentação avaliados foram: 3 (pH do efluente pós-POA), 5 (pH intermediário) e 7 (pH do efluente neutralizado em acordo com o padrão de lançamento de efluentes da legislação vigente). O ajuste do pH foi realizado com hidróxido de sódio para se evitar danos às membranas.

4.4.1 Seleção do PSM: método da pontuação ponderada

O método da pontuação ponderada é um sistema simplificado de avaliação nas decisões que contenham alto grau de subjetividade. Para este método é necessário estabelecer critérios de avaliação que designem, a cada fator, um valor proporcional à sua importância em relação aos outros fatores em consideração. Ao mesmo tempo, deve-se atribuir a cada fator um valor relativo ao grau ou à qualidade do fator existente em cada alternativa de solução.

A adoção dos critérios do método consistiu na listagem dos fatores considerados importantes e essenciais para a finalidade do pré-tratamento, estabelecimento dos valores relativos, expressos em números de pontos, de cada fator em função da sua importância e definição qualitativa dos graus de classificação dos resultados para cada fator. A pontuação dos fatores foi de acordo com os objetivos visados anteriormente e a seleção da melhor alternativa foi a que apresentou o maior número de pontos no somatório final. Os valores relativos, para cada fator de acordo com sua importância, referente à MF e UF a ser conjugado com a NF foram classificados de acordo com a Tabela 3.4.3.

Tabela 3.4.3 - Valores numéricos relativos à importância de cada fator para seleção do PSM a ser conjugado com a NF.

Valores Numéricos	Termos Verbais	Explicação
1	Modestamente importante	O fator tem importância modesta no processo.
3	Moderadamente importante	O fator tem importância moderada no processo.
5	Fortemente importante	O fator tem forte importância no processo.
7	Muito fortemente importante	O fator influencia o processo de forma muito fortemente.
9	Extremamente importante	O fator é extremamente importante no processo.

Para a pontuação dos fatores, considerou-se um total de 460 pontos distribuídos proporcionalmente à importância associada nesta etapa do tratamento. A Tabela 3.4.4 relaciona a definição qualitativa dos graus de classificação dos resultados para cada fator.

Tabela 3.4.4 - Definição qualitativa dos graus de classificação dos resultados de cada fator para seleção do PSM a ser conjugado com o processo de NF.

Fator	Valor Relativo	Grau	Conceito	Limites	Pontos
Permeabilidade (L/m ² .h.bar)	5	0	Muito baixa	0 - 10	0
		1	Baixa	10 - 20	25
		2	Moderada	20 - 30	50
		3	Média	30 - 40	75
		máx.	Alta	> 40	100
Remoção de ST (%)	7	0	Ruim	0 - 20	0
		1	Regular	20 - 40	35
		2	Boa	40 - 60	70
		3	Ótima	60 - 80	105
		máx.	Excelente	80 - 100	140
Remoção de ferro (%)	7	0	Ruim	0 - 30	0
		1	Regular	30 - 60	35
		2	Boa	60 - 90	70
		3	Ótima	90 - 95	105
		máx.	Excelente	95 - 100	140
Remoção de cor (%)	3	0	Ruim	0 - 20	0
		1	Regular	20 - 40	15
		2	Boa	40 - 60	30
		3	Ótima	60 - 80	45
		máx.	Excelente	80 - 100	60
Remoção de DQO (%)	1	0	Ruim	0 - 20	0
		1	Regular	20 - 40	5
		2	Boa	40 - 60	10
		3	Ótima	60 - 80	15
		máx.	Excelente	80 - 100	20

Vale ressaltar que a pontuação do fator Remoção de ferro foi diferenciada onde se valorizou o atendimento aos padrões de lançamento de efluentes para este parâmetro na legislação vigente.

4.5 Otimização das condições operacionais

A otimização das condições operacionais dos PSM foram avaliadas através do monitoramento do perfil de fluxo permeado em função do tempo durante a operação nas diferentes condições avaliadas, com exceção da pressão de operação que será avaliada através da pressão crítica. As condições operacionais avaliadas foram a pressão de operação e a velocidade de escoamento. Após a avaliação de cada condição operacional foi necessário que a membrana retornasse às suas características iniciais, sendo, portanto, aplicada limpeza física e química com ácido cítrico associada a surfactante até sua total recuperação. Após a determinação das condições operacionais ótimas, os sistemas foram operados sob condições otimizadas para a avaliação da incrustação.

Em função da logística de disponibilidade de efluente, os ensaios de otimização foram realizados com o retorno do permeado e concentrado para o tanque de alimentação, objetivando manter as mesmas condições da alimentação.

4.5.1 **Condições de operação**

4.5.1.1 Pressão de operação

O efeito da pressão de operação foi avaliado através da determinação da pressão crítica. Para determinação da pressão crítica foram realizados ensaios nos quais a pressão foi fixada e o fluxo de permeado monitorado durante 18 minutos. A cada 3 minutos a pressão era incrementada, sucessivamente, com respectivo acompanhamento do fluxo de permeado. Os valores de pressão avaliados foram de 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25 e 7,5, 10,0, 12,5, 15,0, 17,5 bar respectivamente para os processos de MF e NF.

4.5.1.2 Velocidade de escoamento

O efeito da velocidade de escoamento foi avaliado variando-se a vazão de alimentação correspondente à variação dos regimes hidráulicos referentes aos números de Reynolds entre 2.600, 4.400 e 5.700 para o módulo de MF e 19, 56, 112 e 121 para o módulo de NF obedecendo as limitações das unidades experimentais. Os ensaios foram realizados com o efluente em temperatura ambiente. Após o término de cada teste, os módulos foram submetidos aos processos de limpeza física e química até a recuperação total da membrana.

4.5.1.3 Técnicas de recuperação de fluxo

Nesta etapa foi feito um comparativo, quando pertinente, das técnicas de recuperação de fluxo dos PSM. As técnicas empregadas para o processamento de MF foram a retrolavagem, o relaxamento e a recirculação, todas em condição arbitradas de acordo com a literatura. Para o processo de NF estas técnicas não foram avaliadas em função da configuração do módulo de membrana e/ou da necessidade do processo.

a) Retrolavagem

A vazão de retrolavagem aplicada foi equivalente a 1,5 vezes o valor da vazão de alimentação. A duração da retrolavagem avaliada foi de 30 segundos em intervalos de 10 minutos para efeito comparativo. Com o objetivo de aumentar a permeabilidade hidráulica da MF foram testadas retrolavagens com durações de 30 segundos em intervalos de 15 minutos e durações de 15 segundos em intervalos de 15 minutos.

a) Relaxamento

O relaxamento consistiu na despressurização do sistema e consecutiva cessão da vazão de recirculação (desligamento do sistema). A duração da recirculação avaliada foi de 30 segundos em intervalos de 10 minutos para efeito comparativo.

a) Recirculação

A recirculação foi através da despressurização do sistema e aumento para o dobro da vazão de alimentação aplicada. A duração da recirculação avaliada foi de 30 segundos em intervalos de 10 minutos para efeito comparativo.

4.6 Avaliação da incrustação no processo de MF

A avaliação da incrustação do processo de MF foi realizada através da avaliação do perfil do fluxo de permeado do efluente (J_v) em relação ao fluxo permeado de água pura para a membrana nova (J_i). Também foi avaliada a resistência total da incrustação e a resistência de cada parcela que constitui a resistência total (resistência da membrana (R_m), adsorção estática (R_a) bloqueio dos poros (R_p) e formação da camada gel (R_g)). Para o cálculo destas resistências foi necessária a determinação dos fluxos J_i , J_a , J_f e J_v , conforme a seguir: o fluxo J_i foi determinado para a permeação de água pura para a membrana nova, etapa esta a ser realizada na caracterização da permeabilidade da membrana. O fluxo J_a foi determinado para a permeação de água pura após adsorção estática do efluente por 2 horas (sem pressurização). Já o fluxo J_f foi determinado pela permeação de água pura na membrana incrustada e J_v foi determinado pela permeação do efluente sob as condições a serem estabelecidas a partir da determinação da pressão crítica por 2 horas. Os valores das resistências foram calculados através das equações apresentadas no item 3.9.4 (modelo das resistências em série).

4.7 Protocolo de limpeza química de manutenção das membranas

Neste estudo foi avaliada a eficiência da combinação de diferentes agentes químicos de limpeza das membranas, bem como a avaliação da influência da concentração do agente químico e do tempo de ação na eficiência de limpeza. A eficiência de limpeza foi mensurada em termos de recuperação de permeabilidade hidráulica da membrana com água microfiltrada. O módulo de membrana empregado nestes ensaios foi o de MF em função de ser submetido a uma condição mais crítica. Para efeito de avaliação e constatação, o protocolo selecionado foi aplicado à membrana de NF.

Num primeiro momento, avaliou-se a influência da ordem de combinação de diferentes agentes de limpeza visando à remoção de material orgânico e inorgânico incrustado. As combinações avaliadas empregaram ácido cítrico - pH 3 com duração da limpeza de 20 minutos e hipoclorito de sódio (NaClO - solução 2%), dodecil sulfato de sódio (DSS) - 500 mg/L e percarbonato de sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) - 500 mg/L com duração da limpeza de 60

minutos. A Tabela 3.4.5 apresenta as diferentes ordens avaliadas de combinações de agentes químicos de limpeza.

Tabela 3.4.5 - Combinações de agentes químicos avaliados nos ensaios de limpeza da membrana de MF.

Condição	Ordem
1	ácido cítrico + hipoclorito de sódio
2	ácido cítrico + percarbonato de sódio
3	ácido cítrico + dodecil sulfato de sódio
4	hipoclorito de sódio + ácido cítrico
5	percarbonato de sódio + ácido cítrico
6	dodecil sulfato de sódio + ácido cítrico

Em seguida, avaliou-se através de um delineamento fatorial completo 2^2 a influência da concentração do agente químico e do tempo de ação na eficiência de limpeza. As Tabelas 3.4.6 e 3.4.7 apresentam os níveis de variação dos fatores e as condições do delineamento fatorial completo 2^2 empregadas nos ensaios de limpeza química da membrana de MF.

Tabela 3.4.6 - Níveis de variação dos fatores do delineamento fatorial completo 2^2 para os ensaios de limpeza química da membrana de MF.

Condição	C (mg/L)	t (min)
+1	500	120
-1	250	60

Tabela 3.4.7 - Condições dos fatores do delineamento fatorial completo 2^2 empregadas nos ensaios de de limpeza química da membrana de MF.

Ensaio	Fatores	
	C (mg/L)	t (min)
1	+1	-1
2	+1	+1
3	-1	-1
4	-1	+1

Para a avaliação de cada protocolo de limpeza, as membranas foram previamente incrustadas de acordo com o seguinte procedimento: permeação de efluente com escoamento contínuo com recirculação do concentrado e do permeado para o reservatório de alimentação, durante 60 minutos, empregando pressão crítica pré-estabelecida. Após a permeação do efluente, a membrana foi lavada com recirculação de 5 L de água limpa sem pressurização. O protocolo de limpeza foi aplicado à membrana. Os resultados de eficiência de limpeza foram

determinados como o percentual de recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana após o protocolo de limpeza em relação à membrana totalmente limpa.

4.8 Operação e avaliação dos PSM

Após o estabelecimento das condições ótimas de operação os processos de MF/UF e NF foram operados em condições otimizadas de forma a avaliar conjuntamente a eficiência de remoção do lodo do processo oxidativo avançado pelo PSM selecionado e do polimento final do efluente pelo processo de NF. Na Figura 3.4.7 é apresentado um esquema ilustrativo dos estágios de amostragens e dos parâmetros avaliados.

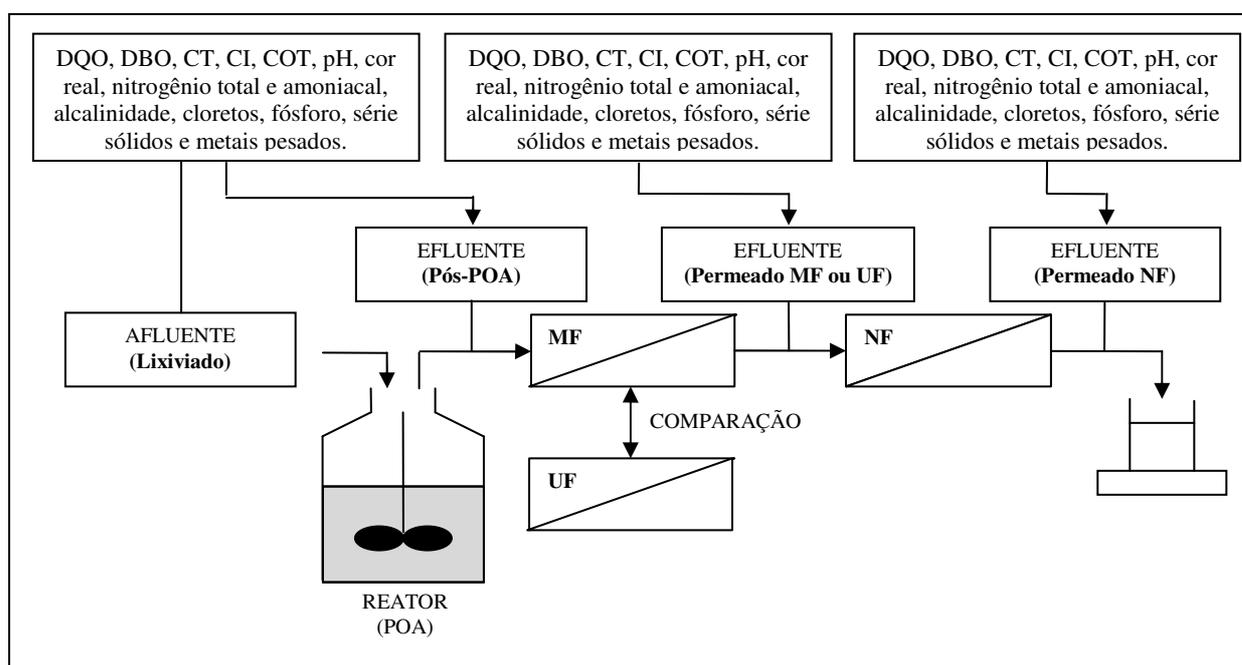


Figura 3.4.7 - Pontos de amostragens e respectivos parâmetros abordados na etapa dos PSM.

5 RESULTADOS OBTIDOS

5.1 Caracterização das membranas

5.1.1 Microfiltração/Ultrafiltração

A membrana de MF empregada apresenta configuração de fibra oca de poli(imida) com uma fina camada seletiva, cujo diâmetro externo é de 0,8 - 0,9 mm e o diâmetro médio dos poros na superfície externa das fibras é de 0,1 a 0,4 μm . Essa membrana suporta uma pressão máxima de operação de 2 bar. Já a membrana de UF empregada é do tipo fibra oca de poli(éter sulfona) com uma fina camada seletiva, cujo diâmetro externo é de 0,5 - 0,7 mm. A capacidade seletiva dessas membranas é de 95% de retenção para compostos com massa molar superior a 50 kDa. Essa membrana suporta uma pressão máxima de operação de 5 bar. Ambas as membranas suportam pH da alimentação na faixa entre 2 a 13 e temperatura máxima do efluente no sistema de 55°C. Na Figura 3.5.1 são apresentadas as imagens obtidas por MEV da seção transversal e do detalhamento dos poros das membranas de MF e UF.

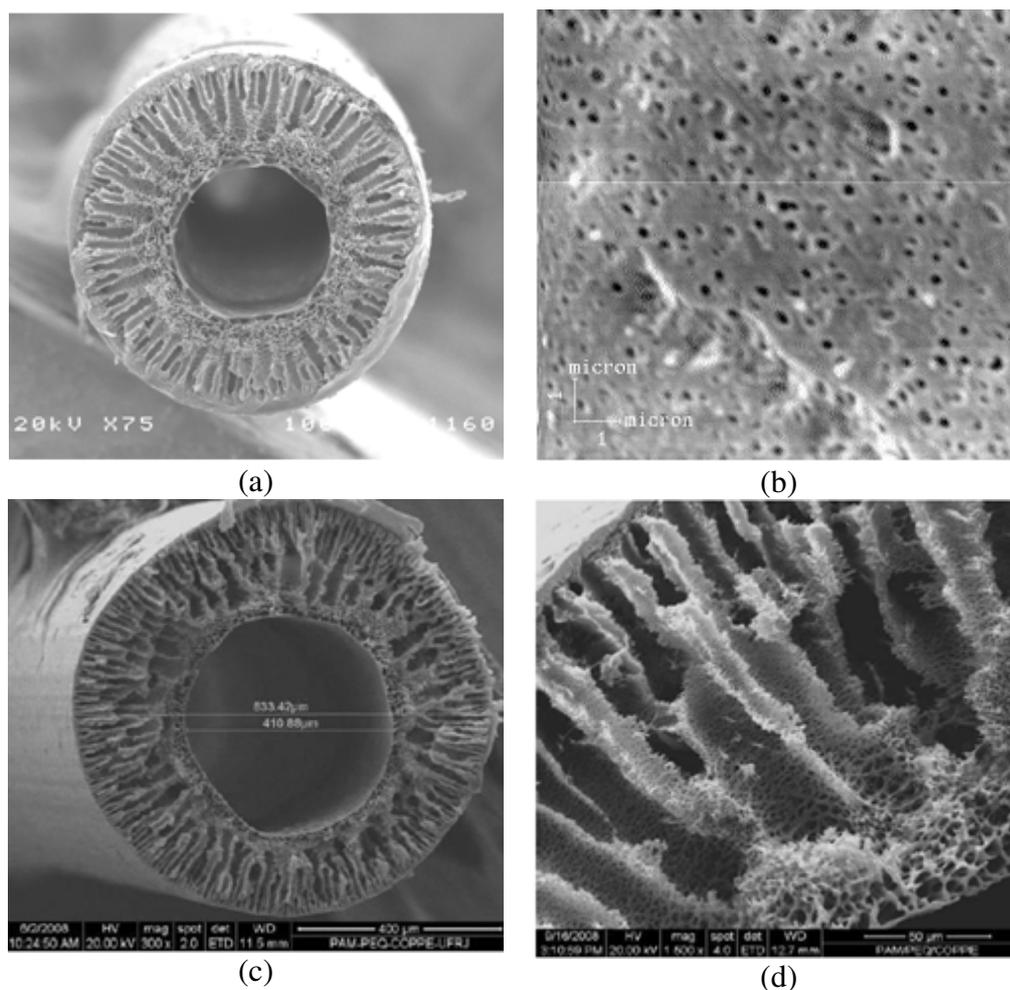


Figura 3.5.1 - Imagens obtidas por MEV das membranas (a) MF - seção transversal; (b) MF - detalhes dos poros; (c) UF - seção transversal; (d) UF - detalhes da camada suporte.

As permeabilidades hidráulicas das membranas novas são apresentadas na Figura 3.5.2 através da relação entre o fluxo de permeado e a pressão aplicada para permeação de água microfiltrada, correspondendo ao valor do coeficiente angular da reta obtida. De acordo com os resultados encontrados a permeabilidade hidráulica da membrana de MF correspondeu a 248,86 L/m².h.bar enquanto que para as membranas de UF correspondeu a 114,96 L/m².h.bar.

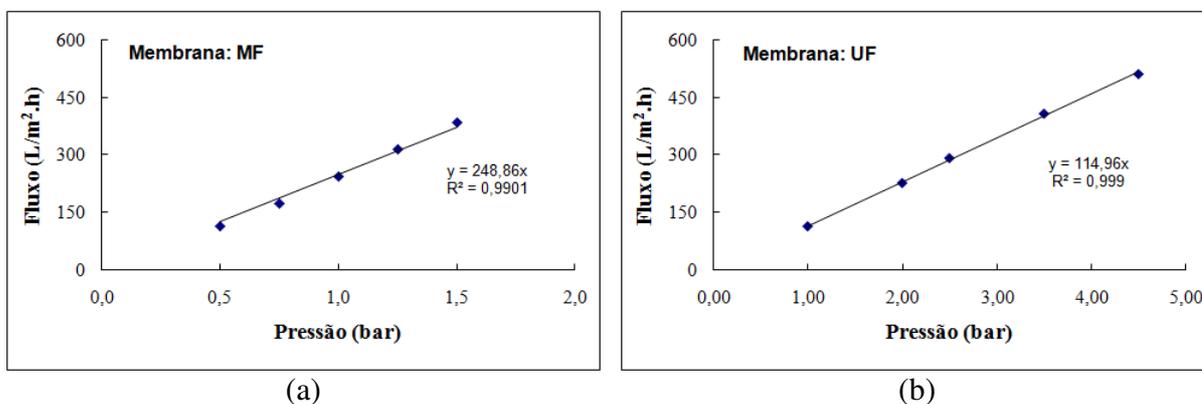


Figura 3.5.2 - Permeabilidade hidráulica para água microfiltrada dos módulos de membranas novos (a) MF; (b) UF.

5.1.2 Nanofiltração

A membrana de NF empregada apresenta configuração plana de poliamida com capacidade seletiva de 97% de rejeição de sais estabilizados. Essa membrana suporta uma pressão máxima de operação de 41 bar, pH da alimentação na faixa entre 2 a 11 e temperatura máxima do efluente no sistema de 45°C. De acordo com os resultados obtidos, a permeabilidade hidráulica da membrana de NF corresponde a 7,05 L/m².h.bar, conforme representado na Figura 3.5.3.

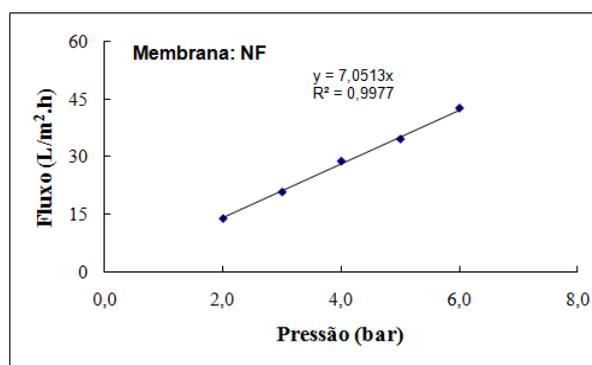


Figura 3.5.3 - Permeabilidade hidráulica para água microfiltrada do módulo de membrana novo de NF.

5.2 Avaliação da microfiltração e ultrafiltração na remoção de lodo do efluente pós-POA

5.2.1 Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica dos processos de MF e UF foi avaliada para diferentes valores de pH da alimentação. Os valores de pH testados foram 3, 5 e 7. A vazão de alimentação empregada foi 2,4 L/min ($Re = 2.600$). Na Figura 3.5.4 (a) e (b) são apresentados os valores de fluxo de permeado em relação à pressão aplicada para os valores de pH avaliados, respectivamente para os processos de MF e UF.

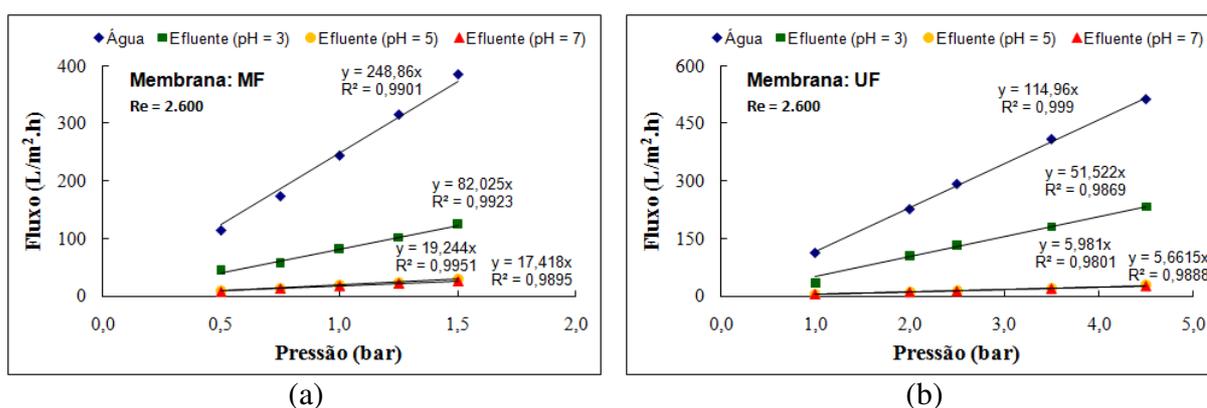


Figura 3.5.4 - Permeabilidade hidráulica para água microfiltrada e efluente pós-POA com diferentes valores de pH da alimentação para os processos de (a) Microfiltração; (b) Ultrafiltração.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que para ambos os processos a permeabilidade da membrana foi significativamente maior para alimentação com valor de pH na faixa mais ácida ($pH = 3$), atingindo valores próximos de 82 e 51 L/m².h.bar respectivamente para os processos de MF e UF. Como esperado, a permeabilidade para alimentação com valor de pH na faixa neutra ($pH = 7$) foi bastante reduzida, atingindo valores próximos de 17 L/m².h.bar para a MF e 6 L/m².h.bar para a UF.

Este fato pode-se ser justificado pelo fato da permeabilidade da membrana ser fortemente influenciada pelas características reológicas do efluente submetido ao PSM. Vale lembrar que o efluente pós-POA possui elevada concentração de ferro (próximas de 600 mg/L) sendo a especiação química do ferro presente dependente do pH do meio. Neste caso, para valor de pH da alimentação igual a 3, o ferro encontra-se predominantemente na forma ionizada, enquanto que para valor de pH da alimentação igual a 7 o ferro encontra-se predominantemente na forma de hidróxido (precipitável). A Tabela 3.5.1 apresenta a especiação química do ferro em função do pH do meio.

Tabela 3.5.1 - Especificação química do ferro presente no efluente pós-POA em função do pH.

pH	Espécie química do ferro predominante
1,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
2,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$
4,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$

Fonte: Neyens e Baeyens (2003)

Comparando a permeabilidade dos processos de MF e UF pode-se notar que a permeabilidade da MF foi cerca de 59 e 207% maior do que a da UF para valores de pH igual a 3 e 7 respectivamente. Esses resultados mostram vantagem da MF sobre a UF, principalmente para alimentação com maiores concentrações de sólidos.

5.2.2 Seletividade

A seletividade dos processos de MF e UF foi avaliada em função do potencial de remoção de cor, ferro, ST e DQO. A Tabela 3.5.2 apresenta a caracterização da alimentação (efluente pós-POA) e permeado dos processos de MF e UF para diferentes valores de pH.

Tabela 3.5.2 - Caracterização prévia do lixiviado bruto, da alimentação e do permeado dos processos de MF e UF para diferentes valores de pH.

Amostra	Microfiltração				Ultrafiltração			
	Cor (uH)	Ferro (mg/L)	ST (mg/L)	DQO (mg/L)	Cor (uH)	Ferro (mg/L)	ST (mg/L)	DQO (mg/L)
Lixiviado bruto	3.650	5,28	10.812	2256	3.650	5,28	10.812	2.256
pH da alimentação = 3								
Alimentação (pós-POA)	3.249,0	585,17	12.586	920	2.979	551,90	12.934	1.061
Permeado	182,4	79,48	3.786	861	136,5	66,23	2.862	940
Eficiência (%)	94,39	86,42	69,92	6,35	95,42	88,00	77,87	11,46
pH da alimentação = 5								
Alimentação (pós-POA)	3.584,0	600,77	12.538	1.037	3.215,0	539,10	12.623	1.007
Permeado	149,1	18,64	3.381	800	96,6	14,56	2.573	774
Eficiência (%)	95,84	96,90	73,03	22,87	97,00	97,30	79,62	23,19
pH da alimentação = 7								
Alimentação (pós-POA)	3.238,0	578,51	12.326	1.029	3.356,0	558,74	12.406	1.053
Permeado	127,9	1,12	1.193	770	89,6	0,30	937	702
Eficiência (%)	96,05	99,81	90,32	25,18	97,36	99,95	92,45	33,33

Nota-se que tanto para o processo de MF quanto para o de UF as eficiências de remoção de ferro, ST e DQO foram significativamente maiores para a alimentação com valor de pH igual a 7. As eficiências ótimas de remoção (pH = 7) da MF foram, respectivamente para cor, ferro, ST e DQO, igual a 96,0, 99,8, 90,3 e 25,2%. Já para o processo de UF as eficiências ótimas de remoção para cor, ferro, ST e DQO foram de 97,4, 99,9, 92,4 e 33,3%. Estes resultados

mostram um desempenho semelhante para ambos os processos neste tipo de aplicação, atingindo resultados satisfatórios na remoção de cor, ferro e ST.

5.2.3 Seleção do PSM para remoção de lodo do efluente pós-POA: método da pontuação ponderada

A Tabela 3.5.3 e 3.5.4 apresenta a pontuação obtida para os processos de MF e UF como subsídio na seleção do PSM mais adequado como tratamento do efluente pós-POA, a ser conjugado com o processo de NF, considerando os graus de classificação dos resultados de cada fator de acordo com a Tabela 3.4.4.

Tabela 3.5.3 - Pontuação obtida no método da pontuação ponderada para o processo de MF para seleção do PSM como tratamento do efluente pós-POA a ser conjugado com o processo de NF.

Fator	Microfiltração					
	pH = 3		pH = 5		pH = 7	
	graus	pontos	graus	pontos	graus	pontos
I Permeabilidade	máx.	100	1	25	1	25
II Remoção de ST	3	105	3	105	máx.	140
III Remoção de ferro	2	70	máx.	140	máx.	140
IV Remoção de cor	máx.	60	máx.	60	máx.	60
V Remoção de DQO	0	0	1	5	1	5
Total:	-	335	-	335	-	370

Tabela 3.5.4 - Pontuação obtida no método da pontuação ponderada para o processo de UF para seleção do PSM como tratamento do efluente pós-POA a ser conjugado com o processo de NF.

Fator	Ultrafiltração					
	pH = 3		pH = 5		pH = 7	
	graus	pontos	graus	pontos	graus	pontos
I Permeabilidade	máx.	100	0	0	0	0
II Remoção de ST	3	105	3	105	máx.	140
III Remoção de ferro	2	70	máx.	140	máx.	140
IV Remoção de cor	máx.	60	máx.	60	máx.	60
V Remoção de DQO	0	0	1	5	1	5
Total:	-	335	-	310	-	345

De acordo com os critérios pré-estabelecidos no método da pontuação ponderada, o processo mais atrativo para o pré-tratamento do efluente pós-POA foi a MF empregando pH da alimentação igual a 7. Nesta condição foram possíveis satisfatórias remoções de ST (90,3%), ferro (99,8%) e cor (96,1%), priorizadas nesta etapa do tratamento. Estas eficiências situaram-se muito próximas das atingidas no processo de UF. Ainda vale destacar que neste caso a diferença do potencial de remoção desses poluentes pelo processo de UF não justifica o maior requisito energético demandado.

5.3 Otimização das condições operacionais dos PSM

Visando o aumento da permeabilidade do PSM selecionado para remoção de lodo do efluente pós-POA e do empregado como polimento final, foi realizada a otimização das seguintes condições operacionais: pressão de operação e velocidade de escoamento. Também foram avaliadas técnicas de recuperação de fluxo quando pertinente.

5.3.1 PSM para remoção de lodo do efluente pós-POA: Microfiltração

5.3.1.1 Pressão de operação

Dado o pH da alimentação adotado anteriormente ($\text{pH} = 7$), a pressão de operação foi avaliada através da avaliação da pressão crítica. A pressão crítica é definida como aquela em que a relação entre a pressão e o fluxo de permeado se torna não linear, ou seja, a partir da qual se observa a incrustação da membrana. Na Figura 3.5.5 é apresentada a relação entre fluxo de permeado e pressão de operação usada para determinação de pressão crítica do processo de MF. A pressão crítica foi determinada para a alimentação com valor de pH igual a 7 e vazão de alimentação de 2,4 L/min ($\text{Re} = 2.600$).

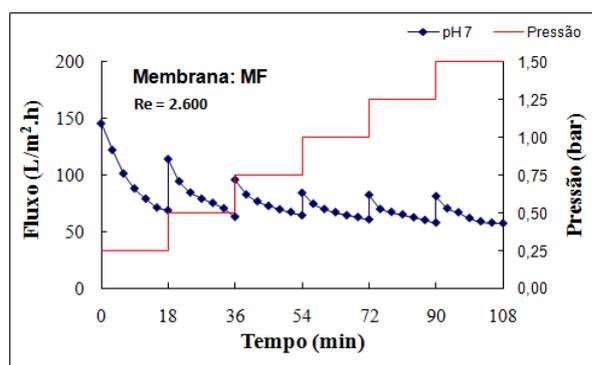


Figura 3.5.5 - Relação entre fluxo de permeado e pressão de operação para determinação de pressão crítica no processo de MF.

Observa-se que o fluxo decai a partir dos menores valores de pressão aplicada, indicando assim elevado potencial de incrustação da membrana. Essa incrustação provavelmente se deve às características da alimentação e representa as condições reais do processo nesta aplicação. Provavelmente em função dos sólidos coloidais, as forças convectivas na direção da superfície da membrana acarretadas pelo gradiente de pressão, mesmo que baixo, já são suficientes para elevar a concentração de sólidos próximos a camada seletiva da membrana, e com isso favorecer a formação de torta, possivelmente devido à precipitação química de compostos solúveis. Estes resultados sugerem que um maior desempenho deste processo pode ser obtido através da operação do sistema com baixa pressão.

A fim de complementar a avaliação da pressão de operação, o perfil de fluxo de permeado e a permeabilidade operacional da MF, em diferentes pressões, foram realizados, conforme resultados representados na Figura 3.5.6 (a) e (b). Neste caso não foi possível a determinação da pressão crítica, uma vez que para o menor valor de pressão aplicada no sistema passível de controle, já foi detectado a queda do fluxo de permeado. Estes ensaios foram realizados para a alimentação com valor de pH igual a 7 e vazão de alimentação de 2,4 L/min ($Re = 2.600$).

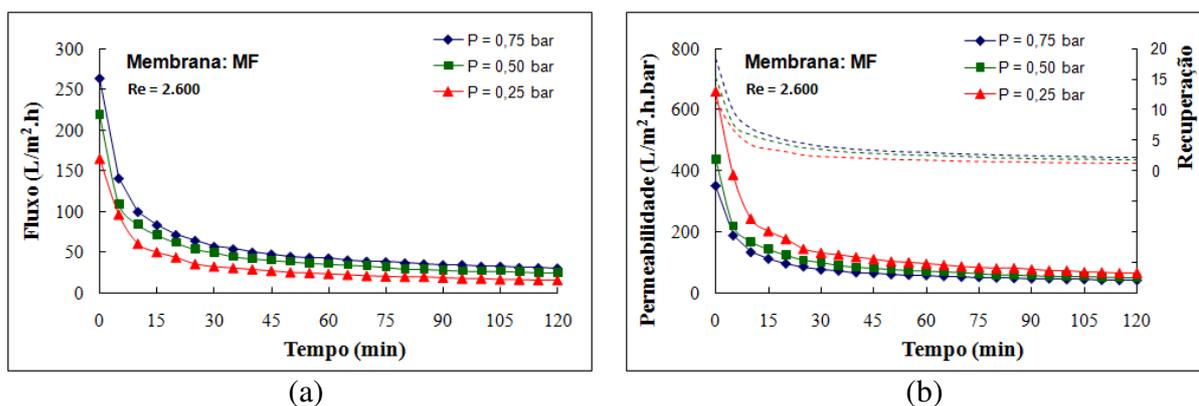


Figura 3.5.6 - (a) Perfil de fluxo de permeado para MF para diferentes pressões de operação; (b) Permeabilidade operacional para MF para diferentes pressões de operação.

De acordo com os resultados de perfil de fluxo obtidos (Figura 3.5.6 (a)) pode-se observar que com o aumento da pressão de operação o fluxo de permeado não aumenta significativamente. O sistema de MF apresentou um aumento de fluxo de permeado estabilizado próximo de 47% quando a pressão foi aumentada em 150%, ou seja, variando-se a pressão de 0,25 para 0,75 bar. Entretanto, a Figura 3.5.6 (b) reforça a vantagem de se empregar pressões mais baixas neste tipo de operação, onde a permeabilidade operacional foi maior quando o sistema foi operado em 0,25 bar, uma vez que o sistema se operado em pressões maiores a demanda por estratégias de minimização de incrustação será maior.

Após a operação da MF com efluente empregando diferentes valores de pressão aplicada, foi medido a permeabilidade da membrana incrustada com água. Nota-se de acordo com a Figura 3.5.7, que para pressões mais altas o grau de incrustação foi significativamente mais elevado. O grau de incrustação pode ser associado à maior resistência da membrana quando operada com água microfiltrada em estado incrustado. Os resultados obtidos mostram uma diferença de permeabilidade hidráulica em torno de 93,2% maior para operação com água microfiltrada em estado incrustado, quando aplicada pressão de operação de 0,75 bar em relação à 0,25 bar.

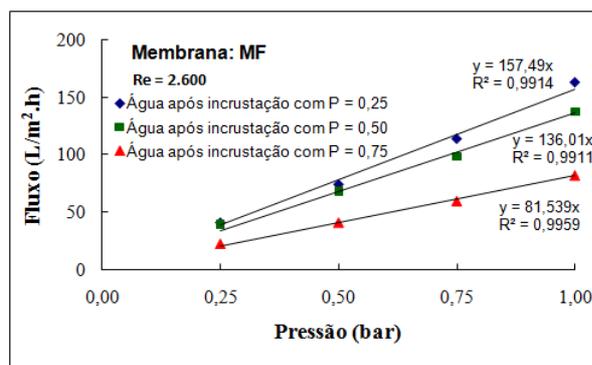


Figura 3.5.7 - Permeabilidade hidráulica do módulo de MF para diferentes condições de incrustação.

De acordo com os resultados obtidos na determinação de pressão crítica e permeabilidade operacional, que sugerem a forte ocorrência de formação de torta devido provavelmente à precipitação química, mais intensamente em pressões mais altas, a permeabilidade da membrana com efluente pós-POA foi realizada novamente empregando pressões de operação menores e mesma vazão de alimentação. Como mostrado na Figura 3.5.8, a membrana de MF apresentou um aumento de permeabilidade onde passou de 17,4 para 49,5 L/m².h.bar, quando operada em faixas de pressão de 0,25 a 0,75 bar em vez de 0,5 a 1,5 bar.

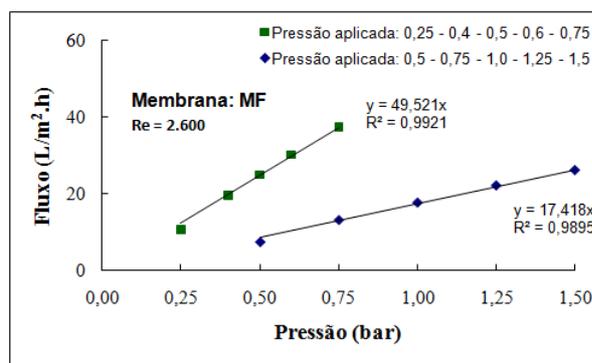


Figura 3.5.8 - Permeabilidade hidráulica do módulo de MF para diferentes faixas de pressões aplicadas empregando efluente pós-POA.

Diante dos ensaios realizados, a pressão de operação ótima adotada foi determinada como a menor pressão passível de controle do aparato experimental (0,25 bar).

5.3.1.2 Velocidade de escoamento

A verificação dos efeitos da velocidade de escoamento (velocidade tangencial) sobre o fluxo permeado no sistema de MF foi realizada empregando a pressão de operação ótima e vazões de alimentação de 2,4, 4,0 e 5,2 L/min, respectivas aos regimes hidráulico relativos aos Reynolds de 2.600, 4.400 e 5.700. A Figura 3.5.9 (a) e (b) mostra, respectivamente, o perfil de fluxo de permeado e a permeabilidade operacional da MF quando operada em diferentes Re.

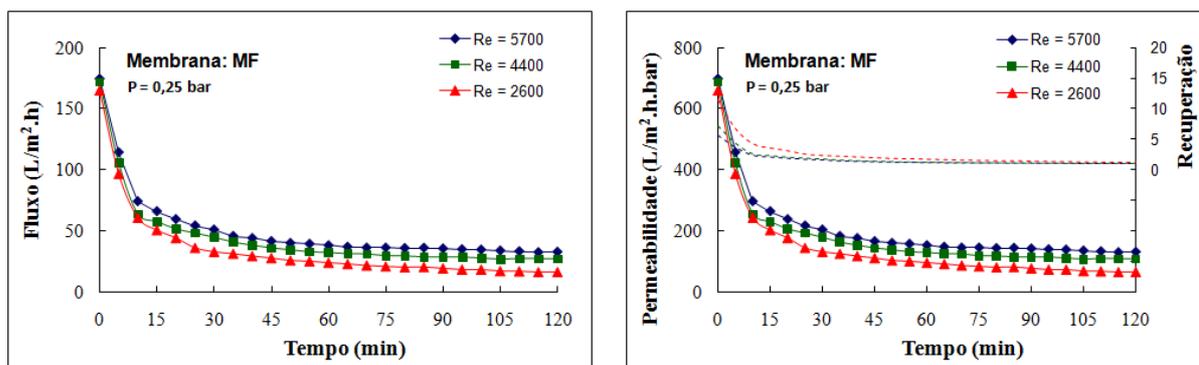


Figura 3.5.9 - (a) Perfil de fluxo de permeado para MF para diferentes velocidade de escoamento durante a operação; (b) Permeabilidade operacional para MF para diferentes velocidade de escoamento durante a operação.

De acordo com os resultados o fluxo de permeado estabilizado do sistema de MF aumentou de 16,3 para 32,7 L/m².h quando operado com Re de 2.600 em relação a Re de 5.700. Esses resultados podem ser explicados pela maior turbulência e maior cisalhamento próximo à superfície da membrana, o que acarreta no maior arraste e, conseqüentemente, menor concentração de partículas próximas à camada seletiva da membrana, elevando-se assim o permeabilidade operacional. Os resultados também mostraram um coeficiente de recuperação de permeado próximos para as velocidades de escoamento avaliadas. A velocidade de escoamento ótima do sistema foi adotada equivalente a Re igual a 5.700 ($Q_a = 5,2$ L/min).

5.3.1.3 Técnicas de recuperação de fluxo

Os resultados obtidos na etapa de otimização das condições operacionais do processo de MF sugeriram que a redução do fluxo se deve, principalmente, à formação de torta, o que tornou necessário avaliar possíveis técnicas físicas de recuperação do fluxo de permeado. Desta forma, foi avaliado o emprego das técnicas de retrolavagem, recirculação no mesmo sentido da alimentação e relaxamento para diferentes condições operacionais.

Na Figura 3.5.10 (a) e (b) são apresentados os perfis do fluxo de permeado em relação ao tempo de operação empregando as diferentes técnicas de recuperação de fluxo aplicadas durante 30 segundos a cada 10 minutos.

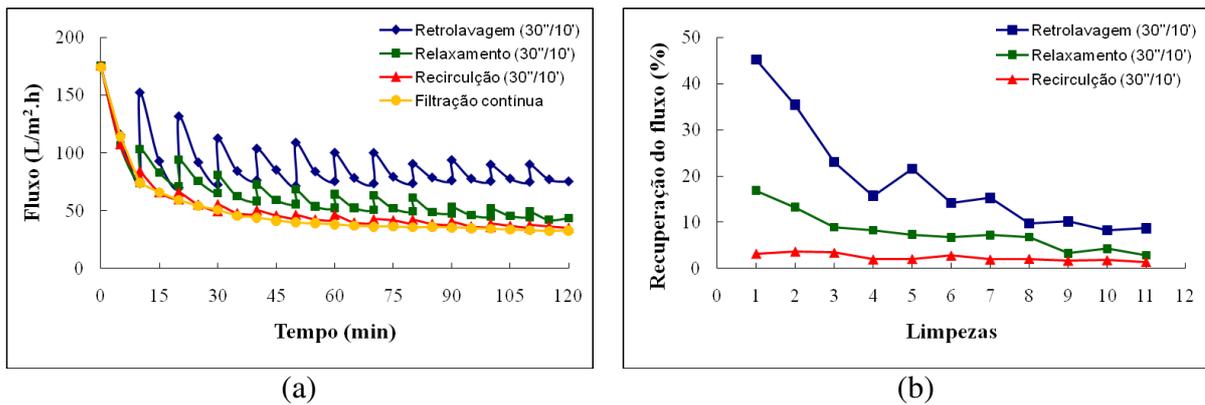


Figura 3.5.10 - (a) Perfil de fluxo permeado em diferentes modos de operação; (b) Recuperação do fluxo para cada técnica de minimização da incrustação.

Observa-se que todas as técnicas avaliadas permitem a recuperação do fluxo de permeado, sendo a retrolavagem a mais eficiente, que apresentou recuperação média de fluxo superior a 18% (ver Figura 3.5.10 (b)) e fluxo médio de permeado 88% maior em relação ao valor obtido na operação contínua. O uso da recirculação no mesmo sentido da alimentação não apresentou recuperação significativa de fluxo de permeado. Uma possível justificativa é o estado precipitado das partículas na superfície da membrana, consistindo numa torta adensada predominada por forças de interações físicas e químicas. Já a técnica de relaxamento apresentou recuperação média de fluxo pouco superior à recirculação. A retrolavagem pode ser conjugada com a recirculação ou o relaxamento para melhorar a recuperação, entretanto, uma vez que ambos não apresentaram elevada recuperação de fluxo (média de 2,3 e 7,8% respectivamente), a retrolavagem foi determinada como técnica de recuperação de fluxo para evitar a perda de permeabilidade hidráulica nesta aplicação.

Em função da retrolavagem utilizar permeado produzido, visando a economia de fluido empregado na manutenção do sistema, a frequência e o tempo de duração desta técnica foram avaliados empregando variações de intervalos de 10 e 15 minutos com duração de 30 e 15 segundos. Nas Figuras 3.5.11, 3.5.12 e 3.5.13 são apresentados os resultados de retrolavagem com duração de 30 segundos em intervalos de 15 minutos, 15 segundos em intervalos de 15 minutos e 30 segundos em intervalos de 10 minutos respectivamente.

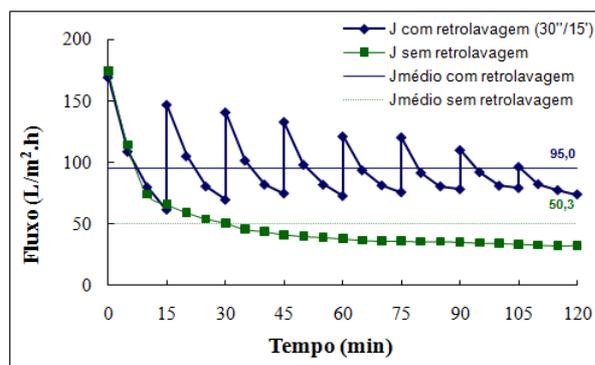


Figura 3.5.11 - Avaliação da frequência e duração da operação de retrolavagem: 15 minutos durante 30 segundos.

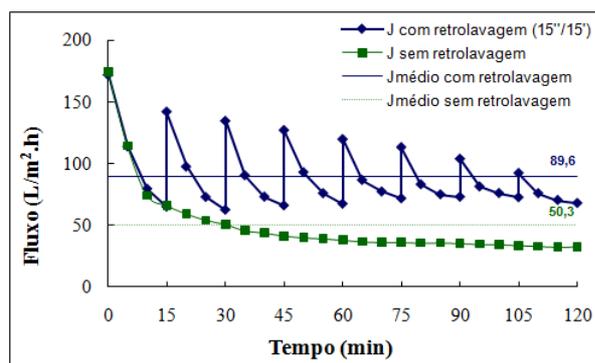


Figura 3.5.12 - Avaliação da frequência e duração da operação de retrolavagem: 15 minutos durante 15 segundos.

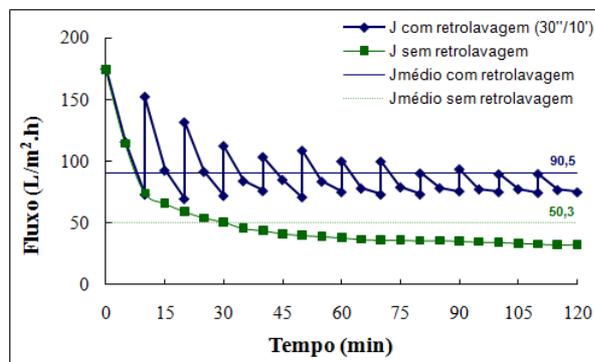


Figura 3.5.13 - Avaliação da frequência e duração da operação de retrolavagem: 10 minutos durante 30 segundos.

Comparando os resultados de recuperação de fluxo para condições com a mesma frequência de aplicação, observa-se que no caso da retrolavagem com frequência de 15 minutos, a redução do tempo de retrolavagem de 30 segundos (Figura 3.5.11) para 15 segundos (Figura 3.5.12) acarretou em perda de recuperação do fluxo de 5 L/m².h, sendo a priori mais interessante a retrolavagem com duração de 30 segundos. Ao reduzir a frequência de retrolavagem de 15 minutos (Figura 3.5.11) para 10 minutos (Figura 3.5.13), não se observou aumento na recuperação de fluxo (fluxo médio de 30''/15' = 95 L/m².h e fluxo médio de 30''/10' = 91 L/m².h), indicando que a frequência de retrolavagem de 15 minutos foi

suficiente no arraste de partículas presentes no interior do módulo. Vale ressaltar ainda que a pequena diferença de fluxo médio obtido para a frequência de 10 minutos em relação a de 15 minutos pode ser justificada pelo tamanho reduzido do módulo empregado nessa avaliação, o que possibilita diferenças no acúmulo de material no interior do módulo após a limpeza de manutenção. Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 3.5.14.

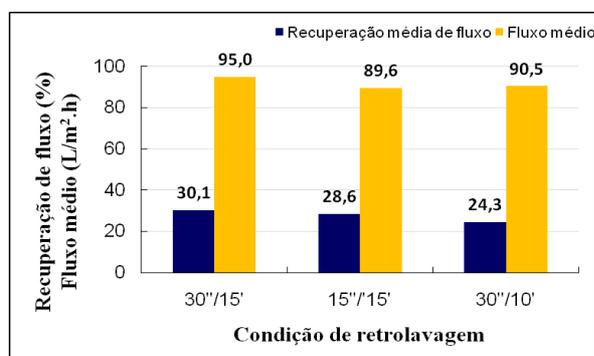


Figura 3.5.14 - Eficiência de recuperação de fluxo de permeado de cada operação retrolavagem e fluxo médio das diferentes condições de retrolavagem.

A Figura 3.5.15 mostra uma comparação da produção de permeado em termos de vazão entre a filtração contínua e as diversas condições de retrolavagem. A vazão de permeado foi 63,2% maior quando empregado a retrolavagem com duração de 30 segundos em intervalos de 15 minutos ($Q = 9,3$ L/h da retrolavagem 30''/15' contra $Q = 5,7$ L/h da filtração contínua). De acordo com estes resultados, o uso de recirculação em intervalos de 15 minutos com duração de 30 segundos foi considerada mais viável, apesar da maior demanda de permeado para a retrolavagem.

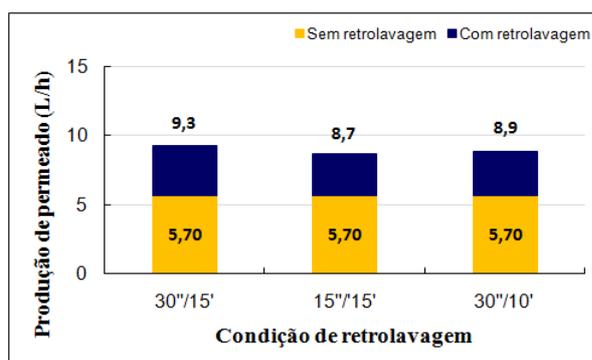


Figura 3.5.15 - Vazão de permeado para diferentes condições de retrolavagem.

5.3.2 PSM para polimento final do permeado da MF: Nanofiltração

5.3.2.1 Pressão de operação

Na Figura 3.5.16 é apresentada a relação entre fluxo de permeado e pressão de operação usada para determinação de pressão crítica do processo de NF. A pressão crítica foi determinada para vazão de alimentação de 2,4 L/min ($Re = 56$).

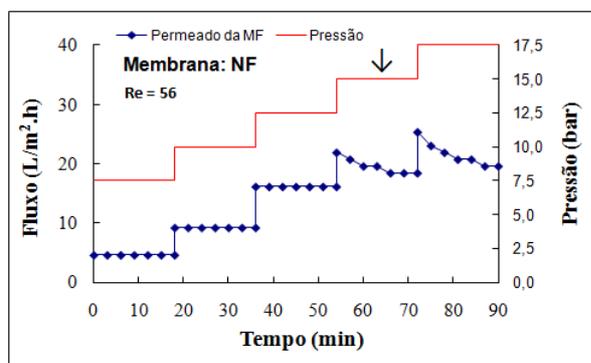


Figura 3.5.16 - Relação entre fluxo de permeado e pressão de operação para determinação de pressão crítica no processo de NF.

Observa-se a detecção do fluxo crítico ao aumentar a pressão de 12,5 para 15 bar, cujo valor é de 19,6 L/m².h. Desta forma, para uma operação sustentável do sistema de NF, foi necessário a operação com um gradiente de pressão inferior a 15 bar. Assim sendo, a pressão de operação adotada foi de 12,5 bar.

O perfil de fluxo de permeado e a permeabilidade operacional da NF foram realizados para diferentes pressões, conforme resultados representados na Figura 3.5.17 (a) e (b). Estes ensaios foram realizados para vazão de alimentação de 2,4 L/min ($Re = 56$).

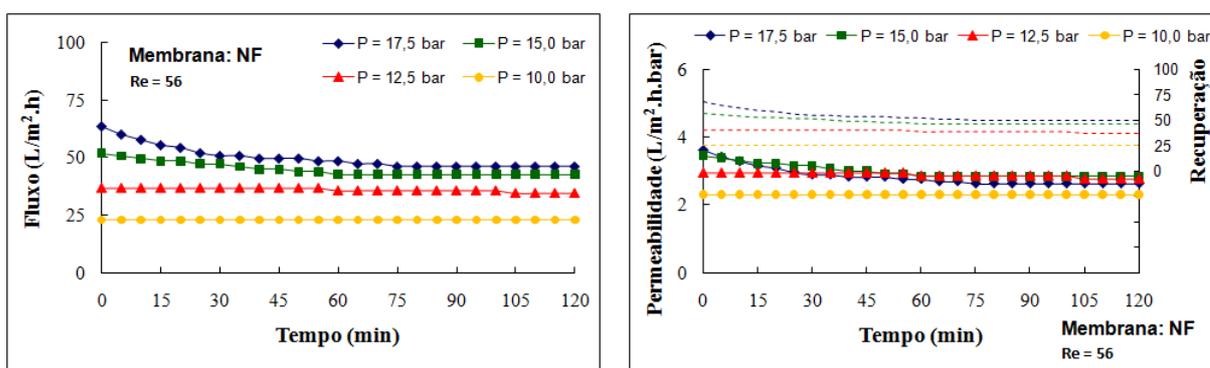


Figura 3.5.17 - (a) Perfil de fluxo de permeado para NF para diferentes pressões de operação; (b) Permeabilidade operacional para NF para diferentes pressões de operação.

De acordo com os resultados de perfil de fluxo obtidos, pode-se observar que com o aumento da pressão de operação o fluxo inicial de permeado aumenta. No entanto, quando o sistema

opera acima da pressão crítica (> 12,5 bar) não se observa um fluxo sustentável. O sistema de NF apresentou um fluxo de permeado sustentável próximo de 35,8 L/m².h quando operado na pressão de 12,5 bar. Nota-se também que com o incremento da pressão de operação acima da pressão crítica, além do aumento de fluxo de permeado tornar-se menos significativo, a permeabilidade operacional se torna menos vantajosa em relação à obtida para a pressão crítica.

5.3.2.2 Velocidade de escoamento

Os efeitos da velocidade de escoamento sobre o fluxo permeado no sistema de NF foram avaliados através da realização de ensaios perfil de fluxo de permeado, empregando a pressão crítica e diferentes vazões de alimentação de 0,8, 2,4, 4,0 e 5,6 L/min, respectivas aos regimes hidráulico relativos aos Reynolds de 19, 56, 112 e 121. A Figura 3.5.18 mostra o perfil de fluxo de permeado e a permeabilidade operacional da NF quando operada em diferentes Re, conforme resultados representados na Figura 3.5.18 (a) e (b) respectivamente.

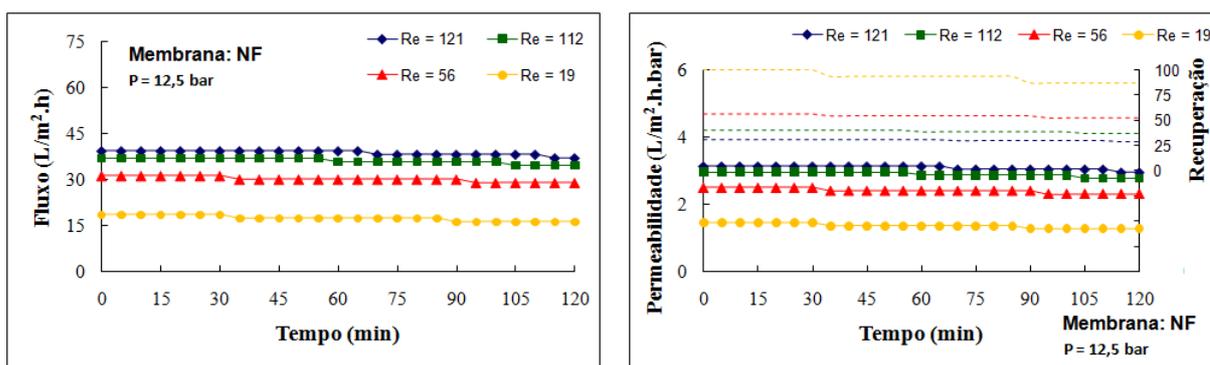


Figura 3.5.18 - (a) Perfil de fluxo de permeado para NF para diferentes velocidade de escoamento durante a operação; (b) Permeabilidade operacional para MF para diferentes velocidade de escoamento durante a operação.

De acordo com os resultados obtidos o regime hidráulico influenciou positivamente o fluxo de permeado da NF neste caso. Os ensaios mostraram que o fluxo sustentável de permeado do sistema de NF aumentou de 17,3 para 38,6 L/m².h quando operado com regime de escoamento com Re de 121 em relação ao Re de 19. Sendo assim, apesar do menor coeficiente de recuperação de permeado em relação aos Re de 19 e 56, sugere-se que a velocidade de escoamento mais vantajosa equivale ao Re igual a 112 (Qa = 4,0 L/min). Acima desta, o aumento de fluxo de permeado foi menos significativo.

5.3.2.3 Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica do processo de NF foi avaliada com efluente (permeado da MF) em condições operacionais otimizadas, ou seja, empregando vazão de alimentação de 4,0 L/min ($Re = 112$). Na Figura 3.5.19 são apresentados os valores de fluxo de permeado em relação à pressão aplicada para a água microfiltrada e efluente no processo de NF.

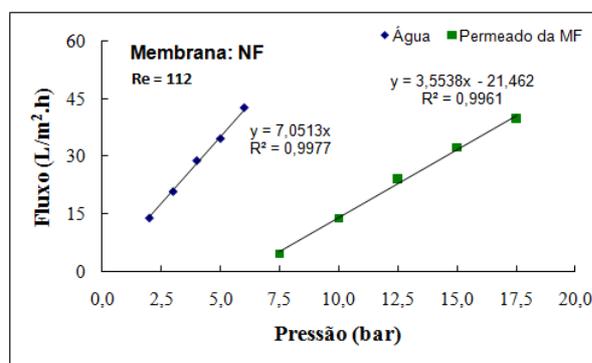


Figura 3.5.19 - Permeabilidade hidráulica do módulo de NF empregando água microfiltrada e efluente.

Nota-se que o módulo de membrana de NF apresentou permeabilidade hidráulica de 3,6 L/m².h.bar quando operada em condições pré-estabelecidas. Este valor representa cerca de 7% da permeabilidade obtida para efluente pós-POA no processo de MF (49,5 L/m².h.bar). Vale ressaltar também que a permeação com efluente ocorre para pressões próximas de 5,5 bar, podendo ser equiparada à pressão osmótica no sistema.

5.4 Avaliação da incrustação do processo de MF

A avaliação da incrustação do processo de MF foi realizada através da avaliação da resistência total (R_{total}) da incrustação e a resistência de cada parcela que constitui a R_{total} (resistência da membrana (R_m), adsorção estática (R_a), bloqueio dos poros (R_b) e torta (R_g)), através da determinação dos fluxos de permeação de água pura para a membrana nova (J_i), permeação de água pura após adsorção estática do efluente (J_a), permeação de água pura na membrana incrustada (J_f) e permeação do efluente sob as condições estabelecidas (J_v).

As condições de operação do processo de MF durante a avaliação dos mecanismos de incrustação foram com alimentação em pH 7, pressão de operação de 0,25 bar e Re igual a 5.700. Na Figura 3.5.20 (a), (b), (c) e (d) são apresentados os valores dos fluxos J_i , J_a , J_f e J_v , das relações entre fluxos, das resistências R_m , R_a , R_b , R_g e R_{total} e fração das resistências em relação a R_{total} respectivamente.

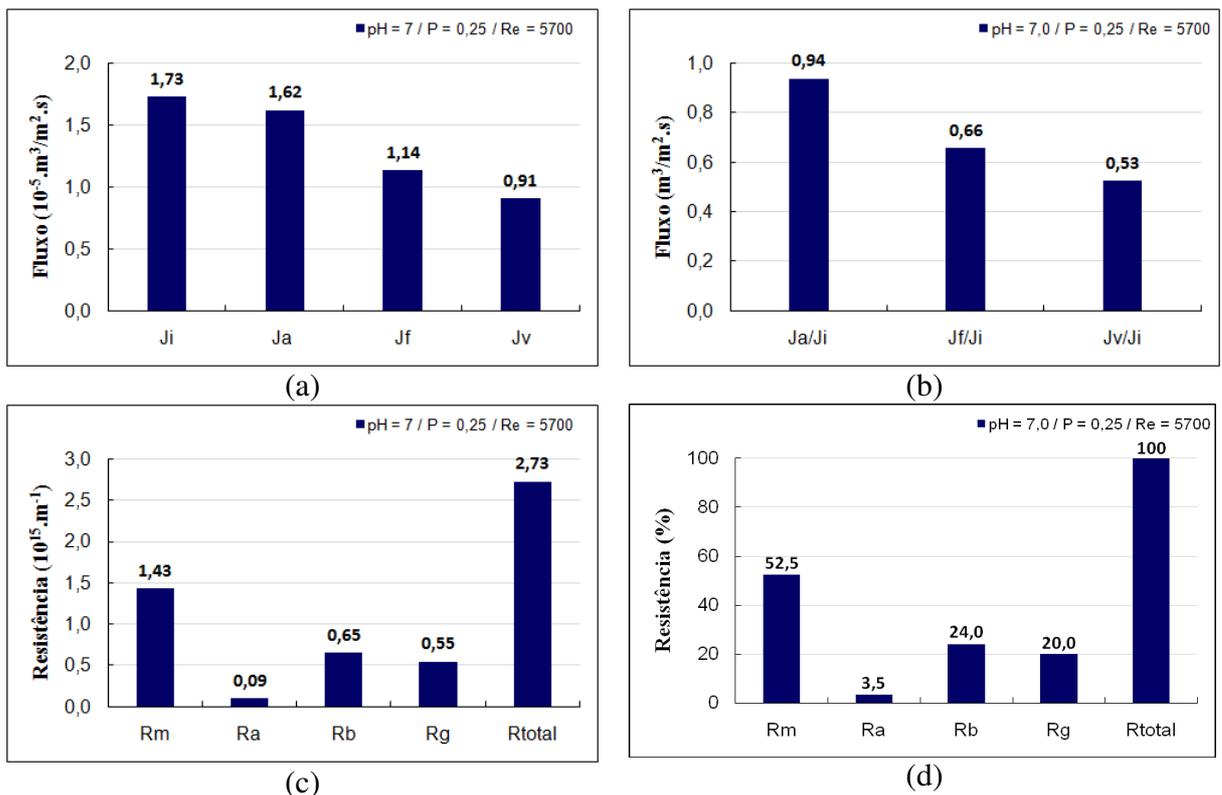


Figura 3.5.20 - (a) Valores dos fluxos J_i , J_a , J_f e J_v ; (b) Relação entre J_a/J_i , J_f/J_i e J_v/J_i ; (c) Valores das resistências R_m , R_a , R_b , R_g e R_{total} , (d) Fração das resistências em relação a R_{total} para MF com alimentação em pH 7, pressão de operação de 0,25 bar e regime de escoamento equivalente a Re igual a 5.700.

Observa-se que a incrustação da membrana se deve, principalmente, ao bloqueio de poros e por conseguinte a formação de torta. A principal resistência atribuída ao bloqueio de poros da membrana pode ser explicada pela favorabilidade de obstrução por parte das partículas presentes na alimentação, cuja natureza coloidal favorece a deposição destas nos poros da membrana. A expressividade da resistência devido a formação de torta pode ser associada ao acúmulo de partículas na superfície da membrana e também pela ocorrência de precipitação química. A resistência devido ao bloqueio de poros correspondeu a 24% da resistência total, enquanto que a resistência devido a formação de torta correspondeu a 20%. Observou-se também incrustação devido à adsorção estática, apesar de ser muito baixa (3,5% da resistência total da membrana). A resistência da membrana foi a mais significativa das resistências oferecidas nesta aplicação, e representou mais e 50% da resistência total enfrentada.

Com o intuito de ilustrar os principais mecanismos de incrustação foram realizadas imagens de MEV da superfície da membrana de MF. A Figura 3.5.21 e 3.5.22 apresentam, respectivamente, os aspectos da membrana de MF totalmente limpa e incrustada, e o detalhe da torta formada.

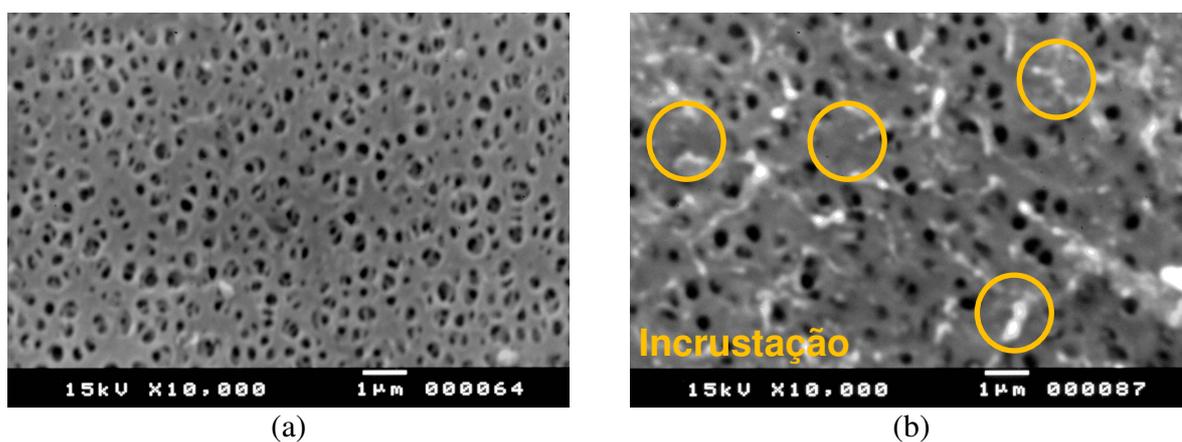


Figura 3.5.21 - Imagens obtidas por MEV da superfície da membrana de MF (a) Membrana limpa; (b) Membrana incrustada.

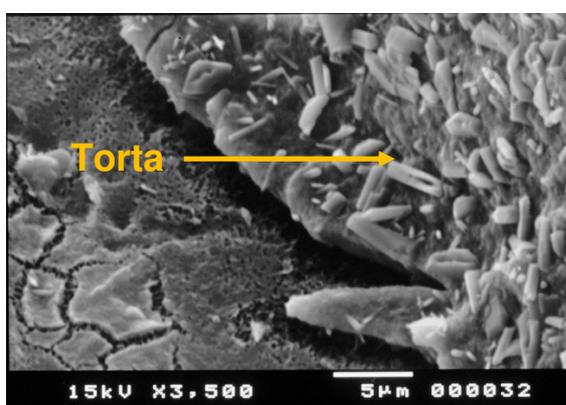


Figura 3.5.22 - Imagens obtidas por MEV da torta formada na superfície da membrana de MF.

Pode-se verificar pelas imagens de MEV uma acentuada formação de torta, reforçando os resultados obtidos no cálculo das resistências da membrana. A Figura 3.5.22 mostra o aspecto denso da torta formada, o que contribuiu significativamente para a resistência na membrana devido à esse mecanismo.

5.5 Protocolo de limpeza química de manutenção dos PSM

5.5.1 Microfiltração

A limpeza química da membrana de MF consistiu na combinação de diferentes agentes de limpeza visando à remoção de material orgânico e inorgânico incrustado. Objetivando a remoção de material inorgânico incrustado foi empregado o ácido cítrico - pH 3 com duração da limpeza de 20 minutos, enquanto que para a remoção de material orgânico incrustado foi feito um comparativo avaliando as eficiências do hipoclorito de sódio (NaClO - solução 2%), dodecil sulfato de sódio (DSS) - 500 mg/L e percarbonato de sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) - 500 mg/L com duração da limpeza de 60 minutos.

Inicialmente, para comparar a eficiência dos diferentes agentes de limpeza bem como a ordem de emprego dos mesmos, foi avaliada a recuperação da permeabilidade hidráulica empregando água após a incrustação do módulo com efluente pós-POA. A Figura 3.5.24 apresenta os percentuais de recuperação de permeabilidade hidráulica obtidos para as combinações de agentes de limpeza avaliadas em diferentes ordens de aplicação.

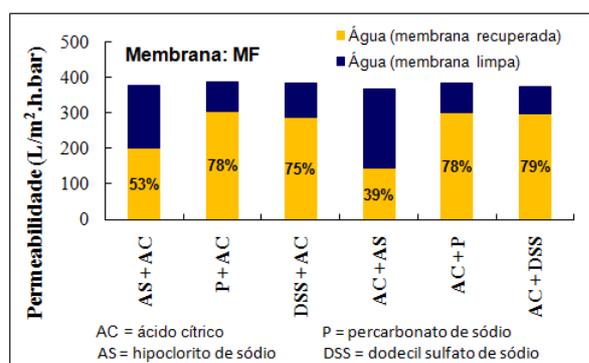


Figura 3.5.23 - Recuperação da permeabilidade hidráulica após incrustação com efluente pós-POA do módulo de MF empregando água microfiltrada.

De acordo com os resultados obtidos, a ordem de emprego dos agentes não influenciou na eficiência de recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana de MF. Nota-se também um menor desempenho do hipoclorito de sódio em relação aos demais agentes de limpeza química avaliados. A eficiência de limpeza da combinação do ácido cítrico/percarbonato de sódio e do ácido cítrico/dodecil sulfato de sódio foram similares (~80% de recuperação da permeabilidade da membrana) sendo bem superiores a do hipoclorito de sódio (39%). Nesse contexto, o dodecil sulfato de sódio combinado com o ácido cítrico se torna uma solução mais atrativa por se tratar de um produto menos oneroso no mercado.

Com o objetivo de avaliar os efeitos da concentração do agente de limpeza empregado e tempo de limpeza foi realizado um delineamento fatorial completo 2^2 , conforme condições dos fatores e resultados obtidos mostrados na Tabela 3.5.5. As condições de emprego do ácido cítrico não foram alteradas.

Tabela 3.5.5 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento fatorial completo 2² empregado na avaliação do protocolo de limpeza química da membrana de MF.

Ensaio	Ordem	Fatores		Resposta
		C (mg/L)	T (min)	Recuperação de permeabilidade (%)
1	3	500 (+1)	120 (+1)	82,6
2	1	500 (+1)	60 (-1)	75,3
3	4	250 (-1)	120 (+1)	45,3
4	2	250 (-1)	60 (-1)	31,8

Onde:

C = concentração do agente químico;

T = tempo de limpeza.

A Figura 3.5.25 apresenta a estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no protocolo de limpeza química da membrana de MF, e suas respectivas interações sobre a resposta recuperação de permeabilidade hidráulica, quando ocorre mudança do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+) de cada fator.

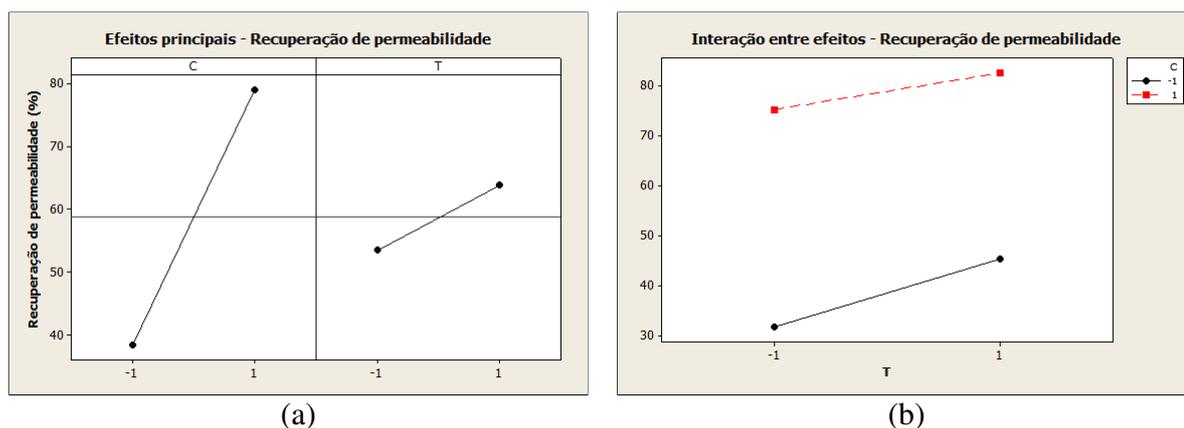


Figura 3.5.24 - (a) Efeitos principais e (b) Interações entre efeitos para a resposta recuperação de permeabilidade hidráulica na fase de determinação do protocolo de limpeza química da membrana de MF.

Conforme esperado, os resultados mostraram que tanto a concentração do agente químico quanto o tempo de limpeza apresentaram maior desempenho de limpeza da membrana quando aplicado em seu maior nível (maior concentração e maior tempo). Analisando-se o efeito da concentração do agente químico nos limites extremos, o aumento deste fator do nível mais baixo para o mais alto acarretou no aumento da eficiência de recuperação de permeabilidade hidráulica na ordem de 40,4%. O efeito do tempo de limpeza na eficiência de recuperação de permeabilidade hidráulica foi positivo, porém menos significativo do que a concentração do agente químico (cerca de quatro vezes menor). Os resultados também mostraram que não há interação entre efeitos dos fatores concentração do agente químico e o tempo de limpeza.

Sendo assim, o protocolo de limpeza química da membrana de MF sugerido nesta aplicação é através da conjugação do dodecil sulfato de sódio na concentração de 500 mg/L durante 120 minutos e ácido cítrico - pH 3 durante 20 minutos.

A Figura 3.5.26 mostra as imagens de MEV da superfície da membrana e detalhes da seção transversal da membrana de MF em diferentes estados de operação.

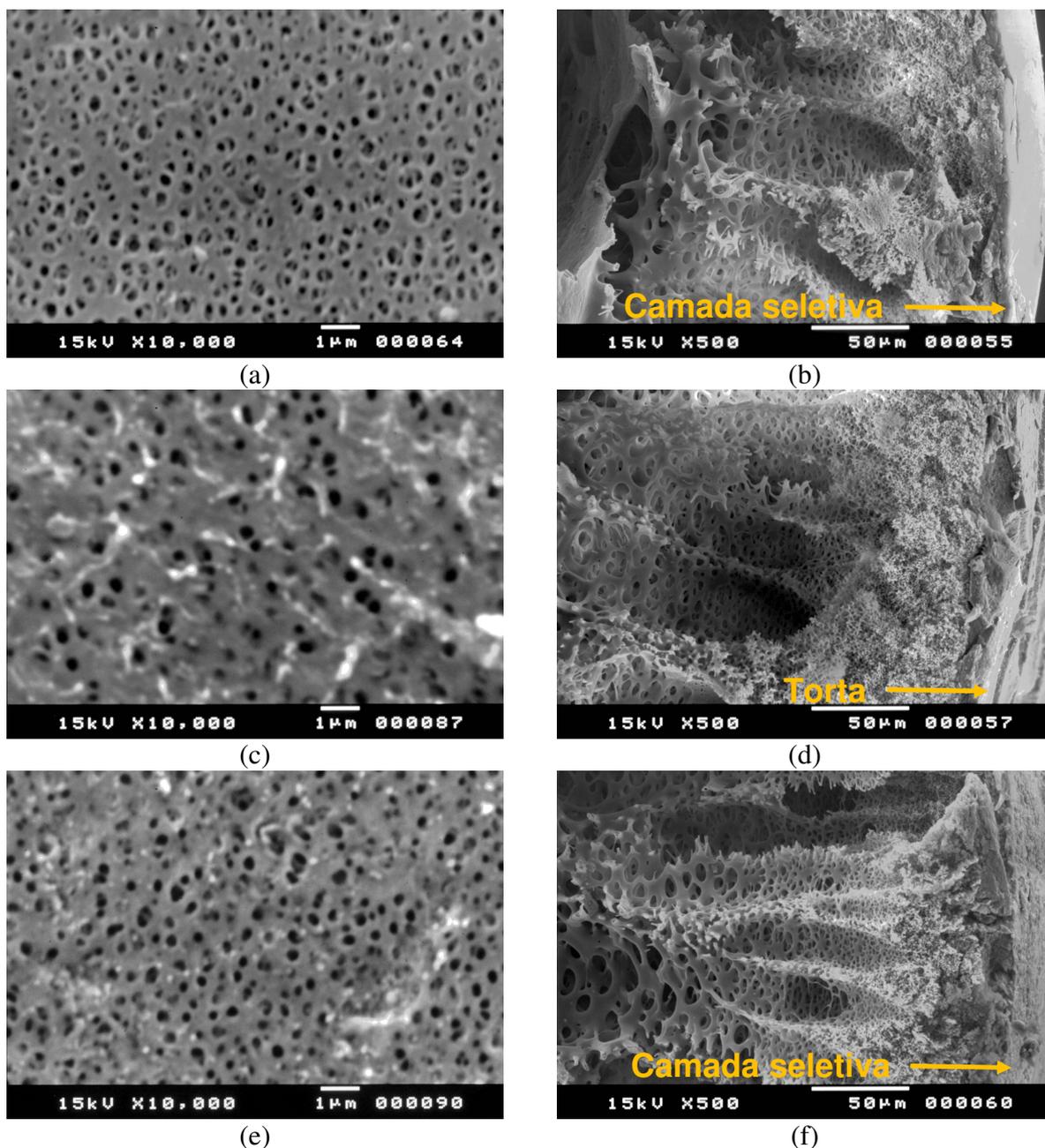


Figura 3.5.25 - Imagens obtidas por MEV da membrana de MF (a) Superfície da membrana totalmente limpa; (b) Detalhe da seção transversal da membrana totalmente limpa; (c) Superfície da membrana incrustada; (d) Detalhe da seção transversal da membrana incrustada; (e) Superfície da membrana após limpeza química; (f) Detalhe da seção transversal da membrana após limpeza química pelo protocolo selecionado.

Nota-se pelas imagens que a limpeza química nas condições determinadas, apesar da alta eficiência de recuperação de fluxo de permeado, não foi totalmente eficiente na desobstrução dos poros. Em contrapartida, não foi observado torta após a limpeza química, conforme pode ser observado nos detalhes da seção transversal da membrana de MF em diferentes estados de operação.

5.5.2 Nanofiltração

A manutenção da membrana de NF foi empregada com ácido cítrico durante 60 minutos e com base no protocolo de limpeza de melhor desempenho no processo de MF, ou seja: dodecil sulfato de sódio - 500 mg/L com duração da limpeza de 120 minutos conjugado com ácido cítrico - pH 3 com duração da limpeza de 20 minutos. A Figura 3.5.27 apresenta os resultados de percentuais de recuperação de permeabilidade hidráulica obtidos para as condições de limpeza avaliadas.

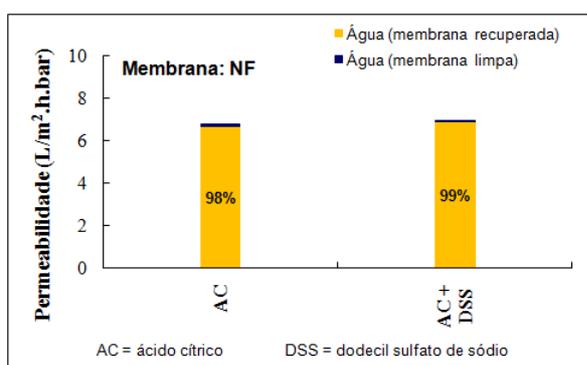


Figura 3.5.26 - Recuperação da permeabilidade hidráulica após incrustação com permeado da MF do módulo de NF empregando água microfiltrada.

Os ensaios de limpeza química da membrana de NF mostram uma melhor recuperação de sua permeabilidade hidráulica em relação ao processo de MF (> 98%). Esse fato era esperado em função da menor ocorrência de bloqueio de poros no processo de NF. A eficiência do emprego isolado do ácido cítrico como agente de limpeza da membrana foi semelhante à da combinação deste com o dodecil sulfato de sódio. Isso pode estar associado à menor incrustação resultante da menor concentração de poluentes presentes e às características inorgânicas dos mesmos. Nesse contexto o protocolo de limpeza adotado da membrana de NF foi através do emprego do ácido cítrico - pH 3 durante 60 minutos.

5.6 Operação e avaliação dos PSM

5.6.1 Microfiltração

A etapa de otimização das condições operacionais evidenciou melhor desempenho da MF empregando pH da alimentação igual a 7, pressão de operação de 0,25 bar, velocidade de escoamento equivalente a Re de 5.700 e emprego de recirculação em intervalos de 15 minutos com duração de 30 segundos. Em função da disponibilidade de efluente, a operação foi realizada com o retorno do permeado e do concentrado para o tanque de alimentação. A Figura 3.5.28 ilustra o aspecto de incrustação da membrana durante a operação da MF.

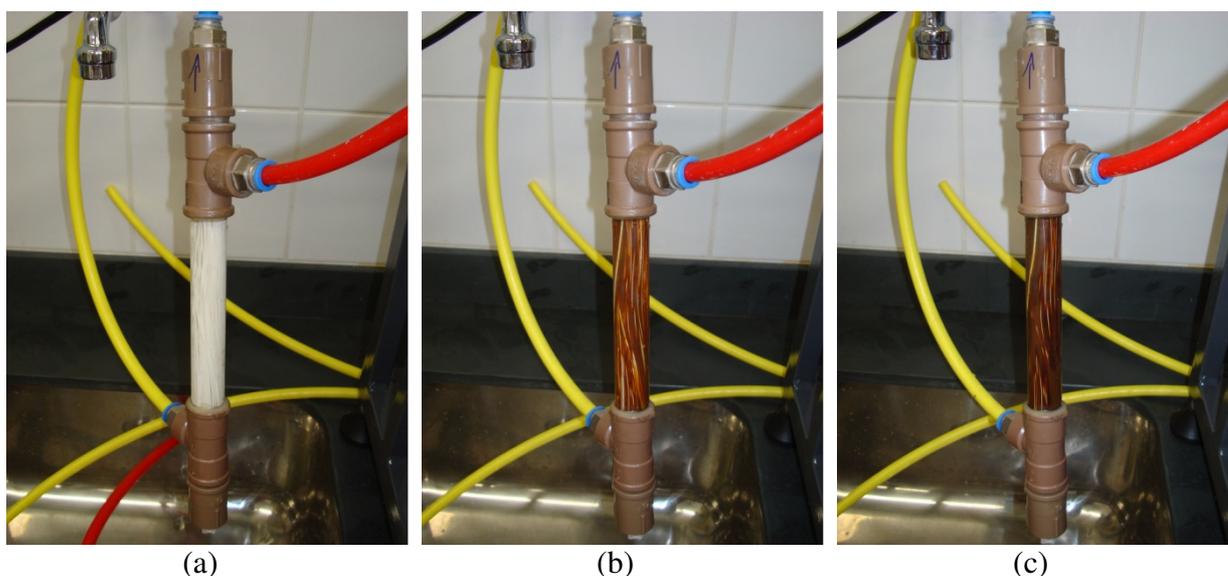


Figura 3.5.27 - Aspecto de incrustação da membrana durante a operação do processo de MF: (a) 0 minutos; (b) 60 minutos; (c) 120 minutos.

O aspecto da alimentação e do permeado do processo de MF e o detalhe da torta formada durante a operação são mostrados na Figura 3.5.29 (a) e (b) respectivamente.

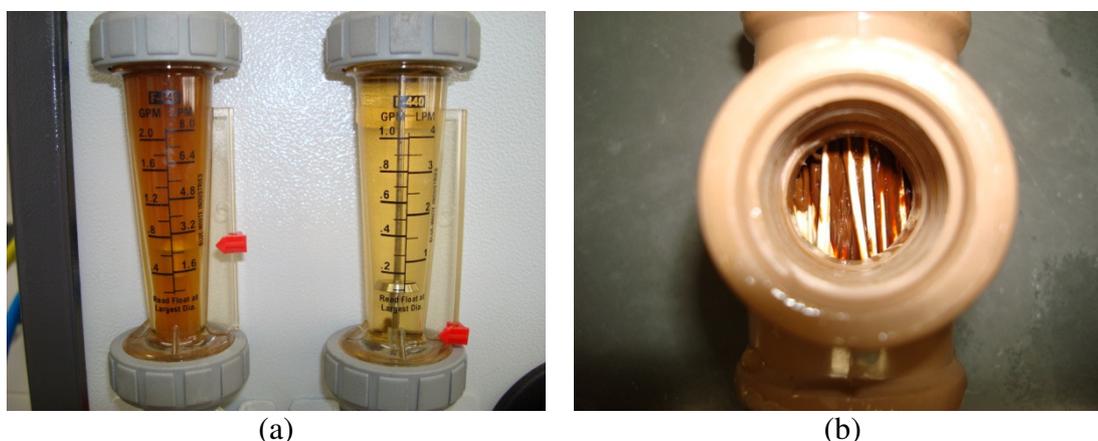


Figura 3.5.28 - Operação de MF (a) Aspectos da alimentação e do permeado; (b) Torta formada.

A etapa de MF objetivou, principalmente, a remoção de lodo gerado durante o POA e o ferro empregado como catalisador da reação Fenton. Como mostrado anteriormente, a formação de torta foi expressiva neste processo, onde tornou-se necessário avaliar a seletividade da MF durante diferentes tempos de operação com a finalidade de verificar a influência da torta formada sobre a qualidade do permeado do processo de MF. A Figura 3.5.30 apresenta as concentrações de poluentes da alimentação e permeado do processo de MF durante diferentes tempos de operação, bem como eficiências de remoção obtidas.

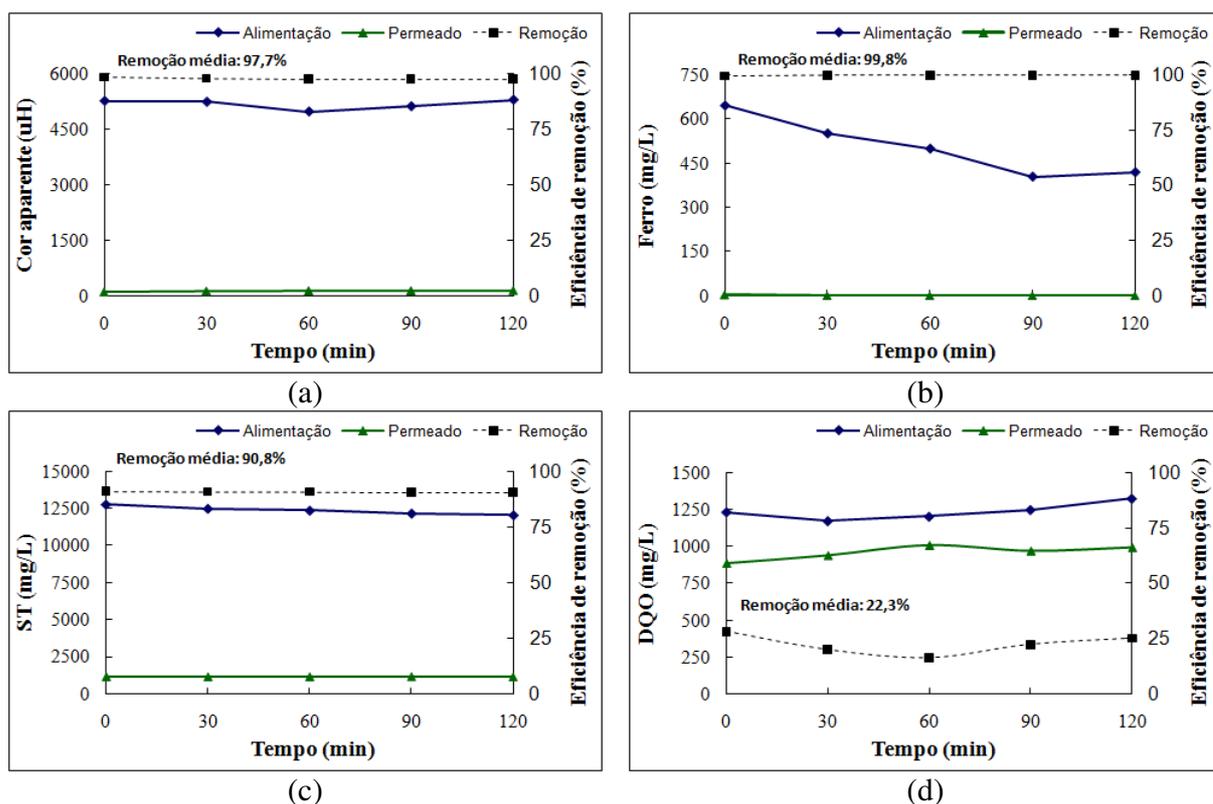


Figura 3.5.29 - Concentrações de poluentes da alimentação e permeado do processo de MF durante diferentes tempos de operação e respectivas eficiências de remoção (a) Cor aparente; (b) Ferro total; (c) Sólidos totais e (d) DQO total.

Os resultados mostraram que o processo de MF foi satisfatório para o objetivo desta etapa, onde as eficiências de remoção média de lodo em termos de ST e ferro total foram de 90,8 e 99,8% respectivamente. Constatou-se que para o parâmetro ferro, a MF foi suficiente para o enquadramento nos padrões de lançamento de efluentes da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 1, de 05 de maio de 2008, onde o limite máximo permitido é de 15,0 mg/L. As concentrações decrescentes de ferro total (mais evidente) e ST na alimentação podem ser explicadas pelo acúmulo destas substâncias no interior do módulo de membrana. A MF apresentou elevada eficiência de remoção de cor aparente, no entanto a cor verdadeira do efluente ainda encontrou-se superior ao limite estabelecido pela legislação. A MF não

apresentou remoção satisfatória de DQO total, onde apresentou concentrações no permeado próximas a 1.000 mg/L. Esses resultados reforçam a necessidade de um polimento final do efluente.

5.6.2 Nanofiltração e tratamento em ciclo completo

O processo de NF foi empregado como etapa de polimento final do efluente. A forma de operação da NF ocorreu em estágio simples e empregou as condições operacionais otimizadas estabelecidas anteriormente, ou seja, pressão de operação de 12,5 bar e velocidade de escoamento equivalente a Re de 1.800. Para uma avaliação integrada do desempenho da NF foram caracterizadas amostras de todas as etapas do tratamento, realizadas em triplicatas. As Tabelas 3.5.6 e 3.5.7 apresentam os valores de máximos, mínimos, médios e respectivos desvios obtidos dos parâmetros avaliados.

Tabela 3.5.6 - Caracterização coletiva específica do lixiviado bruto e efluente pós-POA.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Lixiviado bruto				Pós-POA (SN+L)*			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio	Máx.	Mín.	Média	Desvio
Cor real	uH	1.265	1.103	1.200	86	353	208	284	72
Cor aparente	uH	1.342	1.130	1.242	107	6.214	4.981	5.476	652
DQO	mg/L	3.279	2.428	2.863	426	1.170	942	1.073	120
DBO ₅	mg/L	108	65	85	22	208	150	182	30
DBO ₂₀	mg/L	268	105	197	85	287	205	248	41
DBO/DQO	mg/L	0,04	0,02	0,03	0,01	0,18	0,16	0,17	0,01
Carbono Total	mg/L	1.868	1.654	1.764	107	328	222	273	53
Carbono Inorgânico	mg/L	961	875	915	44	21	5	14	8
COT	mg/L	907	779	850	66	307	217	259	46
pH	-	7,93	7,36	7,65	0,29	7,69	6,66	7,13	0,52
Nitrogênio Total	mg/L	1.144	1.118	1.132	13	1.115	1.008	1.059	54
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	1.119	1.081	1.099	19	1.092	987	1.037	53
Cloretos	mg/L	2.333	1.949	2.154	194	2.144	1.949	2.055	99
Alcalinidade	mg/L	5.879	5.173	5.492	361	352	299	322	28
Fósforo	mg/L	19,6	8,7	13,5	5,6	7,6	5,6	6,5	1,0
ST	mg/L	9.680	6.192	7.725	1.807	15.396	14.144	14.831	641
STF	mg/L	6.002	4.870	5.410	569	10.118	9.508	9.867	328
STV	mg/L	3.678	1.322	2.315	1.248	5.312	4.636	4.971	338
SST	mg/L	75,5	26,5	48,8	25,0	1.680,3	1.340,8	1.534,6	178,1
SSF	mg/L	20,4	4,5	12,8	8,0	1.140,1	880,3	1.020,0	131,7
SSV	mg/L	55,1	22,0	36,1	17,5	620,8	460,5	530,7	83,2
Cádmio	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
Chumbo	mg/L	< 0,08	< 0,08	< 0,08	-	< 0,08	< 0,08	< 0,08	-
Cromo	mg/L	0,09	< 0,05	0,07	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
Ferro	mg/L	8,96	1,48	5,22	3,74	604,15	515,10	559,63	44,53
Zinco	mg/L	0,25	0,08	0,17	0,08	0,11	0,03	0,07	0,04

* Sobrenadante + lodo após neutralização.

Obs. ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis, SST-Sólidos Suspensos Totais, SSF-Sólidos Suspensos Fixos, SSV-Sólidos Suspensos Voláteis

Tabela 3.5.7 - Caracterização coletiva específica dos permeados dos processos de MF e NF.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Permeado MF				Permeado NF			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio	Máx.	Mín.	Média	Desvio
Cor real	uH	222	149	197	42	7	3	4	2
Cor aparente	uH	234	163	209	40	7	3	4	2
DQO	mg/L	839	714	781	63	56	31	45	13
DBO ₅	mg/L	136	104	121	16	37	14	26	12
DBO ₂₀	mg/L	180	133	160	25	45	17	31	14
DBO/DQO	mg/L	0,17	0,15	0,16	0,01	0,66	0,45	0,56	0,11
Carbono Total	mg/L	337	217	272	61	29	17	22	6
Carbono Inorgânico	mg/L	22	9	15	7	5	2	4	1
COT	mg/L	315	207	257	54	24	11	17	6
pH	-	7,07	6,95	7,02	0,06	7,71	7,02	7,32	0,36
Nitrogênio Total	mg/L	948	846	904	54	119	73	95	23
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	927	827	884	52	85	71	78	7
Cloretos	mg/L	2.133	1.605	1.904	275	505	199	366	156
Alcalinidade	mg/L	203	146	179	30	0	0	0	0
Fósforo	mg/L	0,7	0,3	0,5	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
ST	mg/L	1.392	1.183	1.301	109	55	34	45	11
STF	mg/L	827	759	797	35	42	21	32	11
STV	mg/L	580	423	507	79	13	12	13	1
SST	mg/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SSF	mg/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SSV	mg/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cádmio	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
Chumbo	mg/L	< 0,08	< 0,08	< 0,08	-	< 0,08	< 0,08	< 0,08	-
Cromo	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
Ferro	mg/L	2,23	1,92	2,08	0,16	< 0,08	< 0,08	< 0,08	-
Zinco	mg/L	0,09	0,05	0,07	0,02	0,08	0,02	0,05	0,03

Obs. ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis, SST-Sólidos Suspensos Totais, SSF-Sólidos Suspensos Fixos, SSV-Sólidos Suspensos Voláteis

Os resultados mostraram que o tratamento do lixiviado na íntegra das etapas propostas foi suficiente para enquadrar, com exceção do nitrogênio, todos os parâmetros avaliados segundo a legislação vigente, tanto no âmbito estadual (Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 1, de 05 de maio de 2008) quanto federal (Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005). Apesar das concentrações de nitrogênio estarem acima dos limites, a remoção deste poluente foi bastante expressiva. Já quanto aos metais presentes no lixiviado bruto avaliados nesta pesquisa (cádmio, chumbo, cromo, ferro e zinco), com exceção do ferro, todos já apresentavam concentrações no efluente pós-POA inferiores aos limites exigidos pela legislação. Quanto ao parâmetro ferro total, este foi satisfatoriamente removido (99,6%) pelo processo de MF com o auxílio da neutralização. A Figura 3.5.31 ilustra o aspecto das amostras do lixiviado bruto e após cada estágio do tratamento.

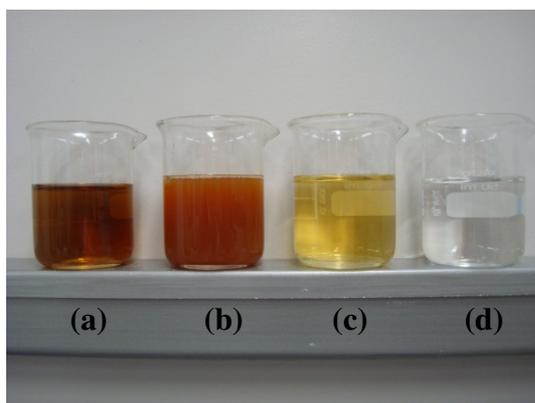
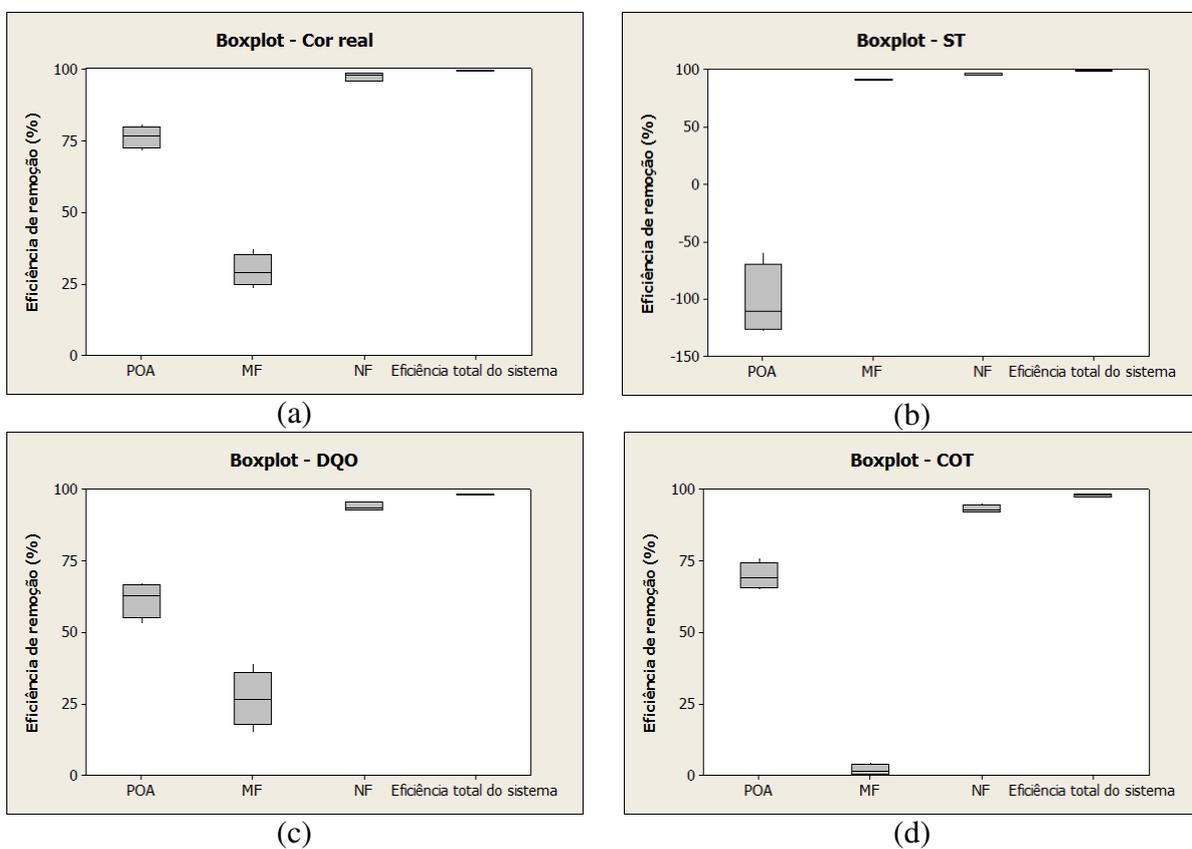


Figura 3.5.30 - Aspecto das amostras das etapas do tratamento (a) Lixiviado bruto; (b) Efluente pós-POA; (c) Permeado da MF e (d) Permeado da NF.

A Figura 3.5.32 compara as eficiências de remoção dos poluentes mais críticos do lixiviado bruto em estudo em cada etapa do tratamento e após ciclo completo.



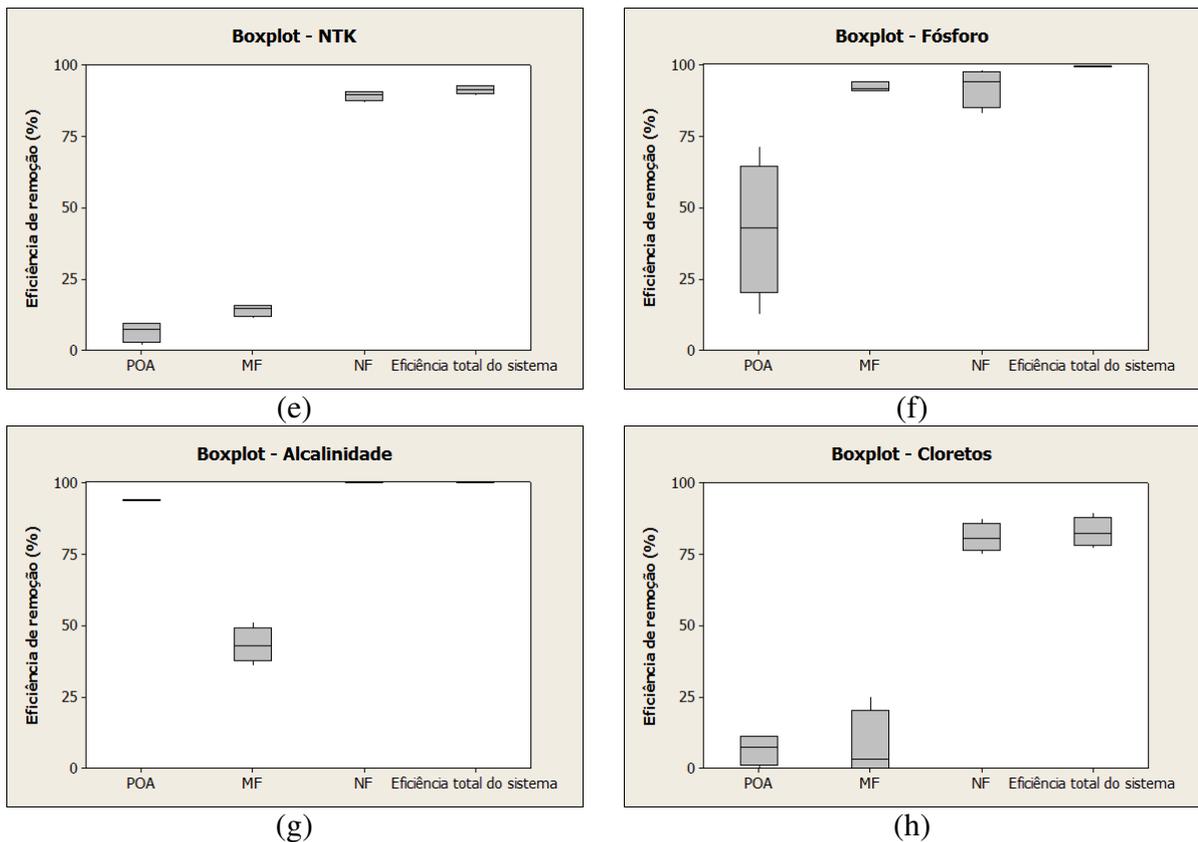


Figura 3.5.31 - Eficiências de remoção de poluentes por etapa de tratamento e do sistema completo: (a) Cor real; (b) ST; (c) DQO; (d) COT, (e) NTK, (f) Fósforo total, (g) Alcalinidade e (h) Cloretos.

Nota-se que o POA contribuiu significativamente na remoção de cor real do lixiviado bruto, atingindo eficiência média de 76,4%. O percentual remanescente foi quase totalmente removido pelo processo de NF (99,4%). Em contrapartida, o processo de MF removeu 91,2% dos sólidos presentes no efluente pós-POA. Vale lembrar que este efluente apresentou um incremento de 92%, quando considerado lodo e sobrenadante, na concentração de ST em função da reação de oxidação, e que também exerceu função importante no condicionamento do efluente para a etapa de tratamento posterior (NF).

Em relação à remoção de poluentes orgânicos, o POA obteve eficiência médias de remoção de 62,5 e 71,0% para DQO e COT respectivamente. O processo de MF foi pouco significativo para este tipo de efluente, já esperado pelos resultados de destruição de massa molar. Já o processo de NF foi eficaz como polimento do efluente permitindo eficiência média de remoção de 98,4 e 98,1%, para DQO e COT respectivamente, no tratamento em ciclo completo.

Os processos de separação por membranas foram eficazes na remoção de nutrientes. O nitrogênio, que em função do pH neutro (< 8,0) se apresenta praticamente na forma de amônia

ionizada (NH_4^+), só foi satisfatoriamente removido pelo processo de NF. Esse fato já era esperado conforme reportado na literatura, que a membrana de NF é eficaz na retenção de íons. Em relação ao fósforo, a remoção de aproximadamente 52% deste durante o POA provavelmente se deve pela adsorção do mesmo no lodo gerado no processo, o qual foi retido pela MF, justificando a remoção média de fósforo de 92,3% pela MF. Ainda para efeito de polimento do efluente, a etapa de NF foi capaz de remover praticamente a totalidade deste nutriente.

A alcalinidade provavelmente devida a bicarbonatos presentes no lixiviado ($\text{pH} < 8,3$) foi significativamente removida durante o POA (94,1%). De acordo com a EPA (1998), os processos oxidativos tendem a consumir alcalinidade em função dos íons de carbonato e bicarbonato serem sequestradores de $\cdot\text{OH}$. O processo de NF foi suficiente para remover a alcalinidade remanescente do POA e não removida pela MF. Em relação ao parâmetro cloretos, analogamente à remoção de amônia na forma ionizada, o processo de NF foi eficaz na retenção destes íons, permitindo eficiência média de remoção próximas de 80%.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, o emprego dos PSM como polimento do lixiviado de aterro sanitário de Belo Horizonte pós-POA mostrou-se como uma alternativa de depuração viável tecnicamente, com rejeição média de cor real de 99,6%, ST de 99,4%, matéria orgânica em termos de DQO de 98,4%, NTK de 91,6%, fósforo total de 100%, alcalinidade de 100% e de 83,0% dos íons cloretos presentes. A íntegra das etapas de tratamento foi suficiente para enquadrar, com exceção do nitrogênio, todos os parâmetros avaliados segundo a legislação vigente, tanto no âmbito federal quanto estadual.

Em relação às condições operacionais dos PSM, foi observada uma grande diferença entre o fluxo permeado obtidos com água pura e com efluente, diferença esta provavelmente devida à incrustação da membrana. A permeabilidade da membrana alimentada com efluente foi de 49,5 L/m².h.bar para Re de 2.600 na MF e 3,6 L/m².h.bar para Re de 112 na NF.

A redução do pH da alimentação no processo de MF resultou num aumento significativo do fluxo de permeado. Esta redução pode ser associada à especiação química do ferro presente empregado como catalisador do POA, onde, dependendo do pH do meio, este se apresenta na forma solúvel ou precipitável. No entanto, apesar da menor permeabilidade hidráulica, a operação do processo de MF com pH de alimentação neutro foi mais vantajoso do ponto de vista de remoção de ST e ferro, objetivo prioritário desta etapa.

Em relação à pressão crítica dos PSM, esta não foi observada para o processo de MF, provavelmente em função das características da alimentação, onde mesmo com pressão de operação muito baixa (0,25 bar) já foi suficiente para condicionar a formação de torta. Já no processo de NF, a pressão crítica foi determinada em 12,5 bar para operação com efluente em pH 7, correspondendo a um fluxo crítico de 18,5 L/m².h.

O aumento do Reynolds influenciou significativamente o fluxo de permeado estabilizado. A MF aumentou de 16,3 para 32,7 L/m².h quando operado com pressão de 0,25 bar e regime de escoamento com Re de 5.700 em relação ao Re de 2.600, enquanto que a NF aumentou de 17,3 para 38,6 L/m².h quando operado com pressão de 12,5 bar e regime de escoamento com Re de 121 em relação ao Re de 19.

A incrustação da membrana no processo de MF ocorreu, principalmente, em função do bloqueio de poros (24% da resistência total) e, por conseguinte, a formação de torta (20%), fato que pode ser explicado pela favorabilidade de obstrução por parte das partículas presentes na alimentação, cuja natureza coloidal favorece a deposição destas nos poros da membrana.

Os resultados da etapa de investigação do processo de MF evidenciaram que para recuperação do fluxo é necessário o emprego de técnicas que possibilitem a remoção da torta. Todas as técnicas avaliadas (retrolavagem, relaxamento e recirculação) permitiram a recuperação do fluxo de permeado. Entretanto, o emprego de retrolavagem em intervalos de 15 minutos com duração de 30 segundos se apresentou mais vantajosa, apesar da maior demanda de fluido para a retrolavagem. O fluxo de permeado médio da operação sem técnica de recuperação de fluxo foi de 50,3 L/m².h, enquanto que o fluxo médio da operação com retrolavagem foi de 95,0 L/m².h.

O protocolo de limpeza química da membrana de MF utilizada sugerido nesta aplicação é através da conjugação do agente químico dodecil sulfato de sódio na concentração de 500 mg/L durante 120 minutos e ácido cítrico - pH 3 durante 20 minutos. Já para a membrana de NF sugere-se o somente o emprego do ácido cítrico - pH 3 durante 60 minutos.

Acredita-se que os resultados finais desta pesquisa forneçam subsídios para uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem durante o POA conjugado com os processos de MF e NF, no que se refere ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando o enquadramento do efluente tratado nos padrões de lançamento de efluentes, possibilitando assim a proposta de uma melhor configuração e procedimentos operacionais otimizados de um sistema para este fim.

7 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, K.M. Tratamento do efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose pelo processo de separação por membranas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 122p., 2002.
- AMARAL, M.C.S. Tratamento de efluente de branqueamento de pasta celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator de membrana. Tese de Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 339p., 2009.
- BACCHINA, P.; AIMARA, P.; FIELD, R.W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, v.15, p.42-69, 2006.
- BAKER, R.W. Membrane technology and applications, Second Edition. ED. John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.
- CARDEW, P. T.; LE, M. S. *Membrane processes: a technology guide*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 1998.
- CHEN, J.; KIM, S.L.; TING, Y.P. Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. *Journal of Membrane Science*, v.219, n.1-2, p.27-45, 2003.
- CHERYAN, M. Ultrafiltration handbook, Pennsylvania (USA): Technomic Publishing Company Inc. Lancaster PA, 375p, 1986.
- CHIU, T.Y.; JAMES A.E. Sustainable flux enhancement in non-circular ceramic membranes on wastewater using the Fenton process. *Journal of Membrane Science*, n. 279, p.347-353, 2006.
- CHOO, K.H.; LEE, C.H. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Research*, v.32, p. 3387-3397, 1998.
- CLEVER, M.; JORDT, F.; RÄBIGER, N.; RÜDEBUSCH, M.; HILKER-SCHEIBEL, R. Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination*, v.131, p.325-336, 2000.
- DAL-CIN, M.M.; MCLELLAN, F.; STRIEZ, C.N.; TAM, C.M.; TWEDDLE, T.A.; KUMAR, A. Membrane performance with a pulp mill effluent: relative contributions of fouling mechanisms. *Journal of Membrane Science*, v.120, p. 273-283, 1996.
- EPA Advanced Photochemical Oxidation Processes Handbook. Cincinnati: Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information, 1998.
- FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J.A.; GUPTA, B.B. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, v.100, p.250-272, 1995.
- GANDER, M.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, *Separation and Purification Technology*, v.18, p.119-130, 2000.
- GIERLICH, H.H. e KOLBACH, J., Treating landfill leachate in European countries. *Pollution Engineering*, p.10-14, agosto, 1998.
- GIORDANO, G.; FERREIRA, J.A.; PIRES, J.C.A.; RITTER, E., CAMPOS, J.C. e ROSSO, T.C.A., Tratamento do chorume do aterro metropolitano de Gramacho - Rio de Janeiro - Brasil, *XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental*, Cancun, México, 2002.

- GIORNO, L.; TODISCO, S.; DONATO, L.; DRIOLO, E. Study of fouling phoneme in apple juice clarification by enzyme membrane reactor. *Separation Science and Technology*, v.33, p.739-756, 1998.
- GIRALDO-ZUNIGA, A.D. *et al.* Tecnologias aplicadas ao processamento do soro de queijo. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, v.59, n.340-341, p.53-66, 2004.
- GUIBERT, D.; BEN AIM, R.; RABIE, H.; COTE, P. Aeration performance of immersed hollow-fiber membranes in a bentonite suspension. *Desalination*, v.148, n.1-3, p.395-400, 2002.
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: *Processos de separação com membranas*. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- HODGSON, P.H.; LESLIE, G.L.; SCHNEIDER, R.P.; FANE, A.G.; FELL, C.J.D.; MARSHALL, K.C. Cake resistance and solute rejection in bacterial microfiltration: the role of cellular matrix. *Journal of Membrane Science*, v.79, p.35-39, 1993.
- HONG, S.P.; BAE, T.H.; TAK, T.M.; HONG, S.; RANDALL, A. Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactor. *Desalination*, v.143, p.219-228, 2002.
- HOWELL, J.A. Sub-critical flux operation of microfiltration, *Journal of Membrane Science*, v.107, p.165-171, 1995.
- JADISON F.S. Desenvolvimento de membranas de polissulfona para a imobilização de lipase. (Dissertação de Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 124p., 2006.
- JUCKER, C.; CLARK, M.M. Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v.97, p.37-52, 1994.
- JUDD, S. *The MBR Book. Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. Elsevier, 2006.
- KAZEMIMOGHADAM, M.; MOHAMMADI, T. Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry. *Desalination*, v.204, p.23-218, 2007.
- KIM, C.H.; HOSOMI, M.; MURAKAMI, A.; OAKADA, M. Characteristic of fouling due to clay. Actas do 5º Congresso da Água. APRH. Lisboa, 25 a 29 de Setembro 11. Organic substances in potable water treatment by ultrafiltration. *Water Science and Technology*, v.34, p.157-164, 1995.
- LACOSTE, B. Étude d'un procédé de traitement dès eaux usées sur membranes minérales par couplage microfiltration ou ultrafiltration tangentielles et systèmes biologiques em aerobiose. Montpellier. 227p. Thèse. Université de Montpellier II - France, 1992.
- 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.
- LYONNAISE DES EUAX *Memento du gestionnaire de l'alimentation en eau et de l'assainissement*. Tome I, p.391-400, Technique & Documentation - Lavoisier, 1994.
- METSAMUURONEN, S.; HOWELL, J.; NYSTROM, M. Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast. *Journal of Membrane Science*, v.196, p.13-25, 2002.
- MULDER, M., *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1996.

- MUTHUKUMARANA, S.; YANGA, K.; SEUREN, A.; S. KENTISH, A.; ASHOKKUMARB, M.; STEVENS G.W.; GRIESER, F. The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry. *Separation and Purification Technology*, v.39, p.99-107, 2004.
- NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination*, v.106, n.1-3, p.55-61, 1996.
- NASCIMENTO, J.F. Avaliação de membranas de osmose inversa no tratamento de águas de purga de torres de refrigeração de indústria petrolífera com finalidade de reuso. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 115p. 2004.
- ORDÓÑEZ, J.A. *Tecnología de alimentos: componentes dos alimentos e processos*. Porto Alegre: Artmed Editora, 2005a.
- ORDÓÑEZ, J.A. *Tecnología de alimentos: alimentos de origem animal*. Porto Alegre: Artmed Editora, 2005b.
- PERRY, R.H.; GREEN, D. W. (Ed.) *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, 1999.
- PETERS, T.A., Purifications of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination*, v. 119, pp. 289-293, 1998.
- PETRUS, J.C.C. Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Tese. 139p. 1997.
- PIATKIEWICS, W. A polish study: treating landfill leachate with membranes. filtration + separation. p.22-26, 2001.
- PROVENZI, G. Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatção. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 154p., 2005.
- RIBEIRO, R.M.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M.L.; DIAS FILHO, B.P. Preparo de membranas poliméricas para a produção de água potável. IN: 4º CONGRESSO IBERO-AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Florianópolis - SC, 2003.
- SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. 1º Ed. – São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234p., 2001.
- SMITH, P.J.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H.H.; BEN-AIM, R.; NGUYEN, H. Design of a generic control system for optimising back flush durations in a submerged membrane hybrid reactor. *Journal of Membrane Science*, v.255, n.1-2, p.99-106, 2005.
- STEPHENSON, T.; JUDD, S.; BRINDLE, K. *Membrane bioreactors for wastewater treatment*, IWA Publishing, London, 2000.
- TEIXEIRA, M.M.C.G.R. Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano. Universidade Nova Lisboa - Lisboa/Portugal - Faculdade de Ciências e Tecnologia - Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente. Tese de Mestrado. 2001.
- TRÄGÅRDH, G. Membrane cleaning. *Desalination*, v.71, p.325-335, 1989.
- VAN DER ROEST, H.F.; LAWRENCE, D.P.; VAN BENTEM, A.G.N. *Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment* - Water and Wastewater Practitioner Series: Stowa Report, IWA Publishing, London, 2002.

VROUWENVELDER, J.S.; KAPPELHOF, J.W.N.M.; HEIJMAN, S.G.J.; SCHIPPERS, J.C.; VAN DER KOOIJ, D. Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water. *Desalination*, v.157, p.361-365, 2003.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos e observações feitas durante esta pesquisa, citam-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o efeito da sazonalidade do lixiviado bruto na otimização do POA;
- Determinar parâmetros operacionais empregando diferentes escalas de projeto, configurações de módulos e tipos de membranas;
- Avaliar a influência do retorno do concentrado dos PSM para o POA;
- Identificar os compostos orgânicos que constituem as frações do lixiviado bruto e efluente após cada etapa do tratamento proposto;
- Avaliar técnicas físicas e químicas de tratamento do lodo gerado no POA e concentrado dos PSM;
- Realizar um estudo econômico das alternativas de tratamento proposto.