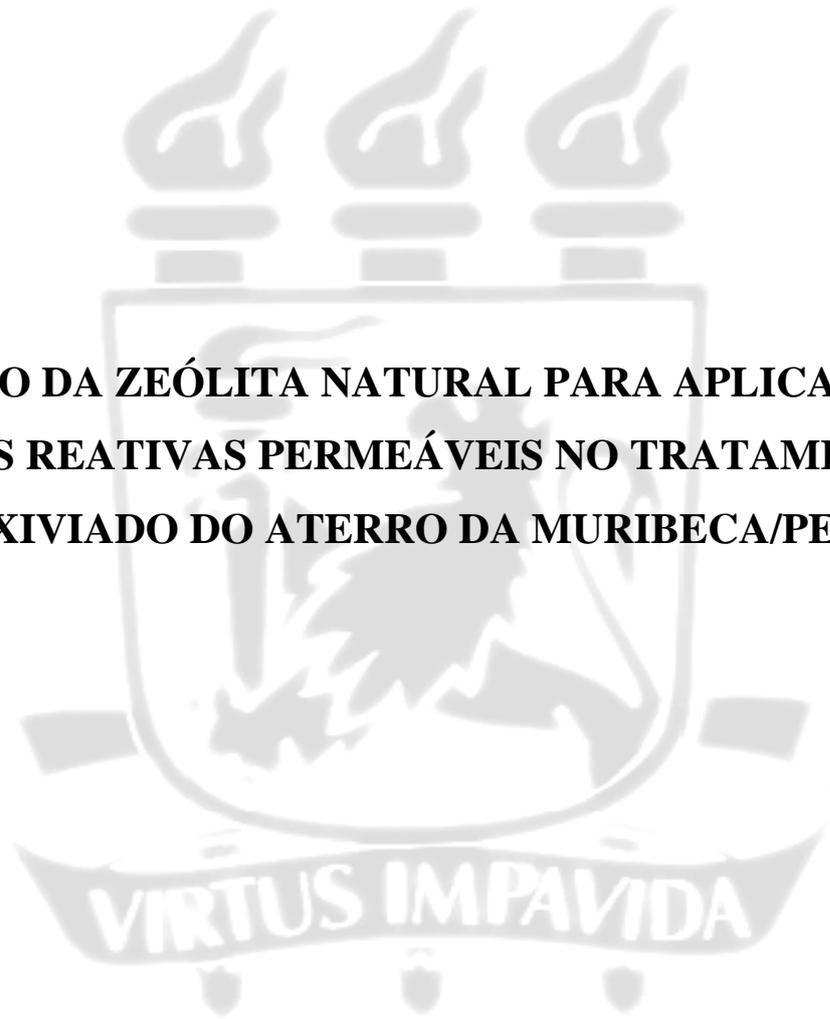


UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS - CTG
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL
GEOTECNIA AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DA ZEÓLITA NATURAL PARA APLICAÇÃO EM
BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS NO TRATAMENTO DO
LIXIVIADO DO ATERRO DA MURIBECA/PE**



Cecília Maria Mota Lins

RECIFE, JULHO DE 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Cecília Maria Mota Lins

**AVALIAÇÃO DA ZEÓLITA NATURAL PARA APLICAÇÃO EM
BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS NO TRATAMENTO DO
LIXIVIADO DO ATERRO DA MURIBECA/PE**

Dissertação submetida ao corpo docente da Coordenação dos Programas de Pós-graduação da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Maria Cristina Moreira Alves

Co-orientador: José Fernando Thomé Jucá

RECIFE, JULHO DE 2008

M917a Lins, Cecília Maria Mota

Avaliação da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca/PE / Cecília Maria Mota Lins. - Recife: O Autor, 2008.

xi, 130 f.; il., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2008.

Inclui Referências bibliográficas e Anexos.

1. Engenharia civil. 2. Geotecnia ambiental. 3. Lixiviado. 4. Barreira reativa. 5. Zeólita. 6. Nitrogênio amoniacal. 7. Sorção. I. Título.

624 CDD (22.ed.)

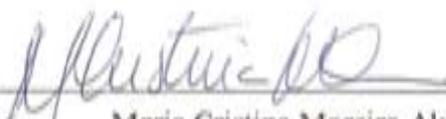
UFPE/BCTG/2009-011

**AVALIAÇÃO DA ZEÓLITA NATURAL PARA APLICAÇÃO EM BARREIRAS
REATIVAS PERMEÁVEIS NO TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO
DA MURIBECA/PE**

Cecília Maria Mota Lins

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO COMO PARTE INTEGRANTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

Aprovada por:



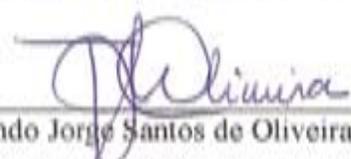
Maria Cristina Moreira Alves, D. Sc.
(Orientadora – Universidade Federal de Pernambuco)



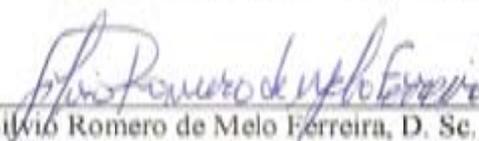
José Fernando Thomé Jucá, D. Sc.
(Co-orientador – Universidade Federal de Pernambuco)



Elisabeth Ritter, D. Sc.
(Examinador Externo – Universidade do Estado do Rio de Janeiro)



Fernando Jorge Santos de Oliveira, D. Sc.
(Examinador Externo - Petrobrás)



Silvío Romero de Melo Ferreira, D. Sc.
(Examinador interno - Universidade Federal de Pernambuco)

Recife, PE - Brasil,

Julho de 2008

Dedico este trabalho à Deus pela proteção e força concedida. Aos meus pais Aauto e Vania pelo apoio e paciência. E ao meu noivo José Roberto pelo carinho, dedicação e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A meu Deus e minha intercessora Nossa Senhora por sempre passar na frente do meu caminho e por me dar forças para lutar pelo que desejo e acredito.

Aos meus pais, Aduino e Vania e aos meus irmãos, Edil e Manuela, pelo incentivo e paciência em todos os momentos da minha vida.

À José Roberto (Zé), meu noivo, sempre companheiro, que soube me entender dando apoio, carinho e segurança em todos os momentos e de certa forma participando desta dissertação.

A minha orientadora, Prof^a. Maria Cristina (Tina), um especial agradecimento pelo apoio e pelas contribuições durante toda a pesquisa.

Ao meu co-orientador, Prof. Fernando Jucá, pela confiança depositada, carinho e pelo conhecimento adquirido com o Grupo de Resíduos Sólidos- GRS.

Às minhas fiéis e inseparáveis amigas, Ingrid Alves e Fabrícia Silva, que juntas lutamos pelo título de mestre, muito obrigada pela amizade, incentivo, companheirismo que tanto contribuíram para a conclusão desta dissertação.

Ao meu amigo Eduardo Lins, pela amizade, orações e contribuições em todos os momentos, agradeço com muito carinho e admiração.

À Antônio Brito, sempre à disposição, obrigada pela amizade, atenção e apoio em todos os meus momentos no GRS.

À Taciana Santos e Rodrigo Calazans pelo grande apoio na parte experimental desta pesquisa.

Aos amigos Rodrigo Purificação, Ericka, Natália, Rafael, Alessandra pelo incentivo e momentos de descontração.

Aos colegas do Grupo de Resíduos Sólidos- GRS, Rose, Keila, Odete, Felipe, Gustavo e tantos outros que sempre me apoiaram.

Ao Prof. Leonardo Guimarães e a Prof^a. Maria de Los Angeles (Angeles) pelas contribuições valiosas para conclusão deste trabalho.

À Maria Eugênia pelo apoio e colaboração nas atividades da ReCESA.

Ao meu afilhado e primo, Durval, pelos finais de semana de alegrias que me faziam esquecer as dificuldades encontradas. Como também, a toda a minha família pelo apoio incondicional.

À minha grande amiga Bárbara Mote pela colaboração na elaboração do abstract e amizade.

A todos os professores e técnicos do Laboratório de solos e instrumentação, em especial “seu” Severino pelo carinho e atenção.

A todos do Aterro da Muribeca e Aterro de Aguazinha pela grande torcida.

Ao CNPq e ao PROSAB/FINEP pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Meus sinceros agradecimentos a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos apresentam várias substâncias orgânicas e inorgânicas e suas concentrações variam significativamente em função dos parâmetros ambientais, composição dos resíduos, microbiota presente, entre outros. Essa complexidade inerente ao efluente permite inferir que o seu eficaz tratamento seja realizado com o uso de tecnologias físico-químicas e biológicas. Neste sentido, a presente pesquisa tem como finalidade avaliar o emprego de zeólita natural como material alternativo e de baixo custo para compor uma barreira reativa permeável para o tratamento terciário do lixiviado proveniente do aterro de resíduos sólidos urbanos da Muribeca, com vista na redução da concentração nitrogênio amoniacal, um dos principais poluentes presentes no lixiviado. Esta investigação foi composta de estudos cinéticos e ensaios de equilíbrio em lote com a zeólita natural para a construção das isotermas de sorção, tendo como líquido contaminante tanto o Lixiviado bruto quanto o Lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*, além de uma solução aquosa de cloreto de amônia. Adicionalmente, foi avaliada a eficiência da BRP para o tratamento do lixiviado através dos ensaios em coluna, onde foram simuladas as condições de campo e uma possível regeneração da zeólita. Os resultados obtidos nos testes cinéticos, com os diferentes lixiviados apresentaram taxas de remoção do nitrogênio amoniacal elevadas. Através da análise das isotermas de sorção segundo os modelos de Freundlich e Langmuir foi verificado que a zeólita natural apresentou alta capacidade de sorção do nitrogênio amoniacal presente nos diferentes lixiviados e na solução de cloreto de amônio, obtendo uma capacidade máxima de sorção próxima a 11 mg de NH_4^+ /g. A eficiência da remoção do nitrogênio amoniacal pela zeólita foi comprovada com os ensaios de coluna após a percolação do Lixiviado pré-tratado. No entanto, a zeólita regenerada não se mostrou eficiente na remoção de nitrogênio amoniacal, uma vez que o processo de regeneração não favoreceu o aumento da capacidade de troca de cátions. A técnica de BRP composta de zeólita natural apresenta-se promissora para um sistema de polimento final de tratamento de lixiviado.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, barreira reativa permeável, zeólita natural, nitrogênio amoniacal, sorção.

ABSTRACT

Leachate from municipal solid waste landfill has varied organic and inorganic substances and their concentrations which considerably vary according to the environmental parameters, composition of the waste, the presence of microbiota, etc. This level of complexity which is part of the effluent allows to conclude that your efficient treatment has the possibility of being done by the support of physico-chemical and biological technologies. Having this in mind, the current research aims the evaluation of natural zeolite uses as an alternative and low cost material to make part of the permeable reactive barrier for the third treatment of the leachate which comes from the municipal solid waste landfill at Muribeca neighbourhood, in order to reduce the concentration of ammoniacal nitrogen (one of main pollutants) the leachate. This investigation was held by kinetic studies and balance tests in the portion with natural zeolite to build the sorption isotherm, having some contaminated liquid not only the gross Leachate But also the pre-treated Leachate with calcium hydroxide followed by the stripping, beyond some water solution of ammonium chloride. Moreover, the efficiency of the PRB was evaluated to the treatment of the leachate throughout some column tests, in which some field conditions were simulated and a possible regeneration of the zeolite too. The results from the kinetic tests, with the different types of Leachates, displayed high reduction rate of ammoniacal nitrogen. Throughout the analysis of the sorption isotherm, according to the model from Freundlich and from Langmuir, we could verify that natural zeolite had high capability of sorption of the ammoniacal nitrogen contained in the different types of leachate and in the ammonium chloride solution, acquiring maximum capability of sorption around 11mg of NH_4^+ /g. The efficiency of removing ammoniacal nitrogen with zeolite was proved with the column tests after the percolation of the pre-treated Leachate. However, the regenerated zeolite was not so efficient in removing ammoniacal nitrogen, since the process of regeneration did not help the increase in the capability of cations exchange. The PRB technique with natural zeolite is worthy to the system of final polishment in the treatment of leachate.

Key words: Leachate permeable reactive barrier, natural zeolite, ammoniacal nitrogen, sorption.

SÚMARIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	v

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Geral	3
1.2.2 Específicos	3
1.3 JUSTIFICATIVA	4
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 LIXIVIADO	6
2.1.1 Definição e geração	6
2.1.2 Caracterização e Parâmetros Físico-químicos e Microbiológicos.....	8
2.1.3 Tratamento do lixiviado	11
a) Recirculação	14
b) Biológico	14
c) Tratamento físico-químico	17
d) Tratamento Combinado com Esgoto	19
e) Alternativas recentes de tratamento.....	19
2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES POR BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL	24
2.2.1 Características e aplicações	25
2.2.2 Processos de Interação.....	26
2.2.3 Equação unidimensional de transporte de poluentes em meios porosos	28

2.2.4	Materiais Reativos	29
2.2.5	Testes de Laboratórios.....	31
	a) Ensaio de Equilíbrio em lote	32
	b) Isotermas de Sorção	33
	c) Ensaio de Coluna.....	37
2.2.6	Aplicações das barreiras reativas.....	39
2.3	ZEÓLITA	40
2.3.1	Estrutura e Propriedades.....	41
2.3.2	Aplicações	44
2.3.3	Nitrogênio Amoniacal	45

CAPÍTULO 3

3.	METODOLOGIA	49
3.1	CARACTERÍSTICAS DO ATERRO DA MURIBECA	49
3.2	AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO	51
3.2.1	Zeólita.....	51
	a) Caracterização Química	51
	b) Caracterização Mineralógica.....	52
	c) Caracterização Física.....	52
3.2.2	Lixiviado.....	53
3.2.3	Procedimento Experimental	55
	a) Preparação do Lixiviado.....	56
	b) Testes Cinéticos	58
	c) Ensaio de Equilíbrio em Lote.....	59
	d) Ensaio de Coluna e Regeneração da Zeólita.....	60
	e) Estudo paramétrico dos dados obtidos	63

CAPÍTULO 4

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA	64
4.1.1	Caracterização Química.....	64
4.1.2	Caracterização Mineralógica	65
4.1.3	Caracterização Física.....	66
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	67

4.2.1	Caracterização geral do lixiviado	67
4.2.2	Caracterização do lixiviado por ensaio.....	71
4.3	TESTES CINÉTICOS	72
4.4	ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE	79
4.5	ENSAIO DE COLUNA E REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA.....	91
4.6	ESTUDO PARAMÉTRICO DOS DADOS OBTIDOS.....	102
4.7	AVALIAÇÃO DOS CUSTOS DA ZEÓLITA	103
CAPÍTULO 5		
5.	CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	104
5.1	CONCLUSÃO.....	104
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHAS FUTUROS	105
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		106
ANEXO		120

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.	Interações físicas, químicas e biológicas num aterro de resíduos sólidos Urbanos (FIRMO, 2006).....	7
FIGURA 2.	Potencial de remoção dos processos por membranas (SOBRINHO, 2005).....	21
FIGURA 3.	Esquema da barreira reativa (BELTRÃO & JUCÁ, 2004).	22
FIGURA 4.	Desenho esquemático do sistema bioquímico do Aterro da Muribeca (BELTRÃO, 2006).....	23
FIGURA 5.	Barreira reativa permeável para o tratamento de uma pluma de contaminação (Adaptado EPA, 1998).....	25
FIGURA 6.	Levantamento dos materiais reativos utilizados em BRP's (adaptado NOBRE & NOBRE, 2005).	31
FIGURA 7.	Fluxograma das etapas para implantação de BRP (NOBRE <i>et al.</i> , 2007).	32
FIGURA 8.	Modelos de isotermas: A) Linear; B) Freundlich; C) Langmuir (PAULA, 1999).	36
FIGURA 9.	Isotermas de sorção (adaptado BARROS, 1996).....	37
FIGURA 10.	Curva de concentração relativa ou “breakthrough” (LANGE <i>et al.</i> , 2003)..	38
FIGURA 11.	Estrutura básica da zeólita (FALCÃO & PAIVA, 2005).	41
FIGURA 12.	Unidades estruturais básicas das zeólitas. A) Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si (LUZ, 1995).	43
FIGURA 13.	Distribuição da amônia (NH ₃) e do íon amônio (NH ₄ ⁺) em função do pH (METCALF & EDDY, 2003).	47
FIGURA 14.	Vista aérea da célula de resíduos e da estação de tratamento de lixiviado do Aterro da Muribeca (2007).....	50
FIGURA 15.	A) Zeólita Clinoptilolita Bruta (www.greenmaker.nl). B) Zeólita utilizada na pesquisa.	51
FIGURA 16.	Ponto de coleta do lixiviado da estação de tratamento de lixiviado do Aterro da Muribeca.	54
FIGURA 17.	A) Caixa de vazão da estação de tratamento de lixiviado da Muribeca. B) Coleta das amostras de lixiviado.	54
FIGURA 18.	Tratamento do Lixiviado Bruto (L1) com (Ca(OH) ₂) (35g/l) no <i>Jar Test</i>	57
FIGURA 19.	Estudo cinético com a zeólita e lixiviado.	59
FIGURA 20.	Ensaio de equilíbrio em lote e determinação do nitrogênio amoniacal.	60

FIGURA 21.	Montagem do corpo de prova para o ensaio de coluna: A) Montagem da base; B) Colocação da zeólita; C e D) Interfase de papel filtro e pedra porosa; E) Revestimento com uma membrana de látex; F) Fechamento da célula para ensaio.	61
FIGURA 22.	Etapas do ensaio de coluna: A) Percolação do Lixiviado pré-tratado (L2 + <i>Stripping</i>); B) Efluente após a percolação pela zeólita; C) Retirada da zeólita para análises químicas.	62
FIGURA 23.	Difratograma para a amostra de zeólita estudada.	65
FIGURA 24.	Difratograma para a amostra de zeólita estudada em comparação com o difratograma da zeólita do tipo clinoptilolita.	66
FIGURA 25.	Curva granulométrica da zeólita estudada.	66
FIGURA 26.	A) Concentração de nitrogênio amoniacal com relação ao tempo de contato Lixiviado 1 vs zeólita (100 ml/6g). B. Efeito do tempo de contato zeólita/lixiviado sob a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal.	73
FIGURA 27.	A. Concentração de nitrogênio amoniacal com relação ao tempo de contato do lixiviado 2 e solução aquosa vs zeólita (100 ml/6g). B. Efeito do tempo de contato sob a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal.	75
FIGURA 28.	Comparação entre a eficiência de remoção pela zeólita do nitrogênio amoniacal presentes no Lixiviado 1, 2 e na solução aquosa.	76
FIGURA 29.	Resultados obtidos nos testes cinéticos com Lixiviado 1 para as análises de: A) pH; B) Condutividade elétrica; C) Cor e D) DQO.	78
FIGURA 30.	Resultado das análises de pH e condutividade, com relação ao tempo, obtido nos testes cinéticos com Lixiviado 2 e solução aquosa.	79
FIGURA 31.	Isoterma de sorção com a zeólita e Lixiviado 1, obtida após 24 e 72 horas, repectivamente.	80
FIGURA 32.	Ajuste dos dados experimentais (24 horas) às isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.	80
FIGURA 33.	Ajuste dos dados experimentais (72 horas) às isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.	81
FIGURA 34.	Variação do fator de Retardamento com a concentração, para 24 e 72 horas, respectivamente. Lixiviado 1.	82
FIGURA 35.	Isoterma de sorção com a zeólita e Lixiviado 2, obtida após 24 e 72 horas, repectivamente.	82
FIGURA 36.	Variação do fator de retardamento com a concentração, para 24 e 72 horas, respectivamente. Lixiviado 2.	83
FIGURA 37.	Isoterma de sorção com a zeólita e solução aquosa de cloreto de amônio, obtida após 24 e 72 horas, repectivamente.	84

FIGURA 38.	Variação do fator de retardamento com a concentração, para 24 e 72 horas, respectivamente. Solução aquosa de cloreto de amônio.	85
FIGURA 39.	Análises de pH, condutividade, cor e DQO realizadas após o ensaio de equilíbrio em lote com o Lixiviado 1.	89
FIGURA 40.	Análises de pH, condutividade, cor e DQO realizadas após o ensaio de equilíbrio em lote com o Lixiviado 2.	90
FIGURA 41.	Curva de ruptura (breakthrough) de remoção de nitrogênio amoniacal pela zeólita com concentração inicial do Lixiviado 2 seguido de <i>stripping</i> de 264 mg NH ⁴⁺ /L.	92
FIGURA 42.	Monitoramento da permeabilidade da zeólita ao Lixiviado 2, durante o ensaio de coluna.	94
FIGURA 43.	Monitoramento do pH do Lixiviado 2 durante o ensaio de coluna (Etapa 1)... ..	94
FIGURA 44.	Monitoramento da condutividade do Lixiviado 2 durante o ensaio de coluna.	95
FIGURA 45.	Concentração de nitrogênio amoniacal durante o processo de regeneração da zeólita.	96
FIGURA 46.	Monitoramento do pH durante o processo de regeneração da zeólita.	97
FIGURA 47.	Comparação das Curvas de ruptura (breakthrough) de remoção de nitrogênio amoniacal pela zeólita obtidas nas etapas 1 e 3 de percolação do Lixiviado 2.	98
FIGURA 48.	Monitoramento do pH durante a ETAPA 3 de percolação do Lixiviado 2... ..	99
FIGURA 49.	Monitoramento da condutividade durante a ETAPA 3 de percolação do Lixiviado 2.	100
FIGURA 50.	Comparação entre as curvas de concentração relativa obtida experimentalmente e através do ajuste com o programa Mathcad, para a Etapa 1.	102
FIGURA 51.	Comparação entre as curvas de concentração relativa obtida experimentalmente e através do ajuste com o programa Mathcad, para a Etapa 3.	102

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.	Fases e ocorrências durante a degradação da matéria orgânica.	9
TABELA 2.	Características mais prováveis do lixiviado de aterros brasileiros.....	11
TABELA 3.	Processos representativos para tratamento de águas residuárias, inclusive o lixiviado.	13
TABELA 4.	Tratamento de lixiviado utilizados em alguns aterros de resíduos sólidos do Brasil.	24
TABELA 5.	CTC e Superfície específica dos principais argilominerais e frações de silte e argila.	28
TABELA 6.	Aplicações ambientais das zeólitas naturais.....	45
TABELA 7.	Vários termos usados para definir as diversas espécies do nitrogênio.	46
TABELA 8.	Principais determinações para caracterização da zeólita natural.....	53
TABELA 9.	Principais análises realizadas para caracterização do lixiviado.	55
TABELA 10.	Composição dos óxidos presentes na zeólita estudada.	65
TABELA 11.	Caracterização do lixiviado utilizado na pesquisa.	68
TABELA 12.	Concentrações de metais pesados de acordo com os padrões de lançamento de efluentes do CONAMA 357/05 (mg/L).....	71
TABELA 13.	Caracterização média do Lixiviado 1 utilizado na primeira bateria de ensaios.	71
TABELA 14.	Caracterização média do Lixiviado 1 e Lixiviado 2 utilizado na segunda bateria de ensaios.	72
TABELA 15.	Caracterização média do Lixiviado 2 após o <i>stripping</i> utilizado na terceira bateria de ensaios.	72
TABELA 16.	Parâmetros de Sorção encontrados em literaturas em comparação com o presente estudo	87
TABELA 17.	Composição dos óxidos presentes na zeólita após cada etapa do ensaio de coluna.	101

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMECLATURA E ABREVIACÕES

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas.
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
APHA	American Public Health Association
BRP	Barreira Reativa Permeável
BaO	Óxido de bário
BRP's	Barreira Reativa Permeáveis
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
C	Concentração
Co	Concentração inicial
Ce	Concentração de equilíbrio
CH ₄	Metano
CHESF	Companhia Hidro Elétrica do São Francisco
C ₆ H ₅ OH	Fenol
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente.
CTC	Capacidade de traço catiônica
CuO	Óxido de cobre II
D _e	Difusão efetiva
D _h	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica
D _m	Coefficiente de dispersão mecânica
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO ₅ /DQO	Razão de biodegradabilidade
DQO	Demanda química de oxigênio.
ρ	Densidade seca
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental protection agency
ETE	Estação de tratamento de esgoto
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro (III)
FVMP	Frequência de ocorrência de valores mais prováveis
ha	Hectare
H ₂ O	Água
Hz	Hazen
K _a	Constante de ionização ácida
K _d	Coefficiente de distribuição
K _p	Coefficiente de partição
K ₂ O	Óxido de potássio
L1	Lixiviado 1
L2	Lixiviado 1
LEAQ	Laboratório de engenharia ambiental e da qualidade
MgO ₂	Óxido de magnésio
MnO	Óxido de manganês
mS/cm	Millisiemens por cm
n	Porosidade
N	Constante de sorção Freundlich

N-amoniacal	Nitrogênio amoniacal
NaCl	Cloreto de sódio
Na ₂ O	Óxido de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma brasileira
NH ₃	Amônia gasosa
NH ₄ ⁺	Amônia ionizada ou íon amônio
NH ₄ Cl	Cloreto de amônio
NiO	Óxido de níquel
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica
OD	Oxigênio dissolvido
OH ⁻	Radical hidroxila
P ₂ O ₅	Óxido de fósforo
PF	Perda ao fogo
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA's	Processos Oxidativos Avançados
PROSAB	Programa de pesquisas em saneamento básico
q	Taxa de sorção
R	Fator de retardamento
R ²	Coefficiente de ajuste
Rb ₂ O	Óxido de rubídio
rpm	Rotação por minuto
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SA	Solução aquosa
SBQ	Sistema bioquímico
SiO ₂	Óxido de silício
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
SrO	Óxido de estrôncio
t	Tempo
TiO ₂	Dióxido de titânio
U	Número de volumes de vazios
va	Velocidade de advecção
Vv	Volumes de vazios
z	Profundidade
ZnO	Óxido de zinco
ZrO ₂	Óxido de zircônio
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio (III)
α	Constante de sorção Langmuir
β	Taxa de sorção máxima - Langmuir

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Lixiviados provenientes de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos são considerados, atualmente, um dos grandes problemas ambientais, uma vez que podem provocar a contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais. Nos últimos anos, o tratamento do lixiviado vem merecendo uma maior atenção dos órgãos públicos e de pesquisadores, visto que políticas mais eficientes estão sendo implantadas buscando o estabelecimento de padrões ambientais de descartes cada vez mais rígidos, devido as elevadas concentrações de poluentes encontradas nos efluentes e a necessidade da manutenção da qualidade ambiental.

A composição do lixiviado apresenta grandes variações dependendo, entre outros fatores, da natureza dos resíduos sólidos depositados, da flora microbiana ativa, do clima, estação do ano e da idade do aterro (CHEN, 1996). Essas variações fazem com que os lixiviados apresentem composições químicas distintas e, conseqüentemente, níveis de tratabilidade diferentes de aterro para aterro. Por essa razão, o tratamento desse efluente representa um grande desafio, sendo difícil a determinação e adoção de uma única técnica eficaz ao tratamento, já que a metodologia adotada para determinado aterro pode não ser aplicável a outro.

Os métodos desenvolvidos no tratamento do lixiviado podem ser classificados como físicos, químicos e biológicos, os quais são geralmente empregados conjuntamente para obter uma melhor eficiência do tratamento. Segundo Alves & Lange (2004), os processos biológicos são os mais empregados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Porém, muitos sistemas de tratamento biológico têm sua eficiência reduzida pela inibição do metabolismo microbiano em função da concentração dos metais pesados, altos teores de nitrogênio amoniacal e presença de materiais de difícil biodegradação.

O sistema de tratamento de lixiviado do Aterro da Muribeca, local de estudo desta pesquisa, é composto de tratamento biológico através de lagoas de estabilização e recirculação do lixiviado. A seqüência do tratamento consiste de: lagoa de decantação,

lagoa anaeróbia, três lagoas facultativas, além de um sistema de polimento final composto por duas barreiras bioquímicas, que utilizam o conjunto solo-planta-microrganismos no tratamento do lixiviado.

Barreira reativa permeável (BRP) é uma técnica de tratamento *in-situ* utilizada com sucesso em diversos projetos, principalmente na remediação de solos e águas subterrâneas. Estas barreiras são construídas perpendicularmente as plumas de contaminação, de maneira que a água contaminada ou efluente seja tratado à medida que passa através da zona com material reativo, no qual ocorre a redução da concentração e/ou remoção dos contaminantes por processos físicos, químicos ou biológicos (EPA, 1998). O projeto e execução de uma BRP devem ter como base os resultados dos estudos laboratoriais de equilíbrio em lote e de coluna utilizando os materiais reativos para avaliar a cinética de remoção dos contaminantes.

As BRP's são projetadas com materiais que atraem e adsorvem os contaminantes, como por exemplo, reagentes químicos, orgânicos, carvão ativado ou outros tipos de materiais reativos. Além disso, a aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados e nitrogênio amoniacal vêm sendo bastante utilizada, devido seu baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de regeneração destes materiais.

Altas concentrações de nitrogênio amoniacal, comum em lixiviados de aterros brasileiros, podem causar sérios problemas ambientais. Este contaminante contribui para o aumento da DBO, devido sua oxidação biológica pelas bactérias nitrificantes, exigindo assim uma concentração de oxigênio dissolvido elevada para essa reação bioquímica. Além disso, a presença do nitrato no lixiviado, produto final e principal da nitrificação, estimula o crescimento de algas podendo resultar na eutrofização dos recursos hídricos (WANG *et al.*, 2006).

A remoção ou redução do teor do nitrogênio amoniacal pode ser realizada através do tratamento biológico de nitrificação-desnitrificação ou através dos processos físicos de *stripping* e químicos, como troca iônica. O método com o uso de troca iônica é geralmente desenvolvido com resinas orgânicas, as quais são muito seletivas, entretanto, atualmente, muito caras. Neste contexto, são sugeridos alguns materiais alternativos, entre eles as zeólitas que são abundantes na natureza, de baixo custo, quando comparadas com as resinas de troca iônica e, dependendo do uso anterior, podem ser regeneradas.

Estudos (D. KARADAG *et al.* 2008; SALTALI *et al.* 2006; SARIOGLU 2005; WANG *et al.* 2005) demonstram que as zeólitas podem substituir, de forma vantajosa, as resinas para troca catiônica no tratamento de efluentes, sendo capazes de promover a troca iônica entre o íon amônio (NH_4^+) e outros cátions biologicamente aceitáveis como Sódio (Na^+), Cálcio (Ca^{+2}), Potássio (K^+) ou Hidrogênio (H^+). Outra vantagem importante com relação à utilização de zeólitas é a possibilidade de regeneração que estes minerais apresentam (LEITÃO, 2006).

Devido a sua alta capacidade de troca de cátions, boa resistência física e química e excelente compatibilidade com o meio ambiente, as zeólitas constituem uma classe de adsorventes de grande interesse econômico e social, principalmente no que se refere a remoção de cátions de metais e íons amônio.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

A presente pesquisa tem a finalidade de avaliar a eficiência da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento terciário do lixiviado proveniente do Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos da Muribeca/PE, a fim de aprimorar seu tratamento com vistas na redução da concentração nitrogênio amoniacal presente no lixiviado.

1.2.2 Específicos

Esta pesquisa tem por objetivos específicos:

- Verificar, através de ensaios laboratoriais, a eficiência da redução do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado bruto do Aterro da Muribeca, bem como no lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping* e na solução aquosa de cloreto de amônio, utilizando-se a técnica de barreira de barreira reativa permeável.
- Analisar, através de testes cinéticos, a sorção do nitrogênio amoniacal pela zeólita, considerando o tempo de contato das partículas com o contaminante (lixiviado

bruto, lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping* e solução aquosa de cloreto de amônia), a fim de se determinar o tempo de equilíbrio do sistema.

➤ Avaliar a capacidade de sorção da zeólita natural a partir dos ensaios de equilíbrio em lote.

➤ Determinar a capacidade de retenção do nitrogênio amoniacal e o tempo de saturação da zeólita natural através dos ensaios em coluna com o lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*.

➤ Avaliar, através dos ensaios de coluna, a capacidade de regeneração das propriedades de sorção da zeólita para possível utilização no campo.

1.3 JUSTIFICATIVA

O descarte inadequado do lixiviado é um dos fatores chaves do impacto ambiental de aterros de resíduos sólidos urbanos. Entre os compostos presentes no lixiviado o nitrogênio amoniacal destaca-se devido às suas altas concentrações, mesmo após longos períodos de deposição dos resíduos. Diante dos impactos ambientais, da necessidade da manutenção da qualidade de vida e de uma legislação cada vez mais restrita para o descarte de efluentes, o desenvolvimento de processos eficientes e de relação custo-benefício adequado para o tratamento dos lixiviados torna-se fundamental. Desse modo, justifica-se o estudo de alternativas tecnológicas, com objetivo de empregar trocadores iônicos naturais como materiais alternativos para a remoção de contaminantes. Tendo em vista estes fatores, as zeólitas aparecem como alternativas atraentes, pois exibem alta capacidade de troca de cátions, seletividade e compatibilidade com o meio ambiente.

O projeto desenvolvido fez parte do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB 5 – Tema 3 (Resíduos Sólidos), inserido no projeto geral intitulado Estudo experimental do tratamento de lixiviado por diferentes tecnologias – Projeto-piloto. A rede PROSAB tem por objetivo apoiar o desenvolvimento de pesquisas e o aperfeiçoamento de tecnologias nas áreas de águas de abastecimento, águas residuárias e resíduos sólidos que sejam de fácil aplicabilidade, baixo custo de implantação, operação e manutenção e que resultem na melhoria das condições de vida da população brasileira, especialmente as menos favorecidas.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Quanto à estrutura desta dissertação, observa-se a seguinte ordem:

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os temas diretamente relacionados com esta pesquisa, relatando os principais aspectos do lixiviado de aterros sanitários e seu tratamento, bem como o conceito e mecanismos envolvendo barreiras reativas permeáveis, transportes de contaminantes e a aplicação de zeólita natural para o tratamento do lixiviado.

No Capítulo 3 está descrita a metodologia experimental utilizada nesta pesquisa, tanto para a caracterização da zeólita natural e do lixiviado quanto para os ensaios laboratoriais empregados no decorrer do trabalho. Além disso, também neste capítulo são apresentadas as principais características do Aterro da Muribeca.

No Capítulo 4 os resultados obtidos são discutidos à luz da literatura, destacando o desempenho da zeólita natural na remoção do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado.

No Capítulo 5 estão apresentadas as principais conclusões e as recomendações para futuras pesquisas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIXIVIADO

2.1.1 Definição e geração

O aterro de resíduos sólidos urbanos caracteriza-se por ser um sistema dinâmico que envolve reações metabólicas num ambiente formado pela massa de resíduos com suas características físicas, químicas e suas inter-relações, formando um sistema complexo, conforme ilustrado na Figura 1. Dentro do ecossistema do aterro de resíduos, processos físicos, químicos e biológicos promovem a degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU) com geração de efluentes líquidos e gasosos (ALCÂNTARA, 2007).

A fase líquida, ou a mistura de líquidos, gerada nos aterros conceitua-se contemporaneamente de Lixiviado. Este é formado pela mistura do chorume (líquido gerado pelo processo de degradação predominantemente anaeróbia dos resíduos orgânicos), além da própria umidade natural dos resíduos aterrados e outras fontes externas, tais como infiltração das águas de chuva, contribuição das nascentes e do lençol freático.

O conhecimento do volume dos lixiviados gerados em aterros sanitários é essencial para a definição dos processos de implantação de sistemas de tratamento dos lixiviados e destinação, sistema de coleta e remoção destes líquidos. Esses volumes são função do clima local (regime de precipitações pluviométricas, temperatura, velocidade e direção dos ventos), tipo de cobertura dos resíduos (material, espessura, densidade), umidade dos resíduos no momento do aterramento, grau de compactação, capacidade dos resíduos de reter umidade (capacidade de campo) (CASTILHOS Jr. *et al.*, 2003; REICHERT, 2007).

O potencial de formação do lixiviado pode ser determinado através do balanço de água no aterro. O balanço corresponde ao somatório do volume de água influente subtraindo o volume de água consumido nas reações químicas, bem como o de água que deixa o aterro como vapor. Em geral, a água que infiltra no aterro é representada pela

umidade contida na massa de lixo e na cobertura diária, além da água resultante do balanço entre precipitação, evapotranspiração e da capacidade de campo da camada de cobertura. Portanto, este potencial de formação do lixiviado corresponde à quantidade de água que excede a capacidade de retenção de umidade da massa aterrada (IWAI, 2005; HAMADA, 1997).

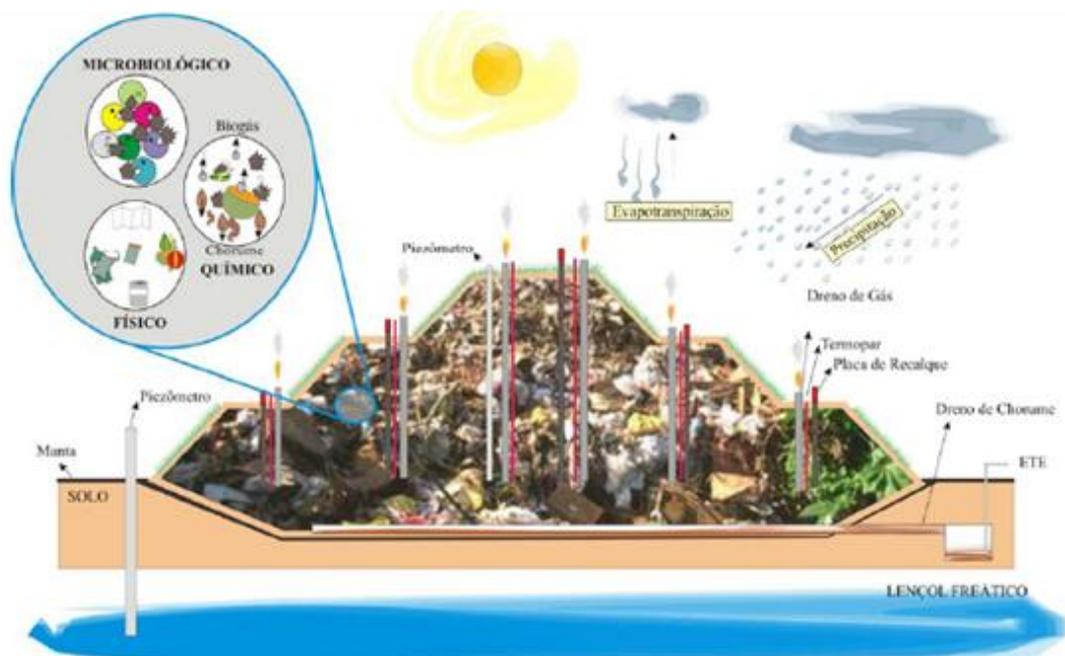


FIGURA 1. Interações físicas, químicas e biológicas num aterro de resíduos sólidos Urbanos (FIRMO, 2006).

Para estimar o volume de lixiviado gerado, os métodos mais utilizados são: o Método Suíço e o Método do Balanço Hídrico. O primeiro atribui grande importância às chuvas precipitadas sobre a área do aterro, sendo razoável a sua aplicação para regiões de clima predominantemente úmido e chuvas regulares. O segundo, por sua vez, apresenta maior consistência, pois considera em sua formulação, além do índice pluviométrico, a evapotranspiração, o escoamento superficial e a capacidade de armazenamento no solo. O resultado do uso de quaisquer das metodologias referidas pode não ser verificada em termos práticos em função das seguintes circunstâncias: atenuação do líquido no âmbito do aterro, material de recobrimento das frentes diárias de serviço e drenagem superficial e subsuperficial deficientes. Frente ao exposto, evidenciam-se as dificuldades de quantificação de volumes de lixiviado (BIDONE, 2007).

2.1.2 Caracterização e Parâmetros Físico-químicos e Microbiológicos

A matéria orgânica dos resíduos sólidos urbanos, responsável pela formação do lixiviado, pode sofrer dois tipos de decomposição: a anaeróbia, quando a massa de lixo está recoberta e bem compacta com argila, e aeróbia, quando a massa de lixo está em contato com o ar, ou por ausência de recobrimento ou pela má compactação da camada de cobertura. Segundo Bidone & Povinelli (1999), a decomposição anaeróbia é lenta e gera alguns subprodutos como amônia, ácidos orgânicos e gases, como o gás sulfídrico. Por outro lado, estando a matéria orgânica em contato com ar, começa a sofrer um processo de oxidação e inicia-se a degradação progressiva do material, gerando alguns subprodutos como gás carbônico, sais minerais de nitrogênio, fósforo, potássio, dentre outros. Desse modo, dependendo da fase de degradação dos resíduos sólidos diferentes compostos químicos podem surgir ou desaparecer, influenciando nas características do lixiviado gerado.

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. A água da chuva, por exemplo, que se infiltra nos resíduos, tem o poder de “lavar” os resíduos sólidos, arrastando consigo as mais variadas substâncias presentes, dando origem a lixiviados de composições diversas (LINS, 2003a).

Os principais compostos encontrados em lixiviados de aterros de resíduos sólidos são: matéria orgânica, compostos orgânicos específicos, macrocomponentes inorgânicos e metais pesados. Desse modo, apresentam uma elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO₅ e alta Demanda Química de Oxigênio – DQO.

Lixiviados de aterros de resíduos sólidos recém-dispostos (lixo novo) apresentam características diferentes do resultante de resíduos que já se encontram há mais tempo depositados (lixo velho). Pode-se notar, por exemplo, o pH que no princípio tende a ser ácido passando para a faixa alcalina em lixiviados de lixo velho, bem como a DBO₅ e a DQO que, inicialmente são altas e tendem a decrescer drasticamente com o passar do tempo como resultado da biodegradação da matéria orgânica (PAES, 2003).

Na Tabela 1 apresenta-se um resumo das fases da degradação da matéria orgânica dos resíduos sólidos de aterros sanitários.

TABELA 1. Fases e ocorrências durante a degradação da matéria orgânica.

FASES	OCORRÊNCIAS
I – Ajustamento Inicial	<ul style="list-style-type: none"> - Disposição dos resíduos sólidos no aterro, acúmulo de umidade; - Primeiros recalques; - Início dos processos de estabilização detectados por mudanças nos parâmetros ambientais.
II – Transição	<ul style="list-style-type: none"> - Formação do chorume; - Transição da fase aeróbia para a anaeróbia, começando a predominar microrganismos anaeróbios facultativos; - Estabelecimento das condições de óxido-redução; - Aparecimento de compostos intermediários (ácidos voláteis).
III - Formação de ácidos	<ul style="list-style-type: none"> - Predominância de ácidos orgânicos voláteis de cadeia longa; - Decréscimo do pH com conseqüente mobilização e possível complexação de espécies metálicas; - Liberação de nutrientes com nitrogênios e fósforos que serão utilizados como suporte para o crescimento da biomassa; - O hidrogênio é detectado e sua presença afeta a natureza e o tipo de produtos intermediários em formação.
IV - Fermentação metânica	<ul style="list-style-type: none"> - Produtos intermediários que aparecem durante a fase de formação de ácidos são convertidos em CH₄ e CO₂; - O pH retorna a condição tampão; - Potenciais redox nos valores mais baixos; - Precipitação e complexação de metais; - Drástica redução de DQO (medida no lixiviado) com correspondente aumento na produção de gás.
V - Maturação final	<ul style="list-style-type: none"> - Estabilização da atividade biológica, com relativa inatividade; - Escassez de nutrientes e paralisação da produção de gás; - Predominância de condições ambientais naturais; - Aumento do valor do potencial redox com o aparecimento de O₂ e espécies oxidadas; - Conversão lenta dos materiais orgânicos resistentes aos microrganismos em substâncias húmicas complexadas com metais

Fonte: Adaptado BIDONE & POVINELLI, 1999.

Na prática, durante a vida útil de um aterro, essas fases não são bem definidas. Isso ocorre na medida em que há um aterramento de resíduos sólidos novos, causando grande variabilidade na idade do material disposto, não sendo difícil encontrar algumas fases ocorrendo simultaneamente em um aterro (CASTILHOS Jr. *et al.*, 2003).

A biodegradabilidade do lixiviado também varia com o tempo, podendo ser verificada pela relação DBO₅/DQO. Para aterros novos, cujo lixiviado apresenta grande quantidade de matéria orgânica de fácil biodegradação, a relação DBO₅/DQO encontra-

se na faixa de 0,4 a 0,6. Para aterros mais antigos, esta relação situa-se na faixa de 0,05 a 0,2 (TCHOBANOGLOUS, 1993).

Souto & Povinelli (2007), reuniram dados disponíveis na literatura referentes a 25 aterros localizados em nove estados no Brasil, com o objetivo de elaborar uma caracterização do lixiviado de aterros brasileiros, já que as tabelas disponíveis em literatura usualmente apresentam dados oriundos do exterior, principalmente de clima temperado. Com base neste levantamento foram construídas distribuições de frequência que permitiram determinar as faixas mais prováveis de concentração para 30 variáveis físico-químicas do lixiviado: pH, alcalinidade total, dureza, condutividade, DBO, DQO, óleos e graxas, fenóis, Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, nitrito, nitrato, fósforo total, sulfato, sulfeto, cloreto, sólidos totais, sólidos totais voláteis, sólidos totais fixos, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis, Ferro, Manganês, Cobre, Níquel, Cromo, Cádmio, Chumbo e Zinco. Ao final dos estudos os autores elaboraram uma tabela que resume as características mais prováveis do lixiviado de aterros brasileiros, sendo esta apresentada em seguida (Tabela 2).

TABELA 2. Características mais prováveis do lixiviado de aterros brasileiros.

Variável	Faixa de variação encontrada	Faixa mais provável	FVMP* (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
Alcalinidade total (mg/L de CaCO ₃)	750 – 11.400	750 – 7.100	69
Dureza (mg/L de CaCO ₃)	95 – 3.100	95 – 2.100	81
Condutividade (µS/cm)	2.950 – 25.000	2.950 – 17.660	77
DBO ₅ (mg/L)	< 20 – 30.000	< 20 – 8.600	75
DQO (mg/L)	190 – 80.000	190 – 22.300	83
Óleos e Graxas (mg/L)	10 – 480	10 – 170	63
Fenóis (mg/L de C ₆ H ₅ OH)	0,9 – 9,9	0,9 – 4,0	58
NTK (mg/L)	80 – 3.100	Não há	-
N-amoniaco (mg/L)	0,4 – 3.000	0,4 – 1.800	72
N-orgânico (mg/L)	5 – 1.200	400 – 1.200	80
N-nitrito (mg/L)	0 – 50	0 – 15	69
N-nitrato (mg/L)	0 – 11	0 – 3,5	69
P-total (mg/L)	0,1 – 40	0,1 – 15	63
Sulfeto (mg/L)	0 – 35	0 – 10	78
Sulfato (mg/L)	0 – 5.400	0 – 1.800	77
Cloreto (mg/L)	500 – 5.200	500 – 3.000	72
Sólidos totais (mg/L)	3.200 – 21.900	3.200 – 14.400	79
Sólidos totais voláteis (mg/L)	630 – 20.000	630 – 5.000	60
Sólidos totais fixos (mg/L)	2.100 – 14.500	2.100 – 8.300	74
Sólidos suspensos totais (mg/L)	5 – 2.800	5 – 700	68
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	5 – 530	5 – 200	62
Ferro (mg/L)	0,01 – 260	0,01 – 65	67
Manganês (mg/L)	0,04 – 2,6	0,04 – 2,0	79
Cobre (mg/L)	0,005 – 0,6	0,05 – 0,15	61
Níquel (mg/L)	0,03 – 1,1	0,03 – 0,5	71
Cromo (mg/L)	0,003 – 0,8	0,003 – 0,5	89
Cádmio (mg/L)	0 – 0,26	0 – 0,065	67
Chumbo (mg/L)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5	64
Zinco (mg/L)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5	70

*FVMP: Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.

Fonte: SOUTO & POVINELLI, 2007.

2.1.3 Tratamento do lixiviado

Segundo Iwai (2005), a solução dos potenciais problemas causados pelo lixiviado coletado do aterro não se resume na escolha do processo de tratamento. Na realidade o termo que melhor se enquadra nesta questão é o *manejo do lixiviado* que constitui a chave para eliminação dos riscos potenciais de contaminação de aquíferos provocados por este efluente.

O lixiviado é considerado um poluente extremamente agressivo ao meio ambiente, necessitando de tratamento anterior ao seu lançamento no corpo receptor. Porém, este tratamento representa um grande desafio, devido às variações em suas

características e composição complexa deste efluente. Além disso, esses fatores tornam difícil a determinação e adoção de uma única técnica eficaz, pois a adotada para determinado aterro nem sempre é aplicável a outro. Ao invés disto, emprega-se uma combinação de processos, com cada um representando uma função específica no tratamento do lixiviado.

Para determinar quais os componentes são necessários para obter uma boa eficiência no tratamento de lixiviados de aterros, deve-se ser observado uma série de etapas essenciais, como descrito a seguir (HAMADA & MATSUNAGA, 2000):

- Estimar a vazão do lixiviado ao longo do tempo utilizando um método coerente de balanço hídrico;
- Estimar a concentração de contaminantes em função da idade do aterro, geralmente leva-se em consideração para o dimensionamento o valor da DBO;
- Identificar as opções de tratamento e disposição, considerando-se as características do lixiviado, limitações de lançamento e custos;
- Selecionar e dimensionar o sistema de tratamento e de descarte que reflita as incertezas operacionais e respectiva flexibilização.

Diversas técnicas podem ser empregadas para o tratamento do lixiviado coletado dos aterros, entre as quais são destacadas: recirculação do lixiviado, tratamento biológicos, evaporação, disposição em estações de tratamento de esgotos domésticos, entre outros. Além dos tratamentos recentes e mais específicos como, Processos Oxidativos Avançados (POA's), filtração por membranas e sistema bioquímico.

Na Tabela 3 estão listados alguns dos principais tipos de tratamento de lixiviado descrevendo suas aplicações.

TABELA 3. Processos representativos para tratamento de águas residuárias, inclusive o lixiviado.

Processo de tratamento	Aplicação	Observações
<i>Processos biológicos</i>		
Lodos Ativados	Remoção de componentes orgânicos	Necessita de decantador
Seqüência de reatores “batch”	Remoção de componentes orgânicos	Similar ao de lodos ativados, porém sem decantador (somente para pequenas vazões)
Lagoas Aeradas	Remoção de componentes orgânicos	Requer muita área
Sistemas baseados em películas biológicas	Remoção de componentes orgânicos	Mais indicado para efluentes industriais
Sistemas anaeróbios (lagoas e reatores)	Remoção de componentes orgânicos	Baixos consumo de energia e produção de lodo; em climas muito frio requer aquecimento; riscos de instabilidade, principalmente na partida
Nitrificação/Desnitrificação	Remoção de nitrogênio	Dependendo do sistema pode ser aplicado conjuntamente aos sistemas de remoção de componentes orgânicos
<i>Processos químicos</i>		
Neutralização	Controle do pH	Aplicação limitada
Precipitação	Remoção de metais e alguns anions	Gera lodo que deve ser disposto como resíduos perigosos
Oxidação	Remoção de componentes orgânicos	Mais indicado para águas residuárias diluídas e o uso de cloro pode gerar hidrocarbonetos clorados
Oxidação com vapor saturado	Remoção de componentes orgânicos	Custoso
<i>Operações físicas</i>		
Sedimentação/flotação	Remoção de sólidos suspensos	Aplicação limitada se aplicado isoladamente, porém pode ser útil em conjunto com outros processos
Filtração	Remoção de sólidos suspensos	Útil somente no resfriamento do processo
“Air Stripping”	Remoção de amônia ou compostos orgânicos voláteis	Necessita de equipamento para controle de poluição atmosfera
Evaporação	Quando a descarga de chorume não é permitida	Resulta em lodo que pode ser perigoso e pode ser custoso em regiões não áridas.

Fonte: IWAI, 2005.

Nos itens seguintes serão detalhados alguns dos processos de tratamento do lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos mais reportados na literatura, como:

recirculação do lixiviado, tratamento biológico (anaeróbio e aeróbio), precipitação química, *Air stripping*, tratamento combinado com esgoto doméstico. Outras alternativas de tratamento menos convencionais serão também descritas. O processo de tratamento aplicando barreiras reativas permeável, objetivo desta pesquisa, será apresentado separadamente no item 2.2.

a) Recirculação

A recirculação do lixiviado na área já aterrada é considerada um método de tratamento uma vez que propicia a atenuação de constituintes pela atividade biológica e por reações físico-químicas que ocorrem no interior do aterro. Além disso, a recirculação permite uma maior flexibilidade no gerenciamento das variações da qualidade do lixiviado e em países tropicais, como é o caso brasileiro, a recirculação diminui, significativamente, o volume do lixiviado em função da evaporação, que é favorecida pelas condições ambientais (temperatura, ventos, radiação solar, etc) (FERREIRA *et al.*, 2001). Segundo Lagerkvist & Cossu (2005) a recirculação do lixiviado é uma combinação do tratamento dos resíduos sólidos com o pré-tratamento de lixiviado no interior do aterro.

As principais vantagens deste processo são a simplicidade e baixo custo operacional, além de distribuir nutrientes e enzimas (entre metanogênicos, sólidos e líquidos), tamponar o pH, diluir e precipitar compostos inibitórios e favorecer a evaporação (DIAMADOPOULOS, 1994). No que se refere as dificuldades da recirculação do lixiviado estão relacionadas a heterogeneidade da massa de resíduos e a possibilidade de caminhos preferenciais. Além disso, quando mal aplicada, há o risco de saturação dos resíduos o que pode inibir a degradação, além de contribuir para a instabilidade da massa aterrada (JUCÁ, 2003).

b) Biológico

O tratamento biológico de lixiviados – aeróbio e anaeróbio – é baseado no contato do líquido com uma cultura de microrganismos que se desenvolvem ao usar a matéria orgânica dissolvida como fonte de alimento e energia. Para o lixiviado com uma relação DBO₅/DQO elevada (acima de 0,40) recomenda-se o tratamento biológico

aeróbio ou anaeróbio, sejam estes com microrganismos em suspensão ou com meio suporte. Os métodos utilizados para otimização do processo biológico incluem o controle dos níveis de oxigênio dissolvido, a adição de nutrientes, o aumento da concentração de microrganismos e a manutenção das condições ambientais ótimas, como pH e temperatura (REICHERT, 2007).

Alguns dos processos de tratamento biológico mais aplicado ao tratamento de lixiviados são:

Lagoas de Estabilização

As lagoas de Estabilização para o tratamento de efluentes líquidos são bacias de grandes volumes e pequenas profundidades, nas quais o lixiviado é tratado mediante processos biológicos que se desenvolvem naturalmente. A espessura da camada aeróbia é que determina os tipos de lagoas: Anaeróbia, Aeróbia, Facultativa ou de Maturação. Seu principal objetivo é remover material orgânico presente no efluente líquido (LIMA, 1995). Porém, muitos sistemas de tratamento biológicos de lixiviados tornam-se ineficazes pela inibição do crescimento microbiano em função da concentração dos metais pesados, altos teores de nitrogênio amoniacal e materiais de difícil biodegradação, que são mais evidentes em resíduos com idade mais avançada (LINS, 2003a).

As lagoas aeróbias são projetadas de maneira a existir oxigênio dissolvido em toda massa líquida, ocorrendo apenas o processo aeróbio. Ocupam áreas maiores que outros tipos de lagoas, sendo por isso, pouco utilizadas. Nestas lagoas pode ser introduzido oxigênio através de um sistema mecanizado, sendo chamadas de lagoas aeradas. Apresentam a vantagem de ser pouco sensível a oscilações de sobrecarga orgânica e obter alta eficiência de remoção da DBO, podendo chegar a mais de 90%. No entanto, dependendo da potência de aeração instalada haverá, com o tempo, uma deposição de sólidos no fundo da lagoa, reduzindo a eficiência e necessitando de drenagem ou instalação de um decantador secundário para evitar o alto teor de sólidos no efluente final (FERREIRA *et al.*, 2001).

As lagoas anaeróbias são responsáveis pelo tratamento primário do lixiviado, sendo projetadas para receber cargas orgânicas elevadas, fazendo predominar os processos de fermentação anaeróbia. A profundidade destas lagoas está na faixa de 2,0 a 4,0 m e podem ocupar áreas menores do que as lagoas aeróbias ou facultativas. As

lagoas anaeróbias podem ser eficientes sistemas para reduzir a carga orgânica de etapas subseqüentes de tratamento lixiviado (de lagoas aeradas, por exemplo). Os processos anaeróbios têm se mostrado eficientes na remoção de metais pesados na forma de sulfetos, além de reduções significativas de DQO (FERREIRA *et al.*, 2001).

Nas lagoas facultativas ocorre o tratamento secundário do efluente. Esta representa a dualidade ambiental, caracterizada pela fermentação anaeróbia, oxidação e redução fotossintética das algas. Nestas lagoas existe uma zona anaeróbia e outra zona aeróbia que vai até a superfície (PHILIPPI Jr. & MALHEIROS, 2005; SERAFIM, *et al.*, 2003).

Pode-se ainda utilizar as lagoas de estabilização para um pós-tratamento dos lixiviados produzidos em aterros sanitários ou em lixões em processos de recuperação, após passar por outro tipo de tratamento, como por exemplo em reator anaeróbio, tendo-se assim uma redução na carga orgânica de modo que a demanda de oxigênio seja pequena, caracterizando esta lagoa como de maturação. Geralmente estas lagoas são projetadas para o tratamento terciário, principalmente para remoção de compostos que contêm nitrogênio, fósforo e coliforme (LIMA, 2005; LINS, 2005).

Lodos Ativados

O princípio básico do tratamento de lodos ativados é a recirculação do lodo, ou seja, os sólidos são recirculados do fundo da unidade de decantação, por meio de bombeamento, para a unidade de aeração. A concentração de sólidos em suspensão no tanque de aeração é mais de 10 vezes superior à de uma lagoa aerada de mistura completa. Além disso, o tempo de detenção hidráulica do líquido é bem mais baixo comparado as lagoas aeradas. No entanto, devido à recirculação dos sólidos, estes permanecem no sistema por um tempo superior ao do líquido (VON SPERLING, 1996a).

O processo de lodos ativados pode ser inibido (principalmente a nitrificação) pela presença de substâncias tóxicas, variação de temperatura e pH do lixiviado. Geralmente, é utilizado como pré-tratamento de processos de osmose inversa ou na seqüência de outros tratamentos (FERREIRA *et al.*, 2001).

Filtros Biológicos

O processo de filtros biológicos consiste num conceito totalmente diferente dos processos anteriores. Ao invés da biomassa crescer dispersa em um tanque ou lagoa, ela

crece aderida a um meio suporte (VON SPERLING, 1996a). Uma das vantagens anunciadas para este tipo de sistema é a maior tolerância aos choques de carga, tanto hidráulico como químico, que são muito comuns quando se trata de lixiviados. Comparativamente ao sistema de lodos ativados, os sistemas de biofilme consomem menor quantidade de energia, sendo porém limitados quanto à capacidade de tratar o lixiviado com elevadas concentrações de material orgânico, principalmente pela obstrução dos vazios e redução da oxigenação (IWAI, 2005).

c) Tratamento físico-químico

Quando ocorre a estabilização do aterro sanitário existe uma proporcional redução dos compostos facilmente degradáveis contidos no lixiviado. A eficiência de um sistema de tratamento biológico também tende a decrescer, mostrando que em função das características desejáveis para o efluente final, é necessário um tratamento complementar. Normalmente o tratamento físico-químico deve ser considerado como uma alternativa complementar ao tratamento biológico, pois sua aplicabilidade como elemento único de tratamento é aplicável somente para lixiviados considerados antigos (HAMADA & MATSUNAGA, 2000).

Os tratamentos químicos baseiam-se no contato de reagentes com o líquido, proporcionando a sua alteração química e conseqüentemente a remoção de alguns contaminantes. Observa-se que esses processos são usados, em geral, em conjunto com operações físicas, denominados assim de tratamentos físico-químicos. Os tratamentos físicos mais comuns são a evaporação natural, floculação e sedimentação, filtração e osmose reversa ou ultrafiltração. Os tratamentos químicos mais comuns são coagulação, precipitação, carvão ativado, troca iônica e oxidação química (REICHERT, 2007).

As vantagens dos processos físico-químicos em geral incluem partida imediata, fácil automação, na maioria dos casos, simplicidade dos materiais e da unidade de tratamento. No entanto, este método pode apresentar determinados inconvenientes, como: necessidades de grandes quantidades de produtos químicos e gerar elevadas quantidades de lodo químico, que pelas suas características pode se tornar um elemento problemático para a sua disposição final (HAMADA & MATSUNAGA, 2000).

Coagulação/Floculação e precipitação química

Os processos de coagulação/floculação e precipitação química são empregados para a remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis e de metais pesados encontrados no lixiviado de aterro. As condições gerais para esta técnica incluem o ajuste do pH e envolve muitas vezes a adição de sais de ferro/alumínio como coagulantes para aumentar as forças repulsivas entre as partículas (KURNIAWAN *et al.*, 2006). A cor é um dos grandes problemas no tratamento de lixiviado, sendo a coagulação/floculação eficiente na remoção de cor, turbidez, DQO e sólidos suspensos (LINS *et al.*, 2007).

Amokrane *et al.*, (1997) afirmam que o hidróxido de cálcio é o reagente mais utilizado na precipitação química, requerendo, geralmente, entre 1 a 15 mg/L deste reagente no tratamento de lixiviado de aterros. O hidróxido de cálcio pode ser implementado como um pré-tratamento de um sistema biológico uma vez que a cal hidratada remove da solução grande quantidade de metais pesados e parte da matéria orgânica, em especial as substâncias húmicas responsáveis por conferir cor ao lixiviado e inibir processos fotossintéticos e fotoquímicos essenciais ao desenvolvimento dos microrganismos, principalmente nas lagoas facultativas e aeradas (LINS *et al.*, 2007).

Evaporação

Quando a quantidade de lixiviado gerado é pequena podem ser usados métodos que produzem potencial de descarga zero. Um destes métodos é a evaporação natural ou forçada. A evaporação natural ou solar depende fundamentalmente das condições climáticas, como: temperatura, velocidade do vento e umidade (REICHERT, 2007). A evaporação forçada pode possuir alto custo, devido ao consumo de energia. No entanto, é possível o uso da combustão do biogás do próprio aterro como fonte de energia.

“Air Stripping”

A remoção de amônia por arraste de ar (*Air stripping*), atualmente, é o método mais comum para eliminar uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal em sua forma livre (NH₃). A metodologia consiste em elevação do pH para valores próximos a 11 (ou superiores), para que prevaleça na massa líquida o nitrogênio amoniacal na forma de NH₃ (amônia gasosa). A alcalinização acontece, geralmente, sob a ação dos seguintes agentes: hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), hidróxido de sódio (NaOH), entre

outros. Após estabelecida a condição de pH adequado, acontece a introdução mecânica do ar no meio líquido determinando-se que, pela ação da circulação de ar, ocorra a expulsão ou arraste do NH_3 , normalmente para atmosfera (BIDONE, 2007).

O processo é comumente realizado em torres ou lagoas. Apresenta como vantagens: possibilidade de remoção de amônia até o patamar desejável, a eficiência dependerá das quantidades de alcalinizantes empregados e não é sensível a substâncias tóxicas. Como desvantagens têm-se o elevado custo de operação e manutenção, pois é necessário o controle do pH com agentes químicos, tanto para elevação do pH quanto após o processo de *stripping*, é sensível a temperatura, lança consideráveis quantidades de amônia para atmosfera, odor forte e elevados custos de energia associados a introdução de ar requerida (BIDONE, 2007; METCALF & EDDY, 2003).

d) Tratamento Combinado com Esgoto

Uma alternativa que tem crescido proporcionalmente à disponibilidade de estações de tratamento de esgotos (ETE's) é o co-tratamento do lixiviado nessas instalações. Normalmente a quantidade de lixiviado coletado nos aterros é bem menor que o volume tratado nas ETE's. Além disso, como o mesmo apresenta uma concentração elevada de matéria orgânica a diluição com o esgoto reduz significativamente o impacto sobre o processo. Apesar da conveniência, a concentração de determinados contaminantes deve ser ponderada e monitorada (IWAI, 2005).

O tratamento combinado de lixiviado com esgoto doméstico em uma ETE (estação de tratamento de esgoto) já existente e é um método bastante conveniente. São requisitos para tal: a capacidade de transporte até a ETE, a capacidade da estação em assimilar o lixiviado, a compatibilidade do processo com as características do lixiviado, e facilidade em lidar com o aumento na produção de lodo (REICHERT, 2007).

e) Alternativas recentes de tratamento

Segundo Peters (1998), a maioria dos contaminantes do lixiviado não são removidos pelo tratamento convencional (biológico), ocorrendo apenas a destruição parcial dos contaminantes. Isto ocorre devido aos compostos de difícil biodegradação ou não biodegradáveis que não podem ser destruídos pelos processos mencionados.

Conseqüentemente, métodos mais eficientes para a remoção destes compostos tiveram que ser desenvolvidos. Entre os quais se destacam:

Processos Oxidativos Avançados

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido considerados como uma excelente alternativa para o tratamento de líquidos com características apresentadas pelo lixiviado como, elevada DQO, reduzida DBO e presença de espécies recalcitrantes e tóxicas. Estes processos são baseados na geração do radical hidroxila (OH), um poderoso e altamente reativo agente oxidante, o qual pode promover a degradação de inúmeros poluentes, em tempos bastante reduzidos (PACHECO & ZAMORA, 2004).

Os POA's são considerados tecnologias limpas e altamente eficientes, pois não geram sub-produtos sólidos (lodo), como também não há transferência de fases dos poluentes (como a adsorção em carvão ativado) e os produtos finais da reação são o CO₂ e a H₂O (FERREIRA *et al.*, 2001). Quando resulta em uma oxidação parcial pode-se ter um aumento da biodegradabilidade dos poluentes, e neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico (ALVES & LANGE, 2004). No entanto, apresenta alto custo no tratamento, oxidantes residuais interferem em análises e necessitam de controlo rigoroso caso se utilize como pré-tratamento de sistemas biológicos (SOBRINHO, 2005).

Processos de Separação com Membranas

As técnicas de tratamento utilizando membranas têm atingido patamares de crescimento devido a diversos fatores, como o menor consumo energético em comparação com os outros processos de separação tradicionais, a flexibilidade operacional pelo fato do sistema ser mais compacto e a obtenção de produtos finais de melhor qualidade. A osmose inversa é um dos tratamentos mais extensamente usado nos países europeu, juntamente com a nanofiltração que vem ganhado popularidade (SILVA, 2002).

De acordo com Silva (2002) os processos de separação por membranas são, na realidade, uma variação dos processos convencionais de filtração clássica aonde os meios filtrantes (membranas) apresentam poros muito inferiores em comparação aos processos convencionais. Os processos utilizando membranas são conhecidos como:

microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, onde o que varia é o tamanho da partícula retida em cada um dos processos (Figura 2).

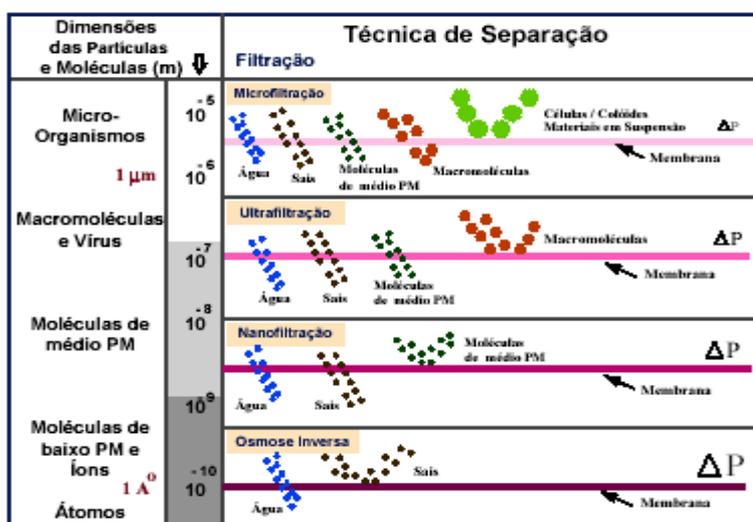


FIGURA 2. Potencial de remoção dos processos por membranas (SOBRINHO, 2005).

As desvantagens do sistema de membranas ainda são o alto custo e o problema de entupimento dos poros do meio filtrante, principalmente no caso do lixiviado, devido às altas concentrações de sólidos (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

Processos com Sistema Bioquímico

O sistema bioquímico (SBQ) utiliza o conjunto solo/plantas/microrganismos com a finalidade de remover, degradar ou isolar substâncias tóxicas de efluentes (BELTRÃO & JUCÁ, 2004). Este sistema caracteriza-se como um tratamento terciário cujo processo de descontaminação ocorre de formas variadas e concomitantes, partindo dos princípios de técnicas de tratamento de efluentes já consolidadas: Barreira reativa e fitorremediação através de plantas aquáticas (*wetlands* construídos ou charcos artificiais) (BELTRÃO *et al.*, 2005).

A primeira é representada por uma parede de material reativo que, ao entrar em contato com o efluente, retém poluentes quimicamente e/ou fisicamente. Ou seja, a medida que o efluente percola passivamente através do leito filtrante os contaminantes vão sendo degradados e/ou retidos através de processos físicos, químicos ou biológicos, prevenindo-se a contaminação a jusante da barreira (Figura 3) (BELTRÃO, 2006). Já a fitorremediação é uma tecnologia que utiliza sistemas vegetais como agentes de

descontaminação, a fim de remediar líquidos efluentes e solos contaminados, geralmente, por poluentes de formas orgânicas e inorgânicos. (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

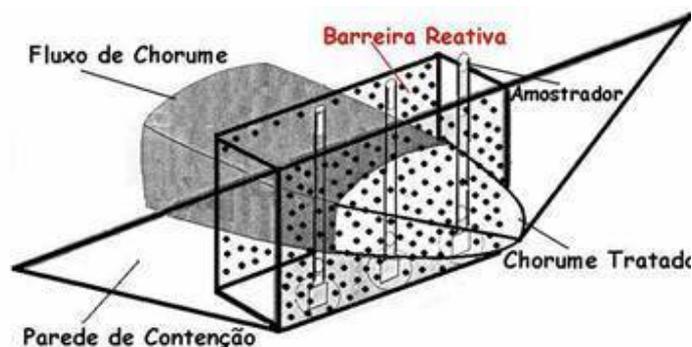


FIGURA 3. Esquema da barreira reativa (BELTRÃO & JUCÁ, 2004).

Os *wetland* construídos (charcos artificiais) são, pois, ecossistemas artificiais que utilizam diferentes tecnologias, obedecendo aos princípios básicos de modificação da qualidade da água dos sistemas naturais. A ação depuradora destes microrganismos é devido à: adsorção de partículas pelo sistema radicular das plantas, absorção de nutrientes e metais pelas plantas, pela ação de microrganismos associados a rizosfera e pelo transporte de oxigênio pela rizosfera (FERREIRA *et al.*, 2001).

O SBQ (Figura 4) pretende ser uma alternativa economicamente viável, eficiente e de fácil operação para o tratamento de lixiviado de aterros sanitários. Os principais processos de remoção de poluentes são: 1) contaminantes são degradados por meio da biomassa aderida ao material suporte, composto por brita (biofilme); 2) poluentes são absorvidos pelas raízes ou degradados por bactérias que nelas se alojam, em seguida, os contaminantes são armazenados ou transportados e acumulados nas partes aéreas das plantas; 3) o efluente ao entrar em contato com a barreira reativa reage quimicamente promovendo a retenção de contaminantes, além de atuar como filtro promovendo também a retenção física. O termo “bio” é uma alusão à contribuição dos organismos vivos que compõem o sistema (biofilme e macrófitas), assim como, o termo “químico” refere-se aos processos de remoção de poluentes através de processos químicos, independentemente dos microrganismos (BELTRÃO, 2006).

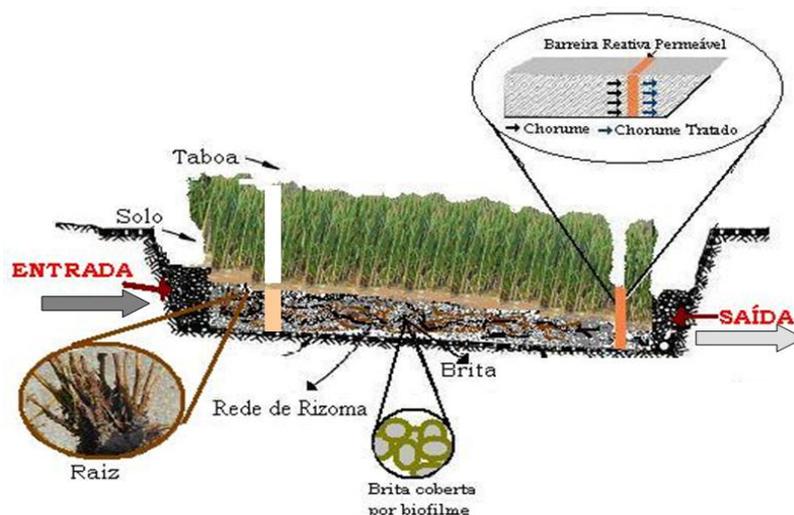


FIGURA 4. Desenho esquemático do sistema bioquímico do Aterro da Muribeca (BELTRÃO, 2006).

No Brasil, ainda são muito poucas as publicações de resultados de pesquisas sobre as eficiências de estações reais em tratamento de lixiviados. Muitas, das poucas existentes, das estações de tratamento implantadas em aterros sanitários no Brasil, não têm apresentado as eficiências de tratamento desejadas, nem tão pouco atingido os padrões de emissão estabelecidos pela legislação vigente (REICHERT, 2007).

Na Tabela 4 estão apresentados os tipos de tratamento de lixiviado utilizados nos maiores aterros de resíduos sólidos do Brasil (JUCÁ, 2003).

TABELA 4. Tratamento de lixiviado utilizados em alguns aterros de resíduos sólidos do Brasil.

Cidade	Tipo de Destinação Final	Tratamento do Lixiviado
Recife-PE	Aterro Controlado da Muribeca	Recirculação do lixiviado, lagoa anaeróbia, lagoas facultativas e sistema bioquímico
Caruaru-PE	Aterro Sanitário de Caruaru	Digestor anaeróbio e charco artificial
Manaus-AM	Aterro Sanitário de Manaus	Recirculação do lixiviado e biorremediação
Belém-PA	Aterro Sanitário de Belém	Recirculação do lixiviado e biorremediação
Rio de Janeiro-RJ	Aterro Controlado de Gramacho	Tanques de polimento e sistemas de nanofiltração
Fortaleza-CE	Aterro Sanitário de Caucaia	Lagoas anaeróbia e facultativas
Extrema-MG	Aterro Sanitário de Extrema	Lagoas anaeróbias em série, seguidas por facultativa e de maturação
Paracatu-MG	Aterro Sanitário de Paracatu	Uma lagoa anaeróbia seguida por uma facultativa
Belo Horizonte-MG	Aterro Remediado de Belo Horizonte	Recirculação do lixiviado. Excedente tratado na ETE do município
Biguaçu-SC	Aterro Sanitário de Formação	Poço anaeróbio, reator UASB, lagoas anaeróbia, facultativa e de maturação
Porto Alegre-RS	Aterro Sanitário Metropolitano Santa Tecla	Filtro anaeróbio, lagoa anaeróbia, lagoa aerada, 2 lagoas facultativas, filtro de areia.
Mauá-SP	Aterro Sanitário de Mauá	3 reatores e 2 lagoas com aeradores
São Paulo-SP	Aterro Sanitário de São João	Tratamento na SABESP (esgoto)
Salvador-BA	Aterro Sanitário Metropolitano	Tratamento no CETREL (resíduos industriais)
Palmas-TO	Aterro Sanitário	Lagoas de Estabilização: anaeróbia, facultativa e maturação.

Fonte: JUCÁ, 2003.

2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES POR BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL

Barreira Reativa Permeável (BRP) é uma técnica bastante utilizada na remediação de solos e águas subterrâneas (Figura 5). O desenvolvimento das barreiras reativas permeáveis (BRP's) é uma tentativa de fazer o melhor uso das tecnologias naturais, de forma a acelerar as reações entre o contaminante e o solo natural. Uma técnica de tratamento *in-situ* utilizada com sucesso em alguns projetos nos Estados Unidos e Europa (NOBRE & NOBRE, 2005).

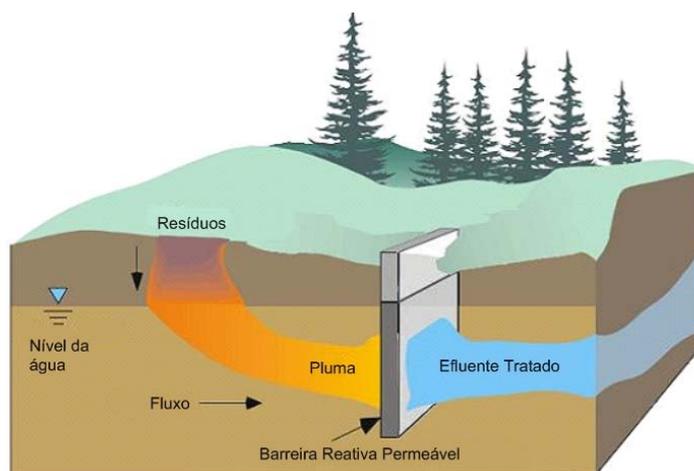


FIGURA 5. Barreira reativa permeável para o tratamento de uma pluma de contaminação (Adaptado EPA, 1998).

2.2.1 Características e aplicações

As BRP's são barreiras físicas contendo agentes químicos, orgânicos, carvão ativado ou outros tipos de materiais reativos. São construídas perpendicularmente às plumas de contaminação, de maneira que a água contaminada ou efluente sejam tratados à medida que passam através da zona com material reativo, no qual ocorre a redução e/ou remoção dos contaminantes por processos físicos, químicos ou biológicos (US EPA, 1998).

As barreiras podem ser implantadas em diversos tamanhos e formas e são projetadas com base em critérios tanto hidrogeológicos específicos do local, quanto dos contaminantes envolvidos. Podem ser barreiras contínuas ou barreiras afuniladas em portais (*funnil and gate*), com um ou mais portais. A finalidade principal de uma barreira reativa é que o líquido a ser tratado alcance uma concentração desejada do contaminante, ou que este seja transformado em um composto não nocivo, ou ainda que ele seja completamente eliminado (CETESB, 2001). Dependendo da vida útil da BRP e do contaminante em questão, as porções reativas da mesma estão sujeitas a substituições periódicas (NOBRE *et al.*, 2007).

As BRP's têm sido utilizadas para remediar halocarbonos, metais passíveis de redução, metais totais, compostos orgânicos e hidrocarbonetos de petróleo. O processo de projeto e implantação de uma BRP envolve a coleta de dados para caracterização do local, a elaboração de um modelo conceitual que será usado em testes de laboratório

para preparação de um projeto preliminar e um teste piloto. Com base no teste piloto, é elaborado o projeto executivo para que a barreira possa ser implantada no local. A eficiência do tratamento é verificada pela interpretação de dados analíticos obtidos em amostras oriundas de sistema de monitoramento a jusante, a montante e também internamente às paredes ou trincheiras (CETESB, 2001).

2.2.2 Processos de Interação

No transporte de contaminantes através do solo, além dos processos relacionados ao movimento do líquido no meio poroso, outros processos (físicos, químicos e biológicos) podem interferir no transporte do soluto através do meio geológico resultando em reações entre os contaminantes e os constituintes do meio.

Os principais mecanismos físicos que afetam o transporte de contaminantes são: advecção (ou percolação) e dispersão hidrodinâmica, que inclui a dispersão mecânica e a difusão molecular. Durante a evolução da frente de contaminação a advecção é ocasionada pelo fluxo hidráulico, ou seja, os contaminantes (solutos) se movem na direção das linhas de fluxo. A dispersão hidrodinâmica é feita de forma mecânica e por difusão molecular. A dispersão mecânica refere-se ao espalhamento longitudinal e transversal à direção do fluxo, com diluição gradual dos poluentes. A difusão molecular é o transporte causado por diferentes gradientes de concentração de espécies químicas do meio (FREEZE & CHERRY, 1979).

Quanto aos mecanismos químicos, diversos processos podem ocorrer dependendo do solo e da solução contaminada, em cada situação. Geralmente, estas reações causam retardamento do fenômeno de transportes de poluentes em solos. As reações de adsorção-dessorção e precipitação-dissolução podem causar transferência real de poluentes da fase líquida para a sólida e se destacam como as reações de maior importância na transferência de poluentes entre as fases líquidas e sólida do sistema. Os outros processos, óxido-redução, complexação e quelação, podem atuar afetando a disponibilidade dos poluentes para os processos de transferência ou alterando a forma do poluente, aumentando ou diminuindo seus efeitos de contaminação (LANGE *et al.*, 2002). Neste sentido, será feito uma breve discussão dos processos de adsorção-dessorção e precipitação-dissolução.

Adsorção-Desorção

A adsorção é o processo segundo o qual o soluto adere às superfícies das partículas do solo, devido a forças de atração decorrentes de cargas desequilibradas nas superfícies dessas partículas, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais (substituição isomorfa) ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares, especialmente nas extremidades. As reações de adsorção são geralmente, reações de superfície e não implicam necessariamente na formação de uma nova substância. Já a desorção é o mecanismo inverso de transferência, da superfície das partículas sólidas para a fase líquida de uma substância sorvida anteriormente (FREEZE & CHERRY, 1979; RITTER *et al.* 1995; YONG *et al.* 1992, COSTA, 2002).

Quando líquidos contaminantes percolam através dos materiais geológicos, parte dos íons e/ou moléculas podem ser adsorvidos pelas partículas minerais ou materiais orgânicos. Tal processo ocorre até uma condição de equilíbrio e adsorção e poderá modificar-se quando um ou mais atributos controladores (pH, pressão e temperatura) forem alterados (PALMA *et al.*, 2004). Sendo a relação entre a massa sorvida e a concentração de equilíbrio denominada de isoterma de sorção.

A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma das características intrínsecas das partículas sólidas constituintes dos solos (por exemplo, área superficial específica e seus poros) que são responsáveis por uma maior ou menor afinidade na adsorção com os contaminantes. A adsorção dos contaminantes das partículas sólidas no solo também é afetada diretamente pelos grupos funcionais de superfície, pois possuem cargas elétricas que são diretamente afetadas pelo pH da solução (PAULA, 1999). Para valores de pH maiores que oito, a capacidade de troca catiônica é consideravelmente maior, enquanto que, para valores abaixo de quatro, a troca aniônica pode ser insignificante.

A CTC de um colóide é definida pelo “excesso de íons contáveis na zona adjacente à superfície carregada ou camada que pode ser trocada por outros cátions”. Para manter a condição de neutralidade, a superfície carregada eletricamente de uma partícula é balanceada por uma igual quantidade de carga oposta, cujos íons formam uma camada adsorvida à superfície das partículas sólidas. Nos solos predomina a troca catiônica, mas a troca aniônica pode ocorrer, principalmente, na presença de óxidos hidratados de Fe, Al e Mn (PAULA, 1999). Na Tabela 5 apresentam-se alguns valores da CTC e da superfície específica de minerais que compõem alguns tipos de solo.

TABELA 5. CTC e Superfície específica dos principais argilominerais e frações de silte e argila.

Mineral ou partícula	Superfície específica (m ² /g)	CTC (meq/100g)
Caulinita	10 – 20	3 – 15
Ilita	70 – 120	10 – 40
Clorita	79 – 150	10 – 40
Vermiculita	300 – 500	100 – 150
Esmectita	700 – 800	60 – 150
Silte	< 1	Muito pequena
Areia Fina	< 0,1	Muito pequena
Areia Grossa	< 0,01	Muito pequena

Fonte: COSTA, 2002.

Precipitação-dissolução

Considera-se precipitação quando há transferência de soluto da fase aquosa para a superfície da fase sólida, resultando em uma nova substância, com uma nova fase sólida cristalina. (BORGES, 1996). Quando determinada substância passa a apresentar concentração superior ao seu grau de solubilidade, ocorre o fenômeno da precipitação, que consiste no desprendimento da substância inicialmente dissolvida em solução. No caso da concentração da substância em questão diminuir e voltar a apresentar valores menores do que o seu grau de solubilidade, pode ocorrer a dissolução da substância precipitada. A dissolução é, portanto, o processo inverso da precipitação. A precipitação depende eminentemente da concentração do poluente e de outras substâncias na solução e é influenciada pela temperatura e pelo pH (YONG *et al.*, 1992; LAGREGA, 1994).

2.2.3 Equação unidimensional de transporte de poluentes em meios porosos

Os processos que envolvem o transporte de contaminantes em meios porosos podem ser representados através de equações diferenciais desenvolvidas com base na conservação de massa do soluto na solução percolante. A análise da variação da concentração do soluto é feita considerando-se o fluxo do soluto através de um volume elementar de solo. O fluxo do soluto para dentro e para fora do volume elementar é regido pelos fenômenos da advecção e da dispersão hidrodinâmica, descritos no item anterior. A perda ou ganho de massa do soluto pelo elemento pode ocorrer como resultado das interações entre o solo e o soluto (reações químicas ou bioquímicas), ou ainda devido ao decaimento radioativo ou biológico (FREEZE & CHERRY, 1979).

A expressão que descreve o transporte unidimensional de contaminantes em meio poroso é dada pela Equação 1:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\rho}{n} \frac{\partial q}{\partial t} + \lambda C \quad (1)$$

Dispersão advecção sorção decaimento

Onde:

C = concentração do contaminante;

t = Tempo;

z = profundidade z;

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica, igual a soma da dispersão mecânica (D_m) com a difusão molecular (D_e);

v_a = velocidade de advecção;

ρ = densidade seca do meio poroso;

n = porosidade.

O termo $\partial q/\partial t$ é representado por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2)$$

Onde $\partial q/\partial C$ é a relação entre a quantidade de espécie química (soluto) adsorvida pela partícula sólida (q) e a concentração da mesma espécie química no líquido total em equilíbrio (C) e é expressa em termos da isoterma de sorção obtidas através do ensaio de equilíbrio em lote (*Batch test*), que será discutido no item 2.2.5.

2.2.4 Materiais Reativos

Uma série de materiais ou componentes reativos vêm sendo analisados nos últimos anos, com o objetivo de avaliar seus potenciais de remediação/degradação para diferentes tipos de compostos inorgânicos, tais como metais pesados, e orgânicos, derivados de solventes industriais e derivados de petróleo (NOBRE *et al.*, 2007). Além disso, a aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados e nitrogênio

amoniacoal vêm sendo bastante utilizada, devido seu baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de regeneração destes materiais (BOSCO *et al.*, 2004).

Os seguintes requerimentos básicos para o material de composição de barreiras reativas permeáveis devem ser satisfeitos (BLOWES *et al.*, 1995; GAVASKAR *et al.*, 1998; *apud* GUSMÃO, 2002):

- O material deve ser suficientemente reativo para promover as reações químicas necessárias durante o tempo de residência do contaminante na barreira. Do contrário apenas uma remoção parcial do contaminante será conseguida;
- O material reativo na zona de tratamento deve ser suficientemente abundante e ter reatividade e permeabilidade garantida ao longo de todo o período de dissolução do contaminante através das fontes secundárias. No caso da vida útil do material reativo ser menor que este tempo, a barreira deve ser projetada de tal maneira que permita a troca de material reativo;
- A seleção do tamanho das partículas do meio reativo deve ser feita levando-se em consideração não apenas a sua reatividade, mas também a sua permeabilidade. Em geral, a reatividade é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, enquanto que o oposto ocorre com a permeabilidade;
- O próprio material reativo não pode lançar contaminantes adicionais;
- O material reativo deve ser disponível em larga escala por um preço viável.

Na Figura 6 está apresentado um levantamento dos materiais reativos mais empregados na composição das barreiras reativas permeáveis, principalmente na aplicação em remediação de solos e águas contaminadas.



FIGURA 6. Levantamento dos materiais reativos utilizados em BRP's (adaptado NOBRE & NOBRE, 2005).

2.2.5 Testes de Laboratórios

A maioria das instalações, se não todas, de BRP's foram concebidas e executadas com base nos resultados dos estudos laboratoriais de equilíbrio em lote e de coluna, utilizando os materiais reativos para avaliar a cinética de remoção dos contaminantes. Estes dados são utilizados em associação com as informações específicas, como: tipo de contaminante e concentração, fluxo de massa total do contaminante exigindo tratamento, entre outras (EPA, 1998).

Assim como todas as obras civis, a execução de uma BRP deve contemplar metodologias para garantir a qualidade (*Quality Assurance - QA*) durante sua implementação, bem como o controle de qualidade (*Quality Control - QC*) depois de construída. As atividades devem abranger desde o acompanhamento dos procedimentos de execução e suas corretas dimensões, até a garantia de qualidade dos materiais utilizados e suas misturas. Estas metodologias (QA/QC) visam assegurar o atendimento as especificações do projeto, além do adequado funcionamento da BRP, face aos seus elevados custos (NOBRE *et al.*, 2007).

Nobre *et al.* (2007) sugerem um fluxograma, mostrado na Figura 7, com as principais etapas para implantação de barreiras reativas permeáveis.

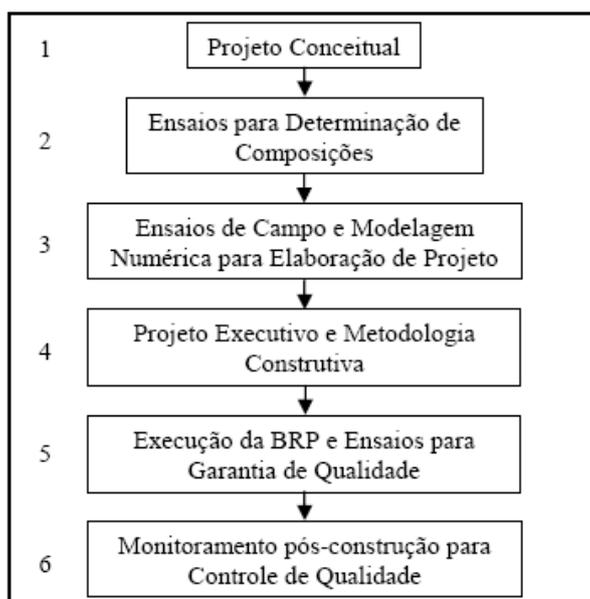


FIGURA 7. Fluxograma das etapas para implantação de BRP (NOBRE *et al.*, 2007).

A presente pesquisa aborda os ensaios de laboratório para se verificar a eficiência da zeólita na remoção de contaminantes presentes no lixiviado de aterros sanitários, que de acordo com este fluxograma está incluso na etapa 2. Nesta etapa, deve-se determinar quais os materiais e/ou misturas de materiais mais adequados de acordo com as características do local e do contaminante, além dos ensaios de laboratório para avaliar os parâmetros de fluxo e de transporte dos materiais/misturas pré-definidos.

a) Ensaio de Equilíbrio em lote

Os estudos de equilíbrio em lote são mais indicados para analisar e escolher os materiais para compor a barreira reativa permeável. Com base nos resultados obtidos com vários materiais é possível escolher o(s) mais adequado(s) para posterior análise e/ou aplicação em campo. Os ensaios de equilíbrio em lote são geralmente mais rápido, mais barato e mais simples do que os testes de coluna e permitem uma rápida comparação dos vários parâmetros sobre os resultados experimentais (POWELL *et al.*, 1995 *apud* US EPA, 1998).

Os ensaios devem ser realizados durante um intervalo de tempo suficiente para que haja máxima sorção, mas não tão extensos a ponto de permitir a ocorrência de reações não consideradas de sorção (PALMA *et al.*, 2004).

O ensaio de equilíbrio em lote segue a norma técnica da EPA/530/SW-87/006-F, visto que este ainda não está normatizado pela ABNT. O método consiste em colocar em contato a superfície das partículas adsorventes com a solução do contaminante com diferentes concentrações em frascos distintos. A suspensão é agitada durante determinado tempo e em seguida a solução é separada do adsorvente e analisada quimicamente. A análise química do sobrenadante revela quanto do soluto foi adsorvido pelo adsorvente através da diferença entre a concentração inicial, antes do contato com o adsorvente, e a concentração medida após o período de agitação.

O modelo físico assumido nestas condições é de um sistema de partículas completamente disperso onde todas as superfícies estão expostas para interação com os contaminantes, representando assim uma situação limite superior, onde serão fornecidos valores máximos de capacidade de sorção do material reativo, com base no tempo de equilíbrio (ALVES, 2006).

A quantidade de soluto adsorvida é dada pela Equação 3:

$$q = \frac{[(C_0 - C_e)V]}{M} \quad (\text{M.M}^{-1}) \quad (3)$$

Onde:

q = Taxa de sorção (massa de soluto adsorvida/massa unitária de solo seco);

Co = Concentração inicial do soluto, antes do contato com o adsorvente;

Ce = Concentração de equilíbrio do soluto após a exposição ao solo;

M = Massa do solo seco;

V = Volume da solução.

Os valores de taxa de sorção (q) calculada para cada frasco *versus* a concentração de equilíbrio após a agitação (Ce) são plotados em um gráfico gerando as isotermas de sorção, a partir das quais os parâmetros de sorção podem ser ajustados de acordo com alguns modelos descritos a seguir.

b) Isotermas de Sorção

Sorção é um termo geral da relação entre fases sólidas e líquidas (concomitantes) e refere-se à transferência de material do líquido para a interfase das

fases sólidas. Este termo é geralmente utilizado quando torna-se difícil distinguir entre os mecanismos de adsorção (física e química) e precipitação (PALMA *et al.*, 2004).

O emprego de isotermas para avaliar a capacidade adsortiva de solos vem sendo realizado desde longa data. Alguns exemplos da aplicação e vantagens das isotermas de sorção são: explicar a adsorção de ânions e cátions, quantificar as características de sorção dos solos e permitir o melhor conhecimento da natureza dos processos de adsorção. Alguns modelos têm sido utilizado para descrever as isotermas de sorção, dentre os mais citados na literatura encontram-se o linear, o de Freundlich (exponencial) e o de Langmuir (ALCÂNTARA & CAMARGO, 2001).

A isoterma sorção pode ser considerada linear quando existe uma relação direta e linear entre a quantidade de soluto adsorvida pelo solo (q) e a concentração de equilíbrio (C_e). O resultado da isoterma linear é descrito pela Equação 4, onde K_d é o coeficiente de distribuição ($L^3.M^{-1}$) (PAULA, 1999).

$$q = K_d C_e \quad (M.M^{-1}) \quad (4)$$

Os modelos não lineares comumente utilizados para representar a relação entre a taxa de adsorção e a concentração de equilíbrio são os modelos de Freundlich e Langmuir.

A isoterma de Freundlich é definida pela Equação 5, onde K_p (coeficiente de partição) é proporcional à capacidade de sorção e N é a declividade da curva que reflete a intensidade de sorção com o aumento da concentração. Estes são coeficientes que dependem dos constituintes, natureza do solo e mecanismos de interação com o contaminante.

$$q = K_d C_e^N \quad (M.M^{-1}) \quad (5)$$

As isotermas de Freundlich e o modelo linear não apresentam um limite de taxa de sorção do soluto, não podendo, portanto, ser extrapoladas para faixas de concentração superiores aos dados experimentais. Já a isoterma de Langmuir, definida pela Equação 6, apresenta um limite máximo na capacidade de sorção do solo com o aumento da concentração do soluto (ALVES, 2006).

$$q = \frac{[\alpha \beta C_e]}{[1 + \alpha C_e]} \quad (\text{M.M}^{-1}) \quad (6)$$

Onde α é uma constante de sorção (L^3M^{-1}) e β é a taxa de sorção máxima da espécie química de interesse (M.M^{-1}).

O fator de retardamento é usado para definir a capacidade de retenção do contaminante pelo solo. Este fator é uma característica do solo em relação a determinada substância e depende da atividade do mesmo, da concentração inicial da substância na solução contaminada, do pH da solução, da temperatura e da velocidade de percolação, entre outros fatores (LANGE *et al.*, 2002).

O fator de retardamento, R, pode ser obtido indiretamente a partir dos parâmetros determinados nos ensaios de equilíbrio em lote. Em solos saturados na condição de equilíbrio, o fator de retardamento é definido por:

$$R = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \quad \text{para isoterma linear;} \quad (7)$$

$$R = 1 + \frac{\rho}{n} K_p N C_e^{(N-1)} \quad \text{para isoterma de Freundlich;} \quad (8)$$

$$R = 1 + \frac{\rho}{n} \frac{(\alpha \beta)}{(1 + \alpha C_e)^2} \quad \text{para isoterma de Langmuir.} \quad (9)$$

Na Figura 8 estão apresentados os modelos das isotermas (Linear, Freundlich e Langmuir), bem como a linearização dos modelos de Freundlich e Langmuir para obtenção dos parâmetros de sorção.

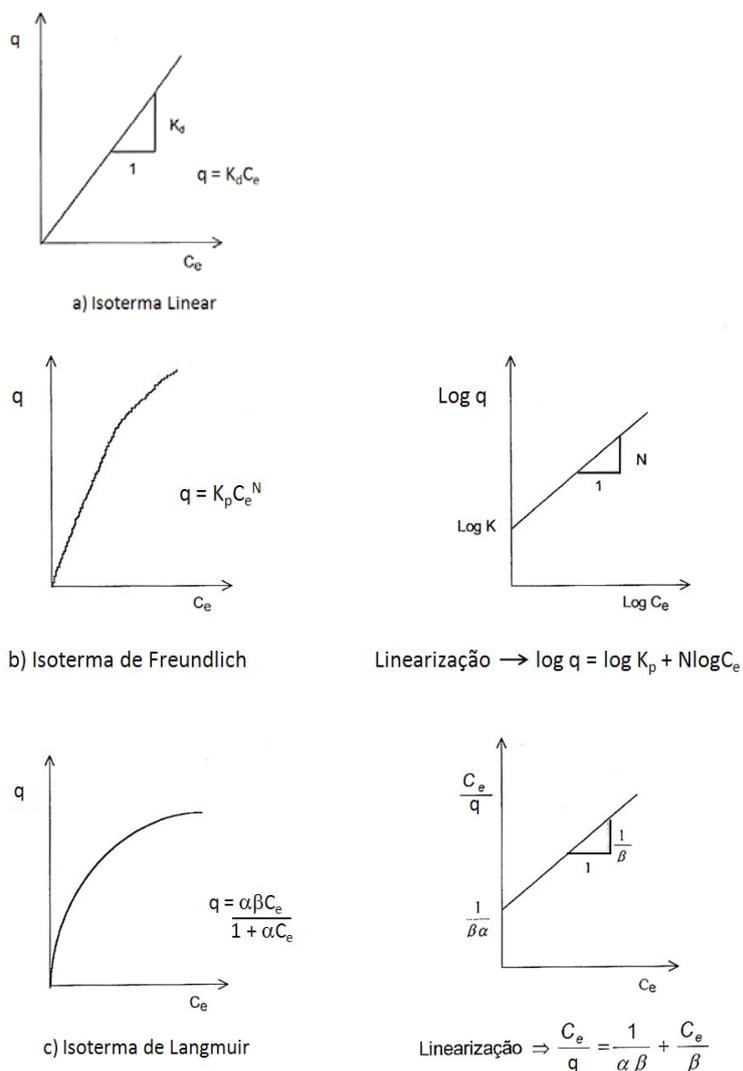


FIGURA 8. Modelos de isotermas: A) Linear; B) Freundlich; C) Langmuir (PAULA, 1999).

Algumas formas mais comuns das isotermas de sorção estão apresentadas na Figura 9. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (BARROS, 1996).

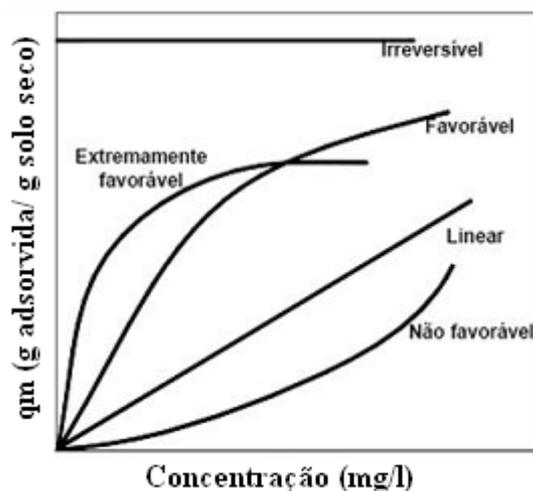


FIGURA 9. Isothermas de sorção (adaptado BARROS, 1996).

c) Ensaio de Coluna

Os testes em coluna são úteis para determinar as taxas de remoção de contaminantes em condições que mais se aproximam ao funcionamento previsto em campo. Estas taxas são a base para a adoção dos parâmetros utilizados para determinar o tempo de residência exigido para os contaminantes no material reativo. Com o tempo de residência e a vazão, a espessura da zona de tratamento pode ser determinada (EPA, 1998).

O procedimento do ensaio de coluna consiste em estabelecer, no início do ensaio, um fluxo em regime permanente de água deionizada pela amostra, para assim obter a saturação e a permeabilidade à água da mesma. Em seguida, troca-se a água pela solução contaminante com concentração de soluto conhecida (C_0). A concentração efluente é determinada ao longo do tempo. Quando a concentração do efluente for igual à concentração do influente, atingiu-se o equilíbrio do fluido dentro da amostra. Os resultados são plotados na forma de curva de “breakthrough” ou curva de concentração relativa (C/C_0) versus tempo ou número de volumes de vazios (U) (Figura 10). O número de volumes de vazios para um solo saturado é o volume cumulativo de solução que percolou durante o ensaio dividido pelo volume de vazios da amostra de solo (PALMA, 1999).

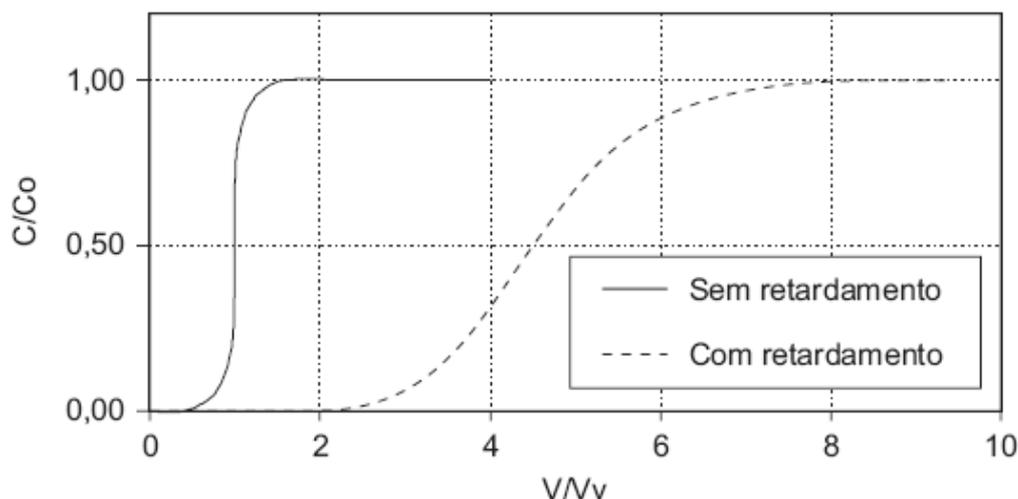


FIGURA 10. Curva de concentração relativa ou “breakthrough” (LANGE *et al.*, 2003).

A forma da curva irá depender dos processos de transporte que estão ocorrendo durante o fluxo do percolante. No caso de um transporte meramente advectivo, onde os solutos são transportados juntamente com o movimento do fluido sem nenhuma reação com o solo e para um volume percolado igual ao volume de poros (V/V_0), a curva assumiria a forma de uma reta vertical passando pelo ponto de $V/V_0 = 1,0$. No caso de haver dispersão variações podem ser esperadas.

Quando ocorre a difusão, mais comum em solos com baixa permeabilidade, é possível que algum nível de concentração seja detectado na base da amostra antes do volume percolado se igualar ao volume dos poros. Por outro lado, devido o processo de dispersão e sorção, onde ocorre o espalhamento do soluto no meio poroso, a concentração do poluente é reduzida, sendo apenas detectada na base da amostra uma pequena concentração do contaminante. Com o decorrer da percolação, a reatividade do solo vai sendo reduzida e a concentração do percolado tende, então, a se igualar à concentração de alimentação (COSTA, 2006). Estes últimos processos (dispersão e sorção) são relevantes nesta pesquisa devido a zeólita ser um material reativo e ter como objetivo ser empregado em uma barreira reativa permeável.

A solução analítica do ensaio de coluna, considerando comportamento linear, leva à conclusão que o fator de retardamento R é igual ao volume de poros para a concentração relativa de $C/C_0 = 0,5$. Isso significa que na Figura 10, a curva da esquerda corresponde a um soluto não reativo ($R=1$) e a da direita a um soluto reativo. Além disso, a partir da modelagem da curva de concentração relativa é possível calcular o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, empregando para isto soluções analíticas

conhecidas. Este coeficiente está relacionado com o aspecto macroscópico dos movimentos das moléculas e íons dissolvidos e com vários processos físicos e químicos que ocorrem dentro dos poros (LANGE *et al.*, 2002). Esta curva também indica quantos volumes de vazios tem que percolar através da amostra de solo para que o mesmo esteja completamente saturado pelo líquido contaminado. Esse dado é muito importante principalmente para estimar quando a barreira reativa deve ser substituída e para determinação da permeabilidade ao contaminante, que pode ser diferente da permeabilidade à água.

2.2.6 Aplicações das barreiras reativas

Como a técnica de barreira reativa permeável é muito recente, a utilização de barreiras em projetos de grande escala praticamente só começou a partir de 1995, principalmente para remediação de solos e águas subterrâneas (GUSMÃO, 2002). Neste sentido, o tratamento de lixiviado de aterros sanitários através de barreiras reativas vem sendo ainda estudado, sendo descritos a seguir algumas destas pesquisas.

Alves *et al.* (2006) desenvolveram um estudo sobre o comportamento de uma barreira reativa permeável composta por argila, tendo como mineral predominante a caulinita, para o tratamento terciário do lixiviado do Aterro da Muribeca-PE. Adicionalmente à argila, foi utilizado como alternativa carvão ativado para melhorar a permeabilidade e capacidade de adsorção dos metais manganês, cromo e ferro. Os resultados dos ensaios de *batch test* e de coluna mostraram que o uso solo/carvão ativado contribuiu positivamente para o aumento da sorção dos metais estudados.

Costa (2006) em sua pesquisa avaliou a adsorção de metais pesados às partículas sólidas de um solo residual de arenito e misturas desse solo com carvão ativado, nas proporções de 1%, 5% e 10% em volume, base seca. Assim, foram propostos dois tipos de ensaios: ensaio de coluna e ensaio de equilíbrio em lote para analisar a aplicabilidade da técnica de barreira reativa permeável (BRP) no tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). Nos ensaios de coluna observou-se que os sólidos presentes no lixiviado causam a colmatação da camada inicial dos corpos de prova, reduzindo a velocidade de fluxo e conseqüentemente, o coeficiente de permeabilidade. Os ensaios de equilíbrio mostraram que a mistura de solo

residual de arenito com 10% de carvão ativado é a mais indicada para a adsorção dos metais estudados.

2.3 ZEÓLITA

Com a descoberta da stilbita, em 1756, as zeólitas (do grego *zeo*, ferver + *lithos*, pedra) foram reconhecidas pela primeira vez pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted. Em 1845, Way descobriu que determinados solos tinham a propriedade de reter sais de amônia e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular. Nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um grande impulso (AFONSO *et al.*, 2004).

As zeólitas minerais ocorrem na natureza em fendas e cavidades de basaltos ou em rochas sedimentares. Elas comumente se apresentam como pequenos cristais brancos ou incolores. No entanto, alguns tipos de zeólita podem ter coloração devido a presença de impurezas como, por exemplo, óxido de ferro. Suas composições e purezas variam muito de acordo com o depósito de origem. Devido as suas características como, alta CTC, grande superfície específica, entre outras, as zeólitas estão sendo comercializadas para diversos tipos de aplicação tais como: purificação de gás natural e troca iônica (remoção de resíduos radioativos, remoção de amônia e metais pesados de efluentes) (SOUSA-AGUIAR *et al.*, 1998).

Zeólitas naturais são os mais importantes trocadores de cátions inorgânicos. Assim, diferentes espécies desses minerais estão sendo identificadas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas são amplamente utilizadas. Dentre essas incluem as seguintes espécies: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita (LUZ, 1995).

A clinoptilolita é a zeólita natural mais abundante e ocorrem em grande depósitos sedimentares minerais. Sua estrutura é bidimensional e possui uma razão Si/Al próxima a 5 além de uma CTC (capacidade de troca catiônica) da ordem de 230 meq/100g. No entanto, estes valores podem variar bastante já que, por ser natural, pode

apresentar impurezas (BARROS, 1996). Os cátions presentes na clinoptilolita são o cálcio, sódio e potássio e a ordem de seletividade destes cátions, de acordo com Ames (1960) *apud* Sarioglu (2005) é: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Li^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ba^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Cu^{+2} > Cr^{+3} > Al^{+3} > Fe^{+3} > Co^{+3}$. Assim, pode-se observar que um dos cátions que possuem alta seletividade é o íon amônio.

2.3.1 Estrutura e Propriedades

Quimicamente, zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O (Figura 11). São compostas de uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos, originando assim uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4 são compensados por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. As mesmas apresentam ainda, propriedades de troca catiônica, adsorção/desorção e elevada seletividade pelo íon NH_4^+ (FALCÃO & PAIVA, 2005).

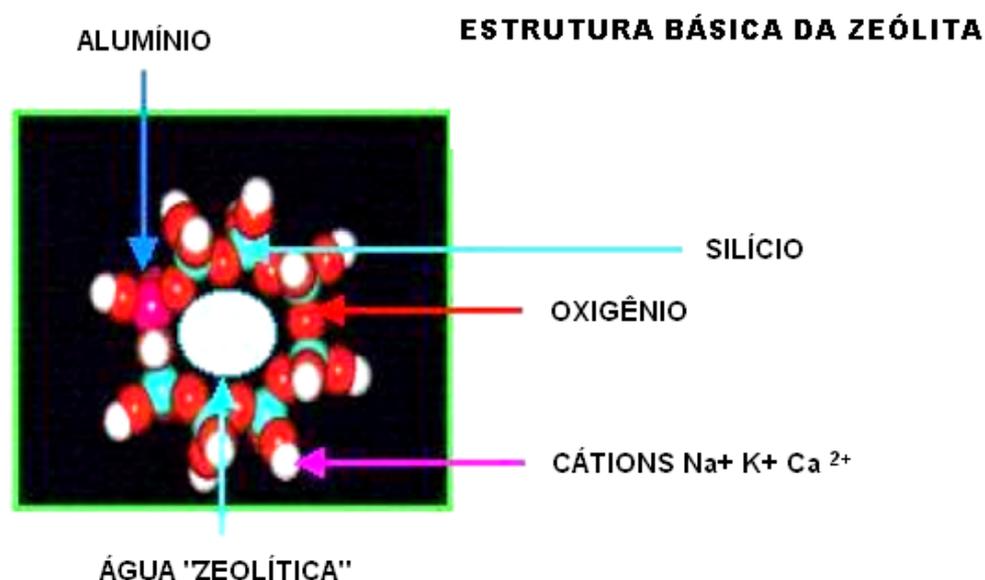
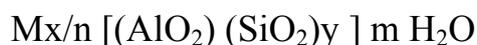


FIGURA 11. Estrutura básica da zeólita (FALCÃO & PAIVA, 2005).

A composição geral da zeólita pode ser representada mediante a fórmula química abaixo (LUZ, 1995).



Onde:

M = cátion de valência n;

m = número de moléculas de água;

x + y = número de tetraedros por célula unitária.

A Figura 12 ilustra a estrutura básica das zeólitas. Nos dois primeiros casos (Figuras 12A e 12B), tanto o átomo de Si quanto o de Al se encontram no centro do tetraedro. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga (Figuras 12B e 12C). A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Esta estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita para a outra (GIANNETO, 1989).

A seguir estão descritas as principais propriedades e características das zeólitas, que estão relacionadas com a estrutura e a composição química (MILLER, 2005).

- Alto grau de hidratação, facilmente desidratados;
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratados;
- Alta estabilidade da estrutura cristalina quando desidratados;
- Propriedades de troca catiônica;
- Canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados;
- Capacidade de adsorção de gases e vapores;
- Propriedades catalíticas com formas de H⁺ trocáveis.

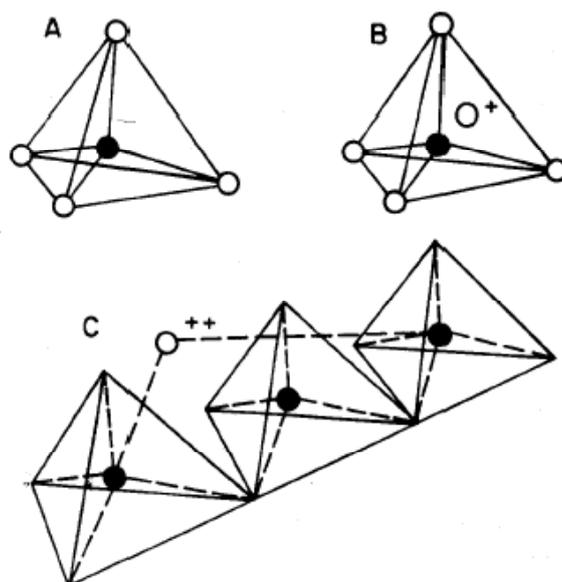


FIGURA 12. Unidades estruturais básicas das zeólitas. A) Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si (LUZ, 1995).

O uso de zeólita, como por exemplo da clinoptilolita, poderia ser uma alternativa para a conformidade com os padrões de lançamento de nitrogênio amoniacal ou alternativamente nitrogênio inorgânico total. Esta poderia ser usada para um melhoramento dos sistemas existentes ou como um novo tipo de tratamento (SARIOGLU, 2005).

Muitos são os países que exploram ou comercializam zeólitas, como Itália, Japão, China, Rússia, USA, Argentina, México, Cuba, Espanha e outros (LINS, 2003b). No Brasil, até o momento, não se tem notícia de depósitos naturais de zeólitas em exploração comercial, existindo apenas, vários estudos sobre ocorrências que não apresentaram possibilidades de aproveitamento econômico. Na década de 90, foram descobertos ocorrências de zeólitas na Bacia do Parnaíba-Piauí. Além dos basaltos e diabásios da bacia do Paraná que são muitas vezes portadores de vários tipos de zeólita (analcima, chabazita, thomsonita, clinoptilolita, natrolita, scolecita, mesolita, laumontita, stilbita, stellerita e heulandita). As primeiras ocorrências de zeólita no Nordeste foram do tipo chabazita, heulandita, stilbita e mordenita na Mina Barra Verde, Currais Novos-RN. Em amostras coletadas nas fraturas do diabásio da Pedreira Brasil, município de Campinas-SP, foram identificadas, através de difração de Raios-X, as

zeólitas laumonita e lenhordita (LUZ, 1995). A descoberta destas zeólitas tem motivado os pesquisadores brasileiros no sentido de desenvolver processos que viabilizem seu uso industrial (DUARTE *et al.*, 2002).

2.3.2 Aplicações

Encontra-se hoje, um vasto leque de utilizações para a zeólita, que vão desde a troca iônica para catálise a separação de gás. Nas últimas décadas, zeólitas sintéticas têm sido amplamente desenvolvidas, mas mesmo assim os depósitos naturais também são muito utilizados (MILLER, 2005). Alguns exemplos de aplicações das zeólitas é a sua utilização como adsorventes, trocadores iônicos, catalisadores ou suportes de catalisadores (GIANNETO, 1989).

Esta grande variedade de aplicações tecnológicas tem sido responsável pelo crescente interesse nas zeólitas em diversos setores, destacando-se a indústria de petróleo, agricultura, tratamento de solos contaminados, purificação de águas e de rejeitos da indústria mineiro-metalúrgica (LINS, 2003b).

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo aluminossilicatos, os quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade. As vantagens do uso de zeólitas como trocadores iônicos seriam boa relação custo-benefício, se a zeólita for natural ou sintetizada a partir de resíduos ou matéria-prima natural; a zeólita pode ser regenerada com NaCl; o metal pode ser recuperado; a estrutura zeolítica confere seletividade por tamanho, forma e carga; possui estabilidade térmica e resistência à radiação (PERGHER *et al.*, 2005).

Na literatura, alguns estudos apresentam resultados significativos quanto à remoção de nitrogênio amoniacal utilizando zeólitas naturais, especificados na Tabela 6.

TABELA 6. Aplicações ambientais das zeólitas naturais.

Finalidade da aplicação da zeólita no tratamento de efluentes	Referências
Remoção de nitrogênio amoniacal	D. Karadag <i>et al.</i> (2008); Saltali <i>et al.</i> (2006); Englert & Rubio (2004); Sarioglu (2005); Qi Du <i>et al.</i> (2004); Wang <i>et al.</i> (2006); Rozic <i>et al.</i> (1998); Demir <i>et al.</i> (2002); Baykal (1998); Langella <i>et al.</i> (2000);
Remoção de metais pesados	Bosso & Enzweier (2002); Cincotti <i>et al.</i> (2001); Inglezakis <i>et al.</i> (2001); Mondale <i>et al.</i> (1995); Panayotova (2001).
Remoção de compostos orgânicos	Garcia <i>et al.</i> (1993); Li <i>et al.</i> (2000)
Remoção de elementos radioativos	Abusafa & Yuce (2002); Dyer & Zubair (1998)

Fonte: Adaptado ENGLERT & RUBIO, 2005.

Como o objetivo principal desta pesquisa é a remoção do nitrogênio amoniacal, na forma de NH_4^+ e esta constitui umas das mais utilizadas aplicações da zeólita, além do que, o nitrogênio amoniacal apresenta-se com concentrações elevadas em lixiviados de aterros de resíduos sólidos, a seguir serão descritas as principais características deste contaminante.

2.3.3 Nitrogênio Amoniacal

O nitrogênio é um nutriente essencial para todas as formas de vida como um elemento básico para a síntese das proteínas, vitaminas e enzimas dos microrganismos, plantas e animais. No entanto, em elevadas concentrações pode ser tóxico. Uma das conseqüências do excesso de nitrogênio no meio ambiente é a eutrofização de estuários e de mares costeiros, que corresponde ao crescimento exagerado de algas (ROZIC, *et al.*, 2000). Os principais efeitos indesejáveis da eutrofização são: problemas estéticos e recreacionais, maus odores, mortalidade de peixes, condições anaeróbias no corpo d'água, elevação nos custos do tratamento, toxicidade de certas algas, entre outros (VON SPERLING, 1996a).

Devido aos diversos estados de oxidação que o nitrogênio pode assumir sua química torna-se complexa. As formas que o nitrogênio manifesta-se no ambiente estão descritos na Tabela 7.

TABELA 7. Vários termos usados para definir as diversas espécies do nitrogênio.

Formas do Nitrogênio	Definição
Nitrogênio Molecular (gás)	N ₂
Amônia Gás	NH ₃
Íon Amônio	NH ₄ ⁺
Nitrogênio Amoniacal Total	NH ₃ + NH ₄ ⁺
Nitrito	NO ₂ ⁻
Nitrato	NO ₃ ⁻
Nitrogênio Inorgânico Total	NH ₃ + NH ₄ ⁺ + NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻
Nitrogênio Total Kjeldahl	N orgânico + NH ₃ + NH ₄ ⁺
Nitrogênio Orgânico	N orgânico
Nitrogênio Total	N orgânico + NH ₃ + NH ₄ ⁺ + NO ₂ ⁻ + NO ₃

Fonte: METCALF & EDDY, 2003.

A importância do conhecimento da presença e quantificação do nitrogênio nas suas diversas formas na água refere-se ao consumo de oxigênio dissolvido (OD) necessário durante o processo de nitrificação, isto é, a conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito e este a nitrato e, principalmente, a proliferação de algas que tem no nitrogênio um elemento vital para seu crescimento (GEOCITIES, 2007).

As mais comuns e mais importantes formas do nitrogênio em efluentes e seus correspondentes estados de oxidação no ambiente líquido/solo são: amônia, amônio, gás nitrogênio, nitrito e nitrato. Nitrogênio amoniacal está presente em soluções aquosas como íon amônio (NH₄⁺) ou amônia (NH₃), dependendo do pH da solução e de acordo com a Equação (10) de equilíbrio (METCALF & EDDY, 2003):



Devido a distribuição da espécie de amônia em função do pH, a percentagem de amônia pode ser determinada utilizando a seguinte relação:

$$NH_3 = \frac{100}{1 + [H^+]/Ka} \quad (11)$$

Onde Ka = constante de ionização ácida (dissociação) = 10^{-9,25} ou 5.62x10⁻¹⁰.

A partir da equação acima, a distribuição do nitrogênio amoniacal é função do pH e é apresentada na Figura 13. Verifica-se que a elevação dos valores de pH favorece

a presença de amônia. Com pH em torno da neutralidade, praticamente encontram-se os íons amônio (NH_4^+). No pH próximo de 9,5, aproximadamente, 50% do nitrogênio amoniacal está na forma de NH_3 e 50% na forma de NH_4^+ . Em pH superior a 11, praticamente todo o nitrogênio amoniacal está na forma de NH_3 (VON SPERLING, 1996b).

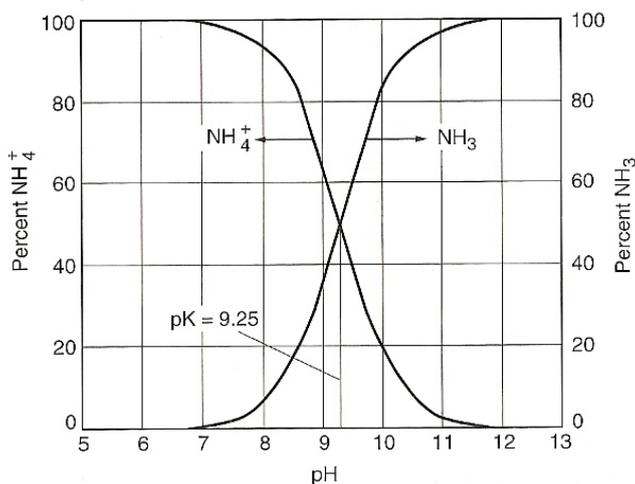


FIGURA 13. Distribuição da amônia (NH_3) e do íon amônio (NH_4^+) em função do pH (METCALF & EDDY, 2003).

Diversas tecnologias para a remoção do nitrogênio amoniacal do lixiviado de aterros de resíduos sólidos estão sendo testadas, tais como: processos biológicos, *air stripping*, adsorção por carbono ativado e troca iônica. Entre eles, a troca iônica destaca-se como promissor, devido a sua vantagem econômica e fácil operação. Com base nisto, a zeólita do tipo clinoptilolita está se tornando competitiva em comparação a outros adsorventes para a remoção dos íons amônio (D. KARADAG *et al.*, 2008/ JORGENSEN & WEATHERLEY, 2003).

De acordo com a Resolução nº 357/05 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - a concentração máxima de nitrogênio amoniacal para lançamento de efluentes em corpos receptores é de 20 mg/L. Segundo Bidone (2007), esta iniciativa certamente teve o objetivo de inibir a emissão final de efluentes cujas concentrações em termos de nitrogênio possam determinar: eutrofização do corpo receptor (ou manancial), consumo de grande quantidade de oxigênio dissolvido no meio líquido, morte de peixes decorrente de intoxicação por amônia livre e geração de nitratos. No entanto a Resolução nº 357, que é a referência maior para todos os órgãos ambientais de saneamento no Brasil, peca na medida em que estabelece que “todo” efluente tratado,

independentemente de sua origem, deve atender ao referido padrão de lançamento. Não é razoável que em países em desenvolvimento, classificação na qual enquadrasse o Brasil, o tratamento de lixiviado de aterro sanitário tenha como objetivo atingir concentrações de N-amoniaco inferiores a 20 mg/L. A constituição “natural” de lixiviados brutos já confere ao líquido características que fazem de seu tratamento um verdadeiro desafio. Ainda segundo o mesmo autor, a questão do N-amoniaco, merece abordagem especial, pois esses valores são definitivamente elevadíssimos para o contexto brasileiro, levando-se em conta a falta de conhecimento sobre o tema, as dificuldades de aplicabilidade da maioria dos processos de tratamento e as faixas estreitas de eficiência que eles viabilizam.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as etapas realizadas em laboratório para avaliar a eficiência da zeólita, utilizada como material de enchimento da barreira reativa permeável, na remoção do nitrogênio amoniacal e outros contaminantes presentes no lixiviado do Aterro da Muribeca. Esta investigação foi composta de três etapas. Na primeira foi realizada a caracterização do material, no caso zeólita natural e a caracterização completa do lixiviado utilizado na pesquisa. Na segunda etapa foram realizados, em laboratório, estudos cinéticos com a zeólita e ensaios de equilíbrio em lote para a construção das isotermas de sorção. Por fim, foi avaliada a eficiência do sistema de barreira reativa permeável para o tratamento do lixiviado através dos ensaios em coluna, onde foram simuladas as condições de campo e uma possível regeneração da zeólita. Além disso, com os dados experimentais obtidos no ensaio de coluna foi realizada uma análise numérica com o programa Mathcad para obter os parâmetros de transporte.

3.1 CARACTERÍSTICAS DO ATERRO DA MURIBECA

O lixiviado utilizado nos experimentos foi proveniente da Estação de Tratamento de Lixiviado do Aterro da Muribeca. Este aterro está localizado a 16 km da Cidade do Recife, no Município de Jaboatão dos Guararapes, o qual corresponde ao maior aterro em operação na Região Metropolitana do Recife, com uma área de 64 ha (Figura 14).

Esta área do aterro é utilizada para disposição final dos resíduos desde 1985, quando funcionava como vazadouro a céu aberto (lixão). Em 1994, a Prefeitura do Recife iniciou um programa de recuperação ambiental da área, com o intuito de aumentar o tempo de vida útil do aterro, minimizar os danos ambientais causados pela disposição inadequada dos resíduos e transformar o lixão em aterro controlado. Atualmente, está prevista a desativação desta área seguida da implantação do novo empreendimento, denominado “Aterro Sanitário da Muribeca”.

O Aterro da Muribeca recebe, em média, diariamente, 2.600 toneladas de sólidos regulares (resíduos domésticos), sólidos volumosos (entulhos e raspagens) e resíduos de poda. Estudo realizado por Mariano *et al.*, (2007), da composição dos resíduos do Aterro da Muribeca destinado a célula experimental de resíduos da CHESF (Companhia Hidro Elétrica de São Francisco), constataram que 46,3% dos resíduos recebidos é composto de material orgânico, 19,4% plástico, 12,2% de papel/papelão, 6% côco, 3,5% materiais têxteis, 3,6% fraldas, 2,7% madeira, 1,9% metais, 1% vidro, 0,8 borracha/couro e 2,6% outros.

A Estação de Tratamento de Lixiviado (Figura 14) entrou em operação em outubro de 2002. Este sistema consiste de um tratamento biológico através de lagoas de estabilização e recirculação do lixiviado. A seqüência do tratamento é composta de: caixa de areia, lagoa de decantação, lagoa anaeróbia, três lagoas facultativas, além de duas barreiras bioquímicas que utilizam o conjunto solo-planta-microrganismos no tratamento do lixiviado. O efluente tratado é direcionado através de um emissário até o Rio Jaboaão onde é descartado.



FIGURA 14. Vista aérea da célula de resíduos e da estação de tratamento de lixiviado do Aterro da Muribeca (2007).

3.2 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO

Nesta etapa foi realizada uma caracterização completa da zeólita estudada, como também do lixiviado utilizado na pesquisa, descrevendo-se os métodos e as normas empregadas para as caracterizações.

3.2.1 Zeólita

Na presente pesquisa foi utilizada zeólita natural cedida pela empresa Sol Minerales do Brasil. Segundo a mesma, esta zeólita foi extraída de uma jazida localizada no município de Calingasta, Província de San Juan, Argentina e sua extração foi realizada pela empresa Sol Minerales Y Servicios SA, Argentina. Na Figura 15 estão apresentadas a zeólita do tipo clinoptilolita bruta e a zeólita utilizada na pesquisa, respectivamente.

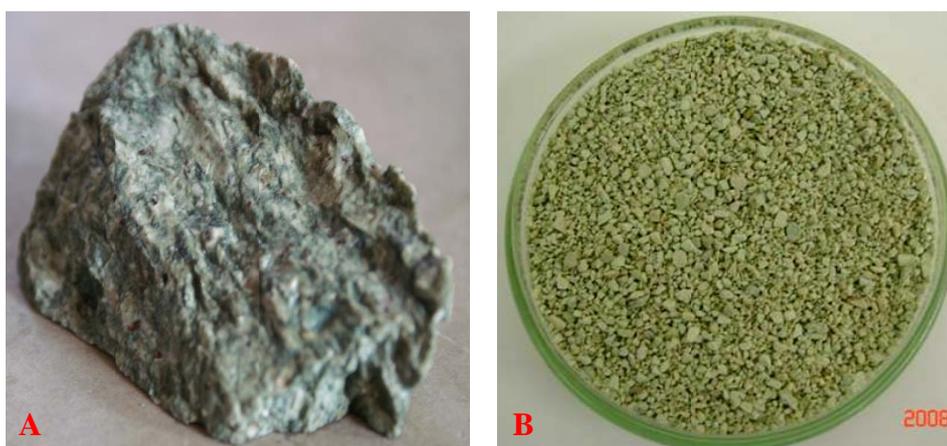


FIGURA 15. A) Zeólita Clinoptilolita Bruta (www.greenmaker.nl). B) Zeólita utilizada na pesquisa.

a) Caracterização Química

A composição química dos óxidos presentes na zeólita estudada foi feita através da análise semi-quantitativa por espectrofotômetro de fluorescência de Raios X Rigaku modelo RIX 3000, no laboratório Neg-Labise da UFPE. Esta análise teve como principal finalidade quantificar o teor de silício, alumínio e dos principais íons de

compensação da zeólita (sódio, cálcio, potássio e magnésio), além de outros elementos presentes. Estas análises seguiram o protocolo experimental descrito no Anexo 1.

Para complementar a caracterização química da zeólita foram realizadas as determinações da: capacidade de troca de cátions (CTC), saturação por bases, condutividade elétrica, matéria orgânica, carbono, nitrogênio, fósforo assimilável, saturação com sódio e saturação com alumínio, no laboratório de Análises Ambientais – AGROLAB. Todas estas análises seguiram o procedimento descrito pela EMBRAPA, 1997.

b) Caracterização Mineralógica

A determinação das características mineralógicas da zeólita foi realizada no Laboratório de Minerais e Rochas da UFPE, através das análises de difração de Raio X utilizando-se o equipamento de marca SIEMENS, modelo D 5000, monocromatizador de grafita e filtro de Níquel(Ni).

A Difração de Raios X é aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais. Permite identificar os principais materiais quanto às suas características cristalinas e quantificar os elementos de constituição, desde que em faixa adequada de concentração.

c) Caracterização Física

A caracterização física da zeólita seguiu as normas descritas pela ABNT para caracterização de solos e foi realizada no Laboratório de Solos e Instrumentação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco. Nesta etapa foram determinados: teor de umidade, peso específico dos grãos, granulometria e os limites de Atterberg.

Um resumo de todos os parâmetros determinados para a caracterização da zeólita está apresentado na Tabela 8, descrevendo os métodos analíticos empregados, bem como suas referências.

TABELA 8. Principais determinações para caracterização da zeólita natural.

Caracterização	Parâmetros	Método Analítico	Referência (norma)
Química	Óxidos presentes	Espectrofotômetro de fluorescência de Raios X	ASTM D4326-94
	CTC, saturação por bases, condutividade elétrica, matéria orgânica, carbono, nitrogênio, fósforo assimilável, saturação com sódio e saturação com alumínio	-	EMBRAPA, 1997
Mineralógica	Mineralogia	Difração de Raio X	EMBRAPA, 1997
Física	Teor de umidade	Preparação para ensaio	NBR 6457/86
	Massa específica	Picnômetro	NBR 6508/84
	Análise granulométrica	Peneiramento	NBR 7181/88
	Limite de plasticidade	Ensaio de plasticidade	NBR 7180/88
	Limite de Liquidez	Ensaio de Liquidez	NBR 6459/84

3.2.2 Lixiviado

O lixiviado utilizado na pesquisa foi proveniente da caixa de vazão localizada após a lagoa de decantação da estação de tratamento do Aterro da Muribeca (Figura 16), visando obter um lixiviado com uma menor presença de sólidos suspensos e mais homogenizado. Amostras do lixiviado foram coletadas e estocadas em recipientes de polietileno para a realização das baterias de ensaios (Figura 17). Estas amostras foram acondicionadas a 4°C, de acordo com a metodologia de padronização do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA,1998), com o objetivo de minimizar o potencial de volatilização ou biodegradação entre a amostragem e as análises.

Para a primeira bateria de ensaios, que correspondeu aos testes cinéticos com lixiviado bruto, foram realizadas duas coletas, uma em agosto e outra em outubro de 2007. A segunda bateria foi realizada com lixiviado coletado no mês de dezembro de 2007 para a execução dos ensaios de equilíbrio em lote com lixiviado bruto. Além disso, parte deste lixiviado foi destinado ao tratamento com hidróxido de cálcio para, posterior, realização dos ensaios de equilíbrio em lote e teste cinético. A última coleta

foi realizada em janeiro de 2008 para o emprego nos experimentos de coluna e regeneração da zeólita.



FIGURA 16. Ponto de coleta do lixiviado da estação de tratamento de lixiviado do Aterro da Muribeca.



FIGURA 17. A) Caixa de vazão da estação de tratamento de lixiviado da Muribeca. B) Coleta das amostras de lixiviado.

Posteriormente a cada coleta, foi realizada uma caracterização físico-química do lixiviado, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA,1998). Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil da UFPE, exceto as

determinações das concentrações de metais pesados, que foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), Departamento de Engenharia Química da UFPE. Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros analisados para a caracterização do lixiviado, bem como o método analítico de referência.

TABELA 9. Principais análises realizadas para caracterização do lixiviado.

Parâmetros	Método Analítico	Referência (norma)
DQO (mg/L)	Titulométrico (Digestão com $K_2Cr_2O_7$)	SMEWW* 5220 C
DBO ₅ (mg/L)	Manométrico	Adaptado do SMEWW 5210
pH	Potenciométrico (marca Digimed)	SMEWW 4500 B
Alcalinidade (mg CaCO ₃)	Titulométrico	SMEWW 2320 B
Cor (Hz)	Fotocolorimétrico	SMEWW 2120 C
Turbidez (NTU)	Nefelométrico	SMEWW 2130 B
Condutividade (mS/cm)	Condutância elétrica	SMEWW 2510 B
Nitrogênio Amoniacoal	Eletrométrico (Eletrodo de íon seletivo - Orion Model 720)	SMEWW 4500 - NH ₃ D
Fósforo Total (mg/L)	Fotocolorimétrico	Spectroquant 14848 - MERCK
Sulfato (mg/L)	Fotocolorimétrico	Spectroquant 14791 - MERCK
Sulfeto (mg/L)	Fotocolorimétrico	Spectroquant 14779 - MERCK
Cloretos	Fotocolorimétrico	Spectroquant 14897 - MERCK
Série Sólidos	Gravimétrico	Adaptado do SMEWW 2540 B, 2540 C, 2540 D.
Metais (Fe, Mn, Zn, Cr, Pb, Cd, Cu, Ni)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Adaptado do SMEWW

* SMEWW: Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater (APHA, 1998).

3.2.3 Procedimento Experimental

Os experimentos empregados na pesquisa foram divididos em várias etapas, destacando-se: preparação do lixiviado, testes cinéticos, ensaios de equilíbrio em lote, ensaio de coluna e regeneração do zeólita, descritos com mais detalhes nos itens a seguir.

a) Preparação do Lixiviado

Para determinar a eficiência da zeólita como material de preenchimento da barreira reativa permeável foram realizados experimentos com três tipos de efluentes líquidos: lixiviado bruto, lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping* e solução aquosa de cloreto de amônio.

Nesta pesquisa será utilizada a seguinte denominação para os efluentes estudados: Lixiviado bruto, será chamado Lixiviado 1 ou L1; Lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio será Lixiviado 2 ou L2; Solução aquosa de cloreto de amônio, será solução aquosa. Para alguns experimentos foi realizado o *stripping* da amônia no lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio. Neste caso, esse lixiviado será definido por Lixiviado 2 seguido de *stripping*.

A preparação do Lixiviado 1 para a realização dos experimentos de testes cinéticos e de equilíbrio em lote seguiu os procedimentos abaixo:

- Analisou-se a concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado após o armazenamento a 4°C. Em seguida, foram feitas diluições pré-determinadas com água deionizada no Lixiviado 1, para assim obter diferentes concentrações do nitrogênio amoniacal. Em cada amostra diluída foram realizadas as determinações de pH, condutividade, concentração de nitrogênio amoniacal, cor e DQO.

O tratamento do Lixiviado 1 com hidróxido de cálcio, resultando no Lixiviado 2, foi executado de acordo com os experimentos realizados por Santana-Silva (2008), sendo descrito a seguir:

- Separou-se doze litros do Lixiviado 1 para o tratamento com hidróxido de cálcio. Este tratamento foi realizado no equipamento *Jar Test*, modelo JT-203, onde o Lixiviado 1 foi colocado sob agitação nos próprios béqueres do equipamento, com capacidade de 2 litros, cada, numa proporção de 35g (Ca(OH)₂) por litro, misturados por 5 minutos a 120 rpm (Figura 18). No término da agitação, o Lixiviado 2, foi deixado decantar por 1 hora e em seguida separou-se o sobrenadante. Uma parte do L2 foi reservada para os estudos de

equilíbrio em lote, sendo a outra parte encaminhada para o tratamento com *stripping*, que foi destinado aos testes cinéticos e ensaio de coluna;

- No Lixiviado 2, destinado aos ensaios de equilíbrio em lote, foi realizada a correção do pH para 8,5, visto que após o tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o pH apresentava-se na faixa entre 10-11. Esta correção foi realizada com uma solução de ácido clorídrico 6 M. Em seguida, foram feitas diluições com água deionizada, seguindo o mesmo procedimento realizado com o Lixiviado 1, para obter concentrações pré-determinadas de nitrogênio amoniacal.



FIGURA 18. Tratamento do Lixiviado Bruto (L1) com $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ (35g/l) no Jar Test.

- O *stripping* do Lixiviado 2 foi realizado em um recipiente com capacidade de 18 litros, através da injeção de ar com auxílio do Permeômetro de parede flexível - Sistema Tri-Flex 2 - *Soil Test*, ELE Internacional, no qual pode-se controlar a quantidade de ar injetada. Anteriormente a execução do *stripping*, foi medida a quantidade de ar injetada pelo permeômetro através de um anemômetro, com o objetivo de avaliar a pressão que deveria ser empregada para garantir uma vazão de ar de 10 L/min (SANTANA-SILVA, 2008), obtendo assim uma pressão de 20 kPa por litro de lixiviado. Logo após, iniciou-se o *stripping* do Lixiviado 2.
- Durante o *stripping* a concentração de nitrogênio amoniacal no Lixiviado 2 foi monitorada em intervalos de 1 hora, sendo o processo interrompido quando a concentração deste parâmetro alcançou uma faixa de 250-320 mg de NH_4^+/L . Posteriormente, o pH do mesmo foi corrigido seguindo o mesmo procedimento realizado com o Lixiviado 2 para o ensaio de equilíbrio em lote, obtendo um pH próximo de 8,5.

A solução aquosa foi empregada nos ensaios de equilíbrio em lote e nos testes cinéticos, sendo preparada da seguinte forma:

- Solução aquosa para o ensaio de equilíbrio em lote: Realizou-se uma mistura de água deionizada com cloreto de amônio, de forma a obter sete concentrações diferentes de nitrogênio amoniacal, dentro da faixa representativa do L1 estudado, que foram: 36, 104, 549, 770, 1147, 1462, 1854 mg NH_4^+ /L.
- Solução aquosa para o teste cinético: Foi preparada uma solução com água deionizada e cloreto de amônio de forma a obter uma solução com concentração na faixa de 250 a 320 mg de NH_4^+ /L, próxima da concentração de nitrogênio amoniacal estabelecida para o L2 após o tratamento com *stripping*. Logo após esse procedimento o pH foi corrigido para 8,5 com uma solução de NaOH 0,5 M.

b) Testes Cinéticos

Os testes cinéticos para avaliação da sorção do nitrogênio amoniacal pela zeólita foram realizados com o objetivo de determinar o ponto ótimo para que o sistema zeólita – nitrogênio amoniacal alcançasse o equilíbrio, como também para avaliar o efeito do tempo de agitação das amostras. Para isto, foram pesadas 6 gramas da zeólita e colocadas em erlenmeyers de 125 ml, onde foram adicionados 100 ml do contaminante, que variou entre Lixiviado 1, Lixiviado 2 e solução aquosa, com concentração de nitrogênio amoniacal na faixa de 100 a 1800 mg de NH_4^+ /L. Porém, quando os contaminantes foram o Lixiviado 2 e a solução aquosa o teste cinético foi realizado apenas para as concentrações de nitrogênio amoniacal de 314 e 318 mg de NH_4^+ /L, respectivamente, visto que o comportamento de sorção apresentou a mesma tendência para as várias concentrações utilizadas no experimento com o Lixiviado 1. Juntamente com estas amostras foram preparadas amostras ditas brancas, correspondentes a 100ml do contaminante com concentrações diferentes de nitrogênio amoniacal, sem a presença de zeólita, com a finalidade de avaliar uma possível remoção do nitrogênio amoniacal apenas pelo processo da agitação.

Posteriormente, estas amostras foram colocadas sob agitação de 120 rpm e temperatura constante de 28°C, numa incubadora refrigerada com agitação (modelo TE 424 – TECNAL). Em intervalos preestabelecidos, variando de 3 minutos a 24 horas,

foram retirados os frascos determinados, onde imediatamente foi separado o sobrenadante da zeólita. Logo após, determinou-se a concentração do nitrogênio amoniacal, além das análises de cor, turbidez, pH, condutividade e DQO no sobrenadante (Figura 19). Estas análises seguiram o mesmo procedimento das realizadas para a caracterização do lixiviado.



FIGURA 19. Estudo cinético com a zeólita e lixiviado.

c) Ensaio de Equilíbrio em Lote

A avaliação da sorção da zeólita foi realizada através de ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) de acordo com a norma da EPA/530/SW-87/006-F (US EPA, 1992).

Nesta fase de experimentos uma série de suspensões foram preparadas em erlenmeyers de 125 ml, cada uma composta de 6 gramas de zeólita e 100 ml do contaminante, que variou entre Lixiviado 1, Lixiviado 2 e solução aquosa, com concentrações de nitrogênio amoniacal variando entre 30 a 1700 mg de NH_4^+ /L.

Em seguida, as amostras foram colocadas na incubadora juntamente com os brancos, sob agitação de 120 rpm a 28°C (Figura 20). Após 24 horas e 72 horas as soluções foram retiradas, sendo separado imediatamente o sobrenadante da zeólita e realizada a determinação da concentração de nitrogênio amoniacal, além das análises de cor, pH, condutividade e DQO no sobrenadante. Estas análises seguiram o mesmo procedimento das realizadas para a caracterização do lixiviado.

Isotermas de sorção foram construídas com os resultados obtidos nos ensaios. Os modelos de Freundlich e de Langmuir, descritos no item 2.2.4 b, foram utilizados para interpretação dos dados experimentais.



FIGURA 20. Ensaio de equilíbrio em lote e determinação do nitrogênio amoniacal.

d) Ensaio de Coluna e Regeneração da Zeólita

Os experimentos em coluna contínua foram realizados para determinar a curva de concentração relativa (Breakthrough) para as zeólitas. Assim como, para analisar o tempo de saturação e a permeabilidade da mesma. Este ensaio teve como objetivo simular as características da barreira permeável de campo e assim otimizar a eficiência desta barreira para o tratamento de lixiviado, sendo realizado no Permeômetro de parede flexível - Sistema Tri-Flex 2 - *Soil Test*, ELE Internacional.

O corpo de prova foi montado na célula do equipamento (Figura 21 A - F) de forma a ter característica próxima da barreira permeável de campo. Depois da montagem da base (A), foram colocadas 715g de zeólita seca em um cilindro de material pet, com auxílio de um funil (B), com dimensões de 10 cm de diâmetro, 9,1 cm de altura. Em seguida, colocou-se duas pedras porosas com interface feita com papel filtro entre as pedras e a zeólita (C e D). Este cilindro com zeólita foi revestido por uma membrana de látex (E) e, logo após, a célula do equipamento foi fechada e conectada ao permeômetro para início do ensaio (F).

Após a montagem do corpo de prova, encheu-se a célula com água destilada. Em seguida, aplicou-se uma pressão confinante de 30kPa e um gradiente de pressão de

10kPa, para que a zeólita atingisse a saturação. Ao mesmo tempo foi realizado o ensaio de permeabilidade a água.

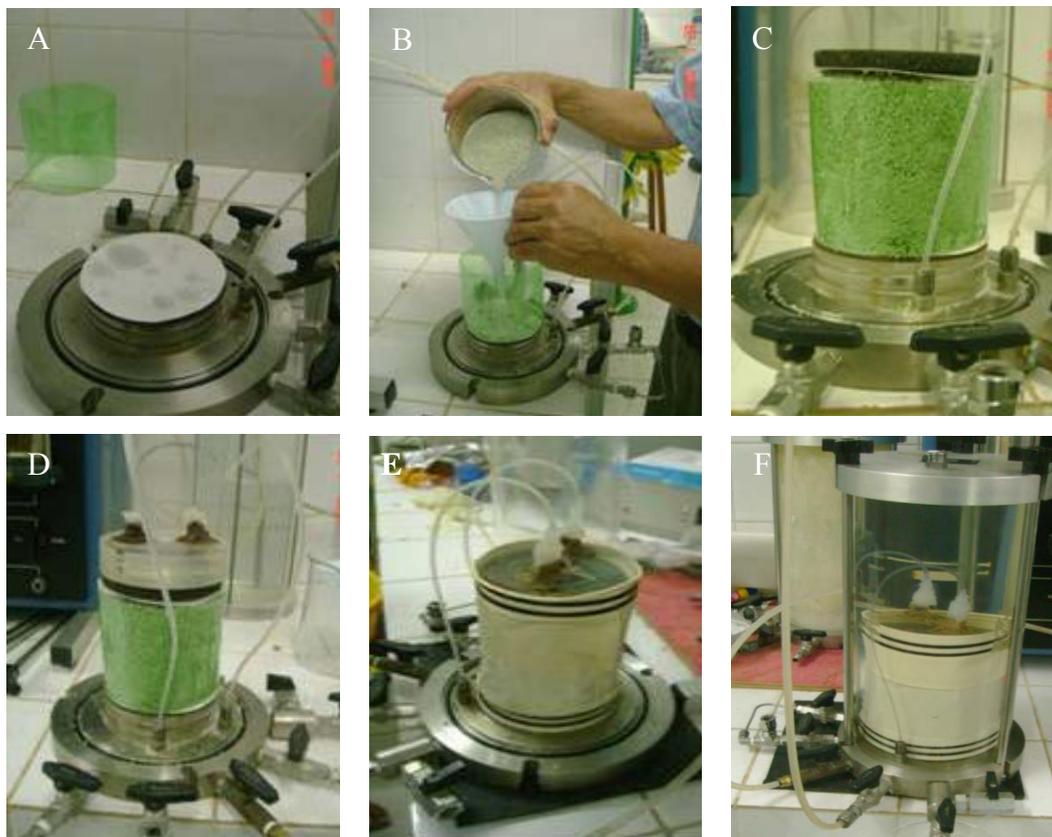


FIGURA 21. Montagem do corpo de prova para o ensaio de coluna: A) Montagem da base; B) Colocação da zeólita; C e D) Interfase de papel filtro e pedra porosa; E) Revestimento com uma membrana de látex; F) Fechamento da célula para ensaio.

A saturação da amostra foi alcançada quando se obteve uma permeabilidade à água constante. Assim, foi suspensa a alimentação de água e conectado o recipiente com o Lixiviado 2 tratado com *stripping*, iniciando-se o ensaio de coluna propriamente dito.

O ensaio de coluna com o Lixiviado 2 foi iniciado no momento que a válvula inferior foi reaberta promovendo um fluxo descendente do contaminante pelo corpo de prova. Após a percolação de volumes de vazios pré-estabelecidos o efluente foi periodicamente coletado em recipientes graduados. Logo após cada coleta, foi analisada a concentração de nitrogênio amoniacal, pH e condutividade elétrica do efluente. O ensaio foi encerrado quando a concentração de nitrogênio amoniacal ficou constante e aproximadamente igual a concentração inicial do contaminante. Ao final do ensaio, a

célula foi desmontada e retirada uma pequena amostra da zeólita contaminada para análises químicas. A Figura 22 apresenta a seqüência do ensaio de coluna.

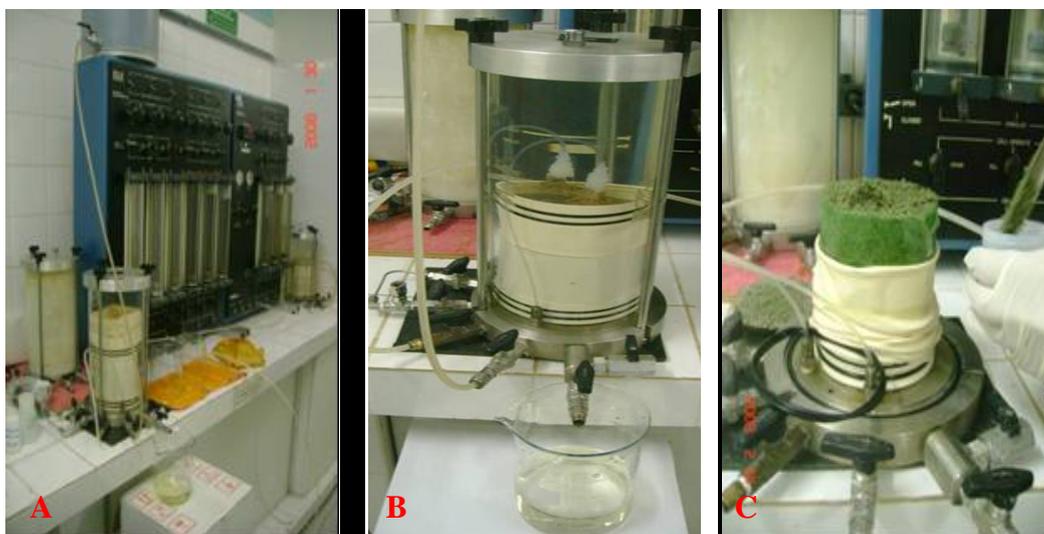


FIGURA 22. Etapas do ensaio de coluna: A) Percolação do Lixiviado pré-tratado (L2 + *Stripping*); B) Efluente após a percolação pela zeólita; C) Retirada da zeólita para análises químicas.

Imediatamente, após a retirada da amostra de zeólita, o corpo de prova foi remontado e lavado com água, seguindo os mesmos procedimentos anteriormente descritos e iniciou-se a segunda etapa do ensaio, que correspondeu a regeneração da zeólita.

A zeólita foi regenerada com uma solução de 1M de cloreto de sódio (NaCl) e pH corrigido para 10-11 com uma solução de hidróxido de sódio 1 M (SARIOGLI, 2005). Pesquisadores relatam que a solução de regeneração com ajuste de pH > 10 pode aumentar a eficiência da regeneração e diminuir o volume da solução regenerada (QI DU *et al.*, 2005; SARIOGLU, 2005). Esta solução foi percolada através do corpo de prova, seguindo os mesmo procedimentos da contaminação. A solução efluente foi recolhida na saída da válvula em determinados volumes de vazios, marcando-se o tempo de cada coleta. Nestas amostras foram analisadas as concentrações de nitrogênio amoniacal, pH e condutividade elétrica. A zeólita foi considerada regenerada quando a concentração de nitrogênio amoniacal na solução efluente ficou abaixo de 1,0 mg NH_4^+/L . Logo após, a célula foi desmontada e retirada, novamente, uma pequena amostra da zeólita para a caracterização química, agora, da zeólita regenerada.

Com a zeólita regenerada, o corpo de prova foi remontado e iniciou-se uma nova percolação com o mesmo lixiviado da Etapa 1 (Lixiviado 2 + *stripping*), seguindo os mesmos procedimentos da contaminação inicial. Esta percolação teve o objetivo de verificar a curva de concentração relativa da zeólita regenerada, a fim de comparar com a curva obtida para a zeólita virgem.

O tempo médio de saturação do material de enchimento após o contato com o contaminante e as condições limites do sistema foram avaliados através do monitoramento da qualidade do efluente durante o ensaio e das alterações apresentadas na composição química da zeólitas após a percolação dos contaminantes.

Ressalta-se que todas as análises, tanto da caracterização da zeólita e do lixiviado, quanto as análises dos experimentos foram realizadas em duplicata. Quando foram apresentadas divergências entre os dois resultados, uma terceira análise foi realizada com a finalidade de se obter resultados os mais confiáveis para a pesquisa.

e) Estudo paramétrico dos dados obtidos

Com o intuito de analisar parametricamente o retardamento do nitrogênio amoniacal pela zeólita natural e regenerada foi realizada uma análise das curvas de concentração relativa obtidas nas Etapas 1 e 3 do ensaio de coluna considerando um comportamento linear. Esta análise foi realizada através da aplicação da equação unidimensional que descreve o transporte de contaminantes em meio poroso no programa Mathcad 13 (Mathsoft), simulando uma coluna de extensão semi-infinita, com concentração prescrita no líquido de percolação (APPELO & POSTMA, 2004).

Para a solução da equação unidimensional foram utilizados os parâmetros de permeabilidade medidos no ensaio de coluna, como também os valores da densidade seca e porosidade estimados para a BRP. Os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica e do fator de retardamento foram obtidos de forma iterativa, de modo a ter um melhor ajuste para as duas curvas geradas, tanto da Etapa 1 quanto da Etapa 3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos na caracterização da zeólita e do lixiviado empregados na pesquisa, bem como os resultados das investigações dos experimentos de estudo cinético, equilíbrio em lote, ensaio de coluna e a regeneração da zeólita. Modelos matemáticos foram empregados e confrontados com os dados experimentais. Além disso, encontram-se as discussões pertinentes a cada resultado.

Nesta pesquisa, para a discussão dos resultados, o termo de nitrogênio amoniacal será utilizado como referência aos íons amônio (NH_4^+), visto que o pH do lixiviado apresentou-se próximo a 8.5 e neste caso a maior parte do nitrogênio amoniacal está em sua forma iônica, como já discutido no item 2.3.3.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA

4.1.1 Caracterização Química

A composição química, com relação aos óxidos presentes, da zeólita utilizada nesta pesquisa é apresentada na Tabela 10. Os demais resultados desta caracterização química encontra-se no Anexo 1.

Diante dos resultados encontrados verificou-se que a zeólita empregada na pesquisa possui uma CTC de 130 meq/100g, cujo valor se enquadra com os obtidos por outros pesquisadores, como: 62 meq/100g (JORGENSEN *et al*, 1976 *apud* QI DU *et al*. 2005), 65 meq/100g (HLAVAY, 1982 *apud* QI DU *et al*. 2005), 146 meq/100g (KESRAOUI-OUKL *et al*, 1993), 150 meq/100g (BOOKER *et al*, 1996), 229 meq/100g (SARIOGLU, 2005). Geralmente, as maiores capacidades de troca iônica são observadas em zeólitas que apresentam baixa relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mas há exceções devido a impurezas ou variações na composição química (BRECK, 1984 *apud* FUNGARO & SILVA, 2002). A zeólita do tipo clinoptilolita apresenta uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próximo a 5 e uma CTC de 230 meq/100g (BARROS, 1996).

TABELA 10. Composição dos óxidos presentes na zeólita estudada.

Óxidos Presentes	Zeólita Natural (%)
SiO ₂	58,16
Al ₂ O ₃	7,67
CaO	9,9
Fe ₂ O ₃	6,63
K ₂ O	3,07
TiO ₂	0,965
P ₂ O ₅	0,905
BaO	0,245
SrO	0,235
MgO	0,17
ZrO ₂	0,16
MnO	0,105
Na ₂ O	0,105
Outros	0,07
Perda ao fogo	11,62

4.1.2 Caracterização Mineralógica

O difratograma obtido pela Difração de raio-X está apresentado na Figura 23, onde pode-se identificar os picos típicos dado pelos diferentes ângulos de reflexão (2θ) nos diversos planos. Adicionalmente, na Figura 24 é apresentada uma comparação com os picos característicos da zeólita do tipo clinoptilolita.

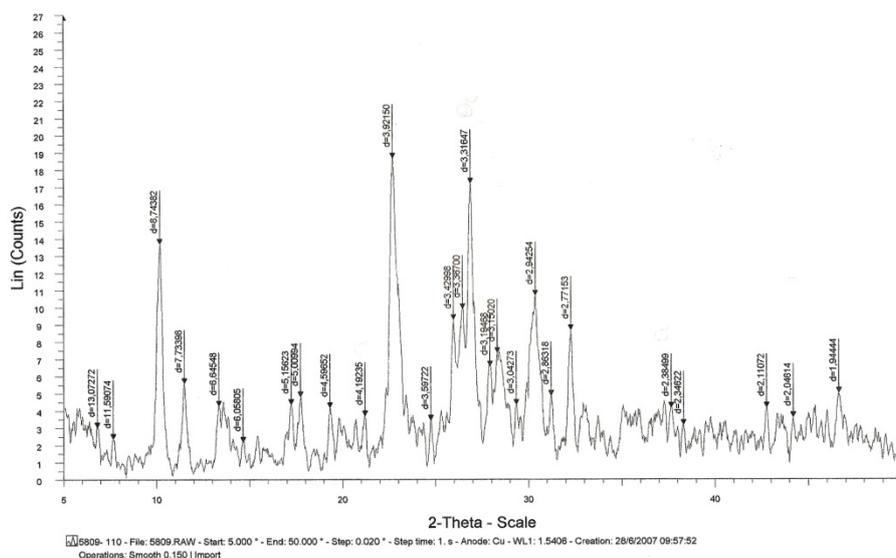


FIGURA 23. Difratograma para a amostra de zeólita estudada.

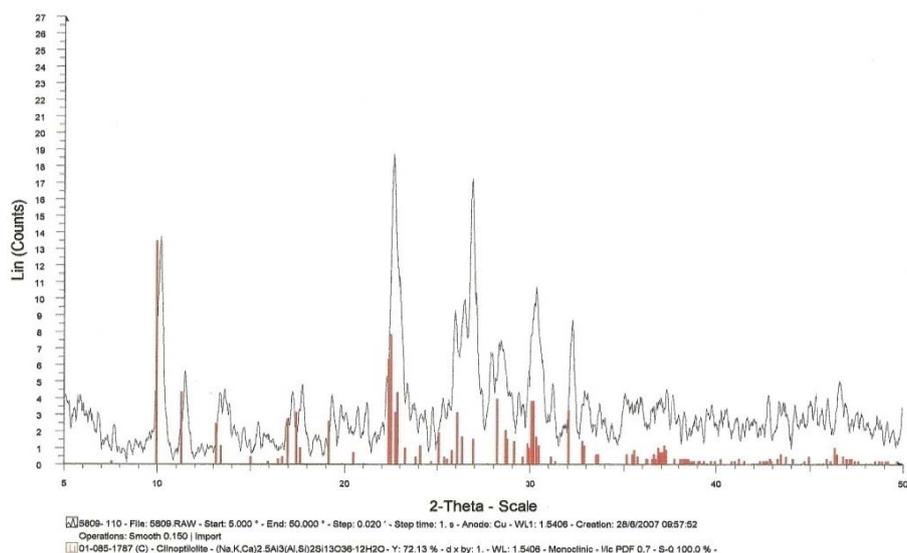


FIGURA 24. Difratoograma para a amostra de zeólita estudada em comparação com o difratoograma da zeólita do tipo clinoptilolita.

A partir dos resultados mineralógicos, juntamente com as análises da composição dos óxidos presentes na zeólita verifica-se que a zeólita estudada é, possivelmente, do tipo clinoptilolita.

4.1.3 Caracterização Física

A partir dos resultados da caracterização física da zeólita foi possível observar que a zeólita estudada, possui massa específica de $2,25\text{g/cm}^3$, teor de umidade de 6%, granulometria característica de areia grossa e não apresentou limites de consistência. A curva de granulométrica obtida está apresentada na Figura 25.

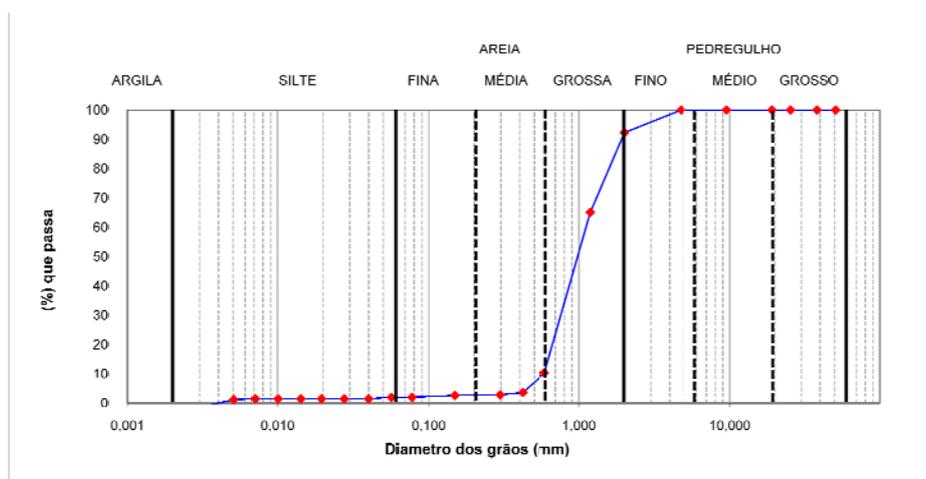


FIGURA 25. Curva granulométrica da zeólita estudada.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

4.2.1 Caracterização geral do lixiviado

A análise dos principais parâmetros de controle ambiental como pH, DBO_5 , DQO, cloretos, amônia, entre outros, fornece não só informações sobre o desenvolvimento dos processos biológicos dentro do aterro, como indica os principais poluentes que podem ser removidos no seu tratamento. Dessa forma, pode ser sugerido qual tratamento, seja biológico, físico-químico ou a combinação desses processos, será provavelmente o mais eficiente (SILVA *et al*, 2007).

Durante a pesquisa foram realizadas quatro coletas, nos meses de agosto, outubro, dezembro de 2007 e janeiro de 2008. Ressalta-se que todas as análises foram realizadas em duplicata. Os resultados dos principais parâmetros analisados estão apresentados na Tabela 11. A caracterização completa encontra-se no Anexo 2.

A composição dos lixiviados de aterros resíduos sólidos urbanos pode variar consideravelmente de um local para outro, assim como em um mesmo local, entre uma e outra época do ano (REINHART & GROSH, 1998). No entanto, nas amostras estudadas verifica-se que a maioria dos parâmetros analisados não sofreu grandes variações ao longo dos meses, exceto a alcalinidade no mês de agosto e a cor. Este último passou de 8.600 Hz para 10.300 Hz, a partir de dezembro.

O pH das amostras estudadas permaneceu praticamente estável, com média de 8,6, pH característico da fase metanogênica ($\text{pH} > 7$) e de aterros com idade mais avançada. Nessa fase há a decomposição dos produtos de fermentação ácida que são convertidos em metano (CH_4), substâncias húmicas e água (SEGATTO & SILVA, 2000).

No lixiviado estudado o valor médio da alcalinidade foi de 7.362 mg CaCO_3/L , que pode estar relacionada, principalmente, à presença de carbonatos e bicarbonatos devido ao fato de o lixiviado estar na faixa de pH entre 8,3 a 9,4 (VON SPERLING, 1996a). Segundo Metcalf & Eddy (2003) a alcalinidade em efluentes resulta da presença dos hidróxidos (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e de bicarbonatos dos elementos tais como cálcio, magnésio, sódio, potássio e amônia. Entre esses, os bicarbonatos de cálcio e magnésio são os mais comuns.

TABELA 11. Caracterização do lixiviado utilizado na pesquisa.

Parâmetros	Agosto	Outubro	Dezembro	Janeiro
pH	8,46	8,58	8,70	8,63
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	5.867	7.666	7.838	7.600
DBO ₅ (mg/L)	2.320	2.430	3.185	3.190
DQO (mg/L)	3.307	3.467	4.293	4.735
DBO ₅ /DQO	0,7	0,7	0,74	0,67
Cor (Hz)	8.683	8.645	10.550	10.355
Turbidez (NTU)	193,3	163,2	137	188
Condutividade (mS/cm)	18,24	20,63	21,33	19,40
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1.708	1.446	1.532	1.125
Fósforo total (mg/L)	14,62	8,25	13,75	11,5
Sulfato (mg/L)	763,7	967,5	880	662,5
Sulfeto (mg/L)	1,05	1,26	1,06	1,23
Cloreto (mg/L)	227	245	760	NA
Sólidos Totais (mg/L)	8.990	10.100	11.469	10.804
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	7.022	8.188	9.387	9.524
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	1.968	1.912	2.082	1.280
Metais Pesados (mg/L)				
Fe	5,78	7,23	9,21	6,46
Mn	0,22	0,22	0,31	0,26
Zn	1,03	1,97	1,37	0,79
Cr	0,16	0,26	0,33	
Cd	ND	ND	ND	ND
Cu	0,2	0,7	0,12	ND
Pb	ND*	ND	0,1	NA**
Ni	0,14	0,22	0,30	0,12

*ND: Não detectado; **NA: Não analisado

A quantificação da matéria orgânica dos efluentes, normalmente, é realizada através de métodos indiretos como a análises da DQO – demanda química de oxigênio e da DBO – demanda bioquímica de oxigênio. A DBO₅ relaciona-se a uma oxidação bioquímica da matéria orgânica. Já a DQO corresponde a uma oxidação química da matéria orgânica, obtida através de um oxidante forte (VON SPERLING, 1996a). Portanto, a razão de DBO₅/DQO pode ser considerada como uma medida de biodegradabilidade da matéria orgânica e da maturidade tanto do lixiviado quanto do aterro, o qual diminui com o tempo (EL-FADEL *et al.*, 2002; KARGI & PAMUKOGLU, 2003).

Na presente caracterização foi obtido um valor médio de 2.781 mg/L e 3.950 mg/L para DBO₅ e DQO, respectivamente, obtendo assim uma relação DBO₅/DQO de 0,70, característico de efluente biodegradável (relação DBO₅/DQO maior que 0,4) e de aterros novos (TCHONOBAGLOUS, 1993). A princípio o lixiviado do Aterro da Muribeca deveria apresentar relação DBO₅/DQO mais baixa, visto que o mesmo opera desde 1985. Por outro lado, o fato de ainda continuar recebendo resíduos diariamente, pode estar contribuindo para as alterações nas características físico-químicas do lixiviado estudado.

A cor do lixiviado está diretamente relacionada com os sólidos dissolvidos, enquanto que a turbidez relaciona-se com os sólidos suspensos. Nas amostras estudadas foram encontrados valores médios de 9.560 Hz e 170 NTU, para a cor e turbidez, respectivamente, que representam valores típicos de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos (RSU) (FAN *et al.*, 2006); SANTANA-SILVA, 2008).

A condutividade elétrica de um material é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions dependendo da temperatura. Os íons metálicos geralmente se combinam com compostos não metálicos (ácidos ou bases) chamados de ligantes. Em um aterro sanitário os ligantes mais comuns são certos ânions (cloretos, fosfatos, sulfatos), nitrogênio, ácidos húmicos e os aminoácidos (CASTILHOS Jr. *et al.*, 2003). Nas amostras de lixiviado analisadas o valor médio encontrado foi de 20 mS/cm.

A maior parte do nitrogênio encontrado em lixiviado de aterros de RSU está na forma de nitrogênio amoniacal devido às condições anaeróbias prevaletentes nos aterros. Suas concentrações variam para as diferentes formas de nitrogênio: amônia de 0-1250 mg/L, nitrato de 0-9,8 mg/L e nitrito de 1,5 mg/L (WAKIDA & LERNER, 2005). No lixiviado em estudo encontra-se um valor elevado de nitrogênio amoniacal, em média 1.460 mg/L. Elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal presentes nos lixiviados de aterros de RSU são, geralmente, encontradas em lixiviados de aterros antigos e são geradas em consequência da degradação biológica de amoniácidos e outros compostos orgânicos nitrogenados durante a fase acetogênica (ILIES & MAVINIC, 2001; IM *et al.*, 2001).

Quando se verifica um conteúdo de nitrogênio amoniacal muito elevado (ex: acima de 1.000 mg/L), do ponto de vista do tratamento biológico, a nitrificação pode ser inibida. Em virtude dessas condições, torna-se necessário reduzir a concentração de

nitrogênio amoniacal, para valores mais aceitáveis, através de processos físico-químicos, antes da implementação de um tratamento biológico (IWAI, 2005).

Os parâmetros fósforo total, sulfato e sulfeto, apresentados na Tabela 11, se encontram dentro da faixa das características mais prováveis de aterros brasileiros, sugerida por Souto & Povinelli (2007), exceto a concentração de cloreto ficou um pouco abaixo da faixa apresentada, ver Tabela 2 (item 2.1.2). Oliveira & Jucá (2004) constataram elevados teores de cloretos no lixiviado proveniente da Célula 2 do aterro da Muribeca, numa faixa de 580 a 4.800 mg/L de Cl, onde relatam que juntamente com o sódio e o cálcio são os íons mais abundantes no lixiviado.

Verifica-se que os resultados das análises dos sólidos totais estão de acordo com faixa provável sugerida por Souto & Povinelli (2007). Iwai (2005) relata que os lixiviados apresentam, normalmente, elevado conteúdo de sólidos totais dissolvidos (cloretos, sulfatos, sódio). Estes constituintes não são muito reativos, portanto não são facilmente removíveis. Caso seja necessário, sua remoção pode ser realizada através de processos físico-químicos.

A importância dos metais pesados está relacionada com a função inibidora que podem transmitir para o processo de decomposição. Outro aspecto relevante é que seu monitoramento, juntamente com outros parâmetros, contribui decisivamente para verificar a influência que os líquidos percolados de um aterro sanitário podem estar exercendo sobre a qualidade das águas subterrâneas e do solo.

Pode-se dizer que freqüentemente é encontrada uma grande variedade de metais pesados em amostras de lixiviados de aterros de resíduos sólidos, incluindo zinco, cobre, cádmio, chumbo, níquel, entre outros. Entretanto, as concentrações destes metais nos lixiviados são baixas e o maior risco de contaminação ambiental por esses elementos deve-se ao processo de acumulação (EHRING, 1989 *apud* ALCÂNTARA, 2007). As principais fontes de metais pesados nos aterros são as pilhas, as pinturas, tintas, entre outras.

Na Tabela 12 estão apresentadas as concentrações máximas dos metais pesados exigidas na Resolução CONAMA N° 357/05 para o lançamento de efluentes em corpos hídricos. Assim, pode-se verificar que as concentrações de metais pesados nas amostras estudadas do lixiviado do Aterro da Muribeca estão de acordo com os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos na Resolução CONAMA N° 357/05. O Ferro é o metal que apresenta a maior concentração no lixiviado estudado, variando de 5,78 a

9,21 mg/L. Fato este devido a lixiviação do solo de cobertura das células pela permeação da água de chuva (OLIVEIRA & JUCÁ, 2004).

TABELA 12. Concentrações de metais pesados de acordo com os padrões de lançamento de efluentes do CONAMA 357/05 (mg/L).

Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	Cu	Pb	Ni
15	1,0	5,0	0,5	0,2	1,0	0,5	2,0

4.2.2 Caracterização do lixiviado por ensaio

Neste item serão apresentados os resultados dos principais parâmetros avaliados da caracterização dos lixiviados (L1 e L2) utilizados nesta pesquisa, que foram nitrogênio amoniacal, pH, condutividade elétrica, cor e DQO, sendo a caracterização completa apresentada no Anexo 2. Esta caracterização foi dividida em primeira, segunda e terceira bateria de ensaios, os quais corresponderam aos ensaios de testes cinéticos, equilíbrio em lote e ensaio de coluna, respectivamente.

Para a primeira bateria de ensaios de testes cinéticos, foram realizadas duas coletas do Lixiviado 1 nas datas de 08/2007 e 10/2007, cuja caracterização média está apresentada na Tabela 13.

TABELA 13. Caracterização média do Lixiviado 1 utilizado na primeira bateria de ensaios.

Parâmetros	Valores
pH	8,52
DQO (mg/l)	3.387
Cor (Hz)	8.664
Condutividade (mS/cm)	19
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1.577

A segunda bateria de ensaios foi realizada com Lixiviado 1 coletado em 12/07, para a execução dos ensaios de equilíbrio em lote. Além disso, parte deste lixiviado foi tratado com hidróxido de cálcio para a realização dos ensaios de sorção e os testes cinéticos (Lixiviado 2). A caracterização média, tanto do Lixiviado 1 quanto do Lixiviado 2 para esta etapa de experimentos está apresentada na Tabela 14. Vale

ressaltar que o pH do Lixiviado 2 foi corrigido, visto que ao final do processo de tratamento com hidróxido de cálcio o lixiviado (L2) apresentava pH em torno de 11.

TABELA 14. Caracterização média do Lixiviado 1 e Lixiviado 2 utilizado na segunda bateria de ensaios.

Parâmetros	Lixiviado 1	Lixiviado 2
pH	8,70	8,58*
DQO (mg/L)	4.293	3315
Cor (Hz)	10.550	3.463
Condutividade (mS/cm)	21,33	19,74
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1.532	1.270

*pH corrigido.

A ultima campanha de ensaios foi realizada com o lixiviado coletado em janeiro de 2008, onde foi tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*, para a realização dos experimentos em coluna. A caracterização do lixiviado desta etapa está apresentada na Tabela 15.

TABELA 15. Caracterização média do Lixiviado 2 após o *stripping* utilizado na terceira bateria de ensaios.

Parâmetros	Lixiviado 2 + <i>Stripping</i>
pH	8,42*
DQO (mg/L)	2.598
Cor (Hz)	5.285
Condutividade (mS/cm)	15,07
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	264

*pH corrigido

4.3 TESTES CINÉTICOS

Os testes cinéticos foram realizados com o Lixiviado 1, com diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal, variando entre 120 a 1790 mg de NH_4^+ /L. Além disso, estes estudos também foram executados para o Lixiviado 2 seguido de *stripping* e

também solução aquosa de cloreto de amônio, com concentrações de nitrogênio amoniacal de 314 e 318 mg de NH_4^+ /L, respectivamente. Ressalta-se que nos dois últimos ensaios foi avaliada apenas uma concentração de nitrogênio amoniacal, posto que foi verificado que no ensaio anterior (com Lixiviado 1) o tempo de resposta não foi alterado significativamente com a variação da concentração de nitrogênio amoniacal.

Nas amostras ditas brancas não foram constatadas variações significativas da concentração de nitrogênio amoniacal apenas pelo processo de agitação. Este fato garante que as remoções ocorridas durante o ensaio foi devido à zeólita natural, portanto os resultados referentes as amostras “brancas” não foram considerados.

Os resultados da capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal pela zeólita, com a variação da concentração de NH_4^+ /L, presentes no Lixiviado 1, e com relação ao tempo de agitação estão apresentados na Figura 26.

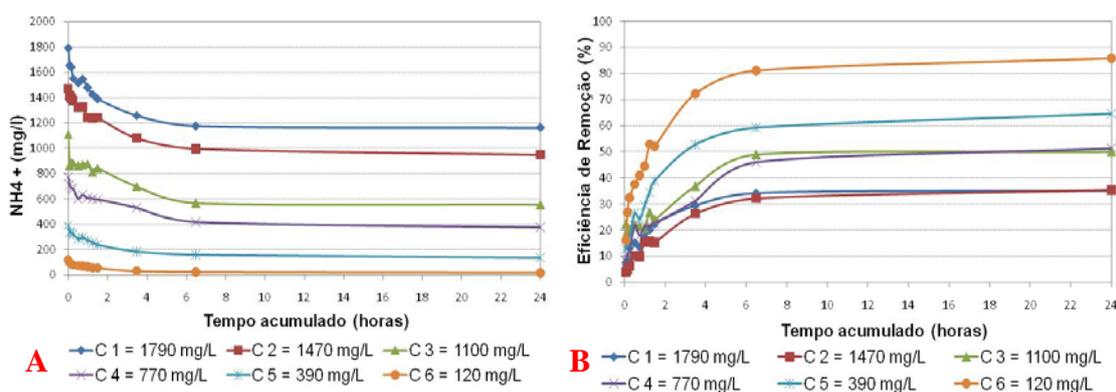


FIGURA 26. A) Concentração de nitrogênio amoniacal com relação ao tempo de contato Lixiviado 1 vs zeólita (100 ml/6g). B. Efeito do tempo de contato zeólita/lixiviado sob a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal.

Na Figura 26 observa-se que o contato da zeólita com o Lixiviado 1 promoveu a redução da concentração de nitrogênio amoniacal nos testes com concentrações iniciais de NH_4^+ de 120 a 1790 mg/L. Verificou-se que durante as primeiras 6 horas de contato houve a redução mais significativa do nitrogênio amoniacal e após esse período de tempo observou-se um remoção gradual até 24 horas de processo. Logo o tempo ótimo de contato foi de, aproximadamente, 6 horas, em seguida o equilíbrio químico foi estabelecido. Também foi constatado que nos ensaios realizados com soluções de 120 mg de NH_4^+ /L houve remoção de até 85% do nitrogênio amoniacal. Quando utilizou-se soluções com 390 mg de NH_4^+ /L a remoção decaiu, e alcançou valores máximos de

65%. Soluções com concentração de 770 e 1100 mg de NH_4^+ /L tiveram o comportamento semelhante, com remoção máxima de 50%. Nos ensaios com o uso de soluções com 1470 e 1790 mg de NH_4^+ /L observou-se uma remoção máxima de 30%. Esta redução da eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal do lixiviado com aumento da concentração do NH_4^+ pode estar relacionada com o aumento da competição destes íons e os cátions trocáveis constituintes da zeólita. Assim como, pela presença de outros cátions no lixiviado, como K^+ , Ca^{+2} , Mg^+ e Na^+ , que também pode competir pelos sítios ativos do sorvente.

D. Karadag *et al.* (2008) verificaram em seus estudos com lixiviado de aterros de resíduos sólidos, que a competição entre os íons afeta o tempo de equilíbrio e a capacidade de remoção dos íons amônio pela zeólita, assim como foi observado que a grande quantidade de outros cátions presentes no lixiviado influenciam a remoção deste contaminante. No entanto, Wang *et al.* (2006) observaram que, na faixa de concentração de 11 a 115 mg de NH_4^+ /L, o aumento da concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado aumentava a capacidade de adsorção pela zeólita. Os mesmos justificam este fato devido ao aumento do gradiente de concentração do soluto, a qual forneceu a força necessária para que ocorresse a troca entre os íons amônio e os cátions presentes na clinoptilolita. Portanto, verifica-se que a concentração de nitrogênio amoniacal pode facilitar ou prejudicar a remoção deste contaminante pela zeólita, devendo ser observada a faixa de concentração do mesmo.

Nos testes cinéticos foi possível observar que a sorção do nitrogênio amoniacal ocorre rapidamente, geralmente com 4 horas de agitação. A partir deste ponto as taxas de remoções começam a diminuir gradualmente com o aumento do tempo de contato, chegando a se estabilizar a partir de 6 horas de agitação. Porém, ainda é possível observar que após 24 horas ainda ocorre redução da concentração de nitrogênio amoniacal, dependendo da concentração inicial no Lixiviado 1, mas bem menos significativas. Esta mudança nas taxas de remoção de nitrogênio amoniacal pela zeólita ao longo do tempo ocorre, provavelmente, devido a inicialmente a maior parte dos “locais trocáveis” da zeólita estarem disponíveis e o gradiente de concentração do soluto é elevado, facilitando a rápida remoção do nitrogênio amoniacal nos primeiros minutos. Com o passar do tempo, estes locais vão diminuindo e ocorre o decréscimo da remoção deste contaminante. Um decréscimo da taxa de remoção do nitrogênio amoniacal, geralmente no final do experimento, indica uma possível saturação da zeólita pelos íons

amônio, tanto na superfície externa e quanto nos poros da clinoptilolita (QI DU *et al.*, 2005).

Verifica-se na Figura 27 os resultados obtidos para os testes cinéticos com o Lixiviado 2 e a solução aquosa, com concentração média de 315 mg NH_4^+ /L.

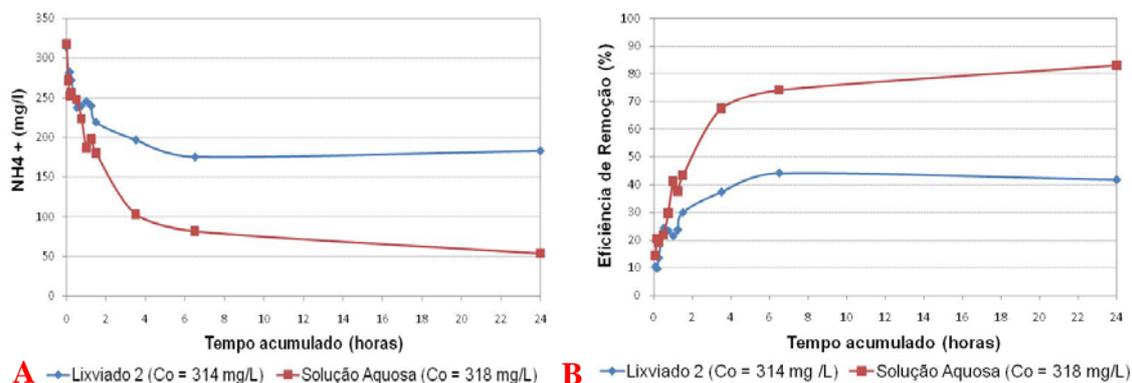


FIGURA 27. A. Concentração de nitrogênio amoniacal com relação ao tempo de contato do lixiviado 2 e solução aquosa vs zeólita (100 ml/6g). B. Efeito do tempo de contato sob a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal.

Nestas figuras observa-se praticamente o mesmo comportamento do Lixiviado 1 na remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo. Sendo o nitrogênio amoniacal rapidamente adsorvido nas primeiras 6 horas. Quando se observa a Figura 27B, pode-se constatar uma melhor eficiência de remoção para a solução aquosa, chegando a 75% de eficiência com, aproximadamente, 6 horas de agitação. Fato já esperado, devido na solução aquosa possuir apenas íons amônio para ser removido pela zeólita, não entrando assim em competição com outros cátions. D. Karadag *et al.* (2008) constataram que o tempo de equilíbrio com solução aquosa foi de 40 minutos e com o lixiviado passou para 3 hs. Assim fica claro que a competição entre os íons influenciam na remoção do nitrogênio amoniacal e no tempo de equilíbrio.

Sarioglu (2005), em seus estudos com solução aquosa e zeólita encontrou um tempo ótimo de agitação de 20 minutos, porém foi utilizado uma concentração de nitrogênio amoniacal de 88 mg de NH_4^+ /L. Nos experimentos com variação da concentração de nitrogênio amoniacal observou que as maiores taxas de remoção foi conseguida na faixa de 8,8 a 40 mg NH_4^+ /L, chegando, aproximadamente, a 90% de remoção. Porém com o aumento da concentração, esta remoção de nitrogênio amoniacal foi decrescendo, chegando a próximo de 30% com 900 mg/L. Wang *et al.* (2006)

observaram que a sorção destes íons ocorreu rapidamente na primeira uma hora, logo após, a taxa de sorção foi diminuindo ao longo do tempo, alcançando o equilíbrio em, aproximadamente, 2,5 horas. Entretanto, quando os experimentos foram conduzidos com solução aquosa a remoção de nitrogênio amoniacal ocorreu nos primeiros 30 minutos, alcançando o equilíbrio após uma hora. Qi DU *et al.* (2005) verificaram, em seus estudos com solução aquosa utilizando concentrações de 2,1, 8,4 e 18,3 mg de NH_4^+/L , que a remoção do nitrogênio amoniacal ocorreu rapidamente nos primeiros 15 minutos e depois deste tempo as taxas de remoção foram diminuindo significativamente, chegando a zero quando atingiu o tempo de equilíbrio.

A Figura 28 compara as eficiências obtidas com as concentrações de nitrogênio amoniacal do Lixiviado 1 e as remoções ocorridas do nitrogênio amoniacal contido no Lixiviado 2 e na solução aquosa.

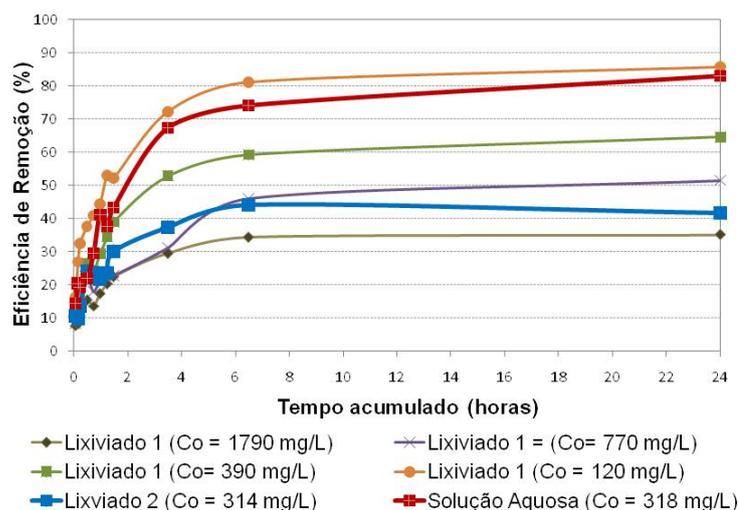


FIGURA 28. Comparação entre a eficiência de remoção pela zeólita do nitrogênio amoniacal presentes no Lixiviado 1, 2 e na solução aquosa.

Nesta Figura 28 é possível observar que a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal pela zeólita, quando o contaminante foi o Lixiviado 2 (314mg NH_4^+/L), não foi tão significativa, chegando a, aproximadamente, 45% após 6 horas. Uma taxa de remoção menor quando comparada a obtida com o Lixiviado 1, com concentração de nitrogênio amoniacal de 390 mg/L, que atingiu uma remoção de, aproximadamente, 60% em 6 horas. A curva de remoção do Lixiviado 2 se aproximou da curva do Lixiviado 1 com concentração de 770 mg NH_4^+/L . No entanto, quando o contaminante foi a solução aquosa de cloreto de amônio (318 mg NH_4^+/L) as taxas de remoção foram

maiores que 75% após 6 horas, chegando a um pouco mais de 80% depois de 24 horas. Esta curva ficou muito próxima da obtida com o Lixiviado 1 com concentração de nitrogênio amoniacal de 120 mg/L. Wang *et al.* (2006) também verificam que maiores taxas de adsorção foram obtidas com a solução aquosa de cloreto de amônio comparada com o lixiviado.

Estudos de afinidade da zeólita, tais como clinoptilolita, por cátions demonstram que apesar desta possuir uma alta afinidade pelos íons amônio, outros íons presentes na solução podem causar um impacto negativo na troca dos íons amônio, especialmente o potássio, a qual é adsorvido pela zeólita mais facilmente que o íon amônio (AMES, 1960 *apud* WANG, 2006); SARIOGLU (2005). Koon & Kafmann (1975) *apud* Sarioglu (2005) investigaram a remoção de amônio com relação a concentração de cátions totais no influente, onde verificaram que a capacidade de troca decresceu significativamente com o aumento da concentração de cátions. Isto justifica os resultados obtidos nesta pesquisa com os diferentes contaminantes, onde a competição entre os íons existentes tanto no Lixiviado 1 quanto no Lixiviado 2 diminui as taxas de remoção do nitrogênio amoniacal, comprovando-se quando comparados com as taxas obtidas com a solução aquosa, que foram bem maiores.

Nestes estudos cinéticos além da concentração de nitrogênio amoniacal também foram analisadas as alterações com o tempo de pH, condutividade, cor e DQO no Lixiviado 1 colocado em contato com a zeólita natural. A Figura 29 apresenta estes resultados.

Na Figura 29A verifica-se que ocorreu um pequeno decréscimo do pH para a maioria das concentrações de nitrogênio amoniacal estudadas para o Lixiviado 1, alterando de 8,6 para, aproximadamente, 8,3. O contrário ocorreu para o Lixiviado 1 mais diluído (C6), com concentração de 120 mg de NH_4^+ /L, que após 24 horas o pH obtido foi de 8,9.

Na Figura 29B apresentam-se os resultados da condutividade elétrica, onde é possível constatar que a mesma diminuiu ao longo do tempo, sendo mais significativo para as concentrações mais elevadas, sugerindo que podem ter ocorrido a remoção de outros cátions presentes no Lixiviado 1. Fato este que pode ter contribuído para uma menor remoção do nitrogênio amoniacal, já discutido anteriormente. As taxas de remoção média obtida da condutividade elétrica foram de 16% e 25% após 6 e 24 horas de agitação. No entanto, para a concentração 6 (C6) foram verificadas as menores taxas

de remoção, de 13% e 15%, após 6 e 24 horas, respectivamente. Possivelmente, devido a zeólita ter dado preferência ao nitrogênio amoniacal, pois para esta concentração foram obtidas as maiores remoções deste contaminante (Figura 26B).

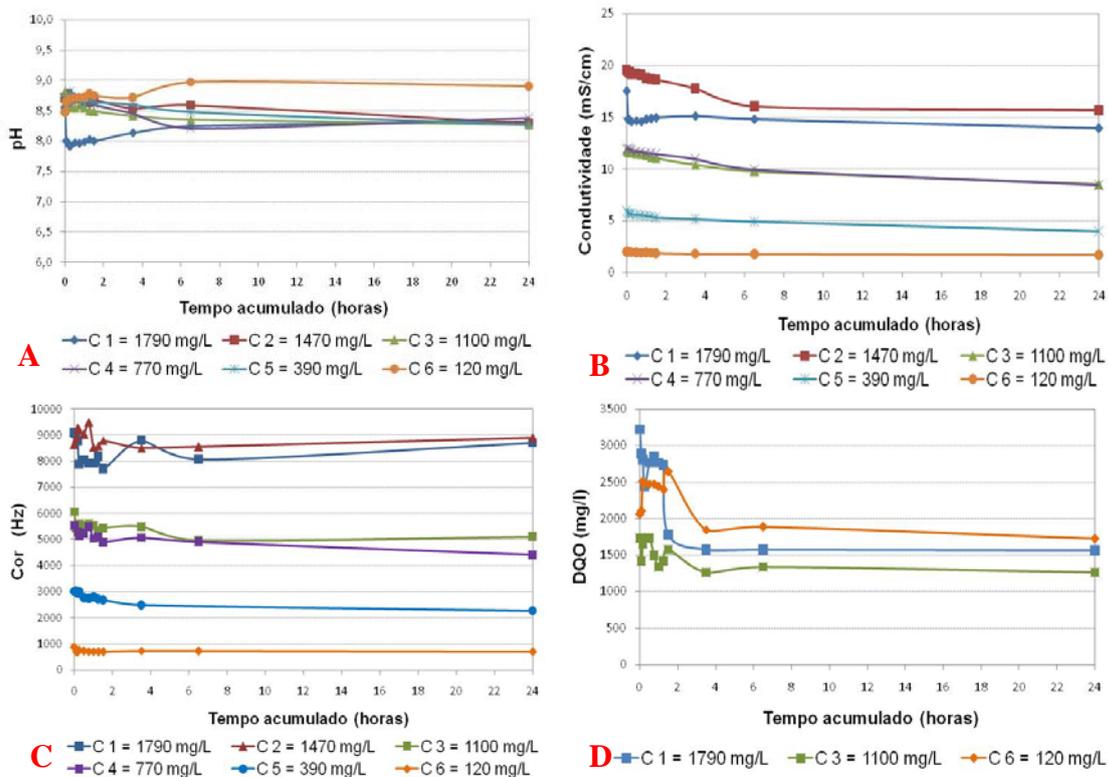


FIGURA 29. Resultados obtidos nos testes cinéticos com Lixiviado 1 para as análises de: A) pH; B) Condutividade elétrica; C) Cor e D) DQO.

Também foi avaliada uma pequena remoção da cor do Lixiviado 1 durante o processo (Figura 29C). Foram encontradas taxas de remoção média de 17% e 20% para o tempo de 6 e 24 horas. No entanto, para a cor, as menores taxas foram observadas para a concentração 1, que em média foi de 11% após 24 horas.

Para o parâmetro DQO foram estudadas as concentrações de 120, 1100 e 1790 mg de NH_4^+ /L (Figura 29D). Nesta é possível verificar maiores alterações a partir de 4 horas de agitação, alcançando no final do processo uma remoção média de 22%. Esta taxa de remoção encontra-se próxima a faixa relatada na literatura, como: Otal *et al.* (2005) verificaram uma remoção de DQO 5% e 10% para os estudos em batelada e de coluna com o emprego de zeólita sintética. Já Luna *et al.* (2006) encontrou taxas de remoção de DQO de 28% e 49% com o emprego de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

Na Figura 30 observa-se as variações ocorridas no pH e na condutividade elétrica, com relação ao tempo, quando os experimentos foram realizados com o Lixiviado 2 seguido de *stripping* e com solução aquosa.

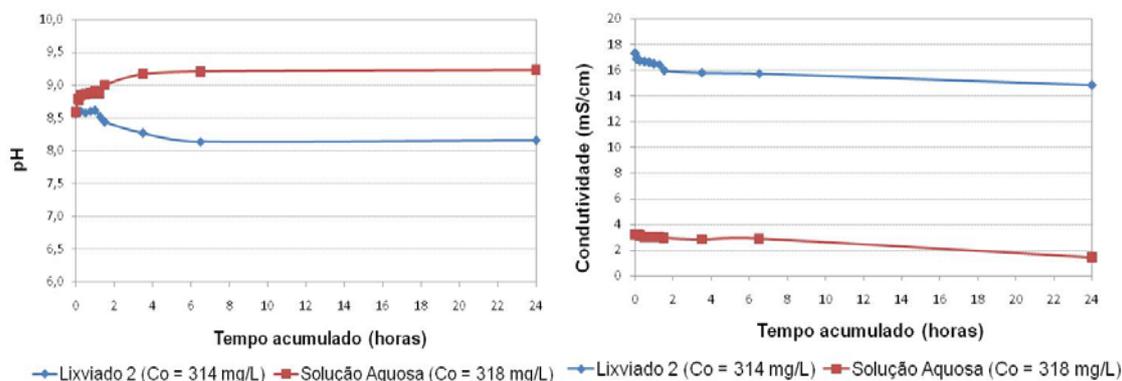


FIGURA 30. Resultado das análises de pH e condutividade, com relação ao tempo, obtido nos testes cinéticos com Lixiviado 2 e solução aquosa.

Verifica-se uma pequena diminuição tanto do pH quanto da condutividade no Lixiviado 2, seguindo o mesmo comportamento do ocorrido com o Lixiviado 1 com a mesma concentração de nitrogênio amoniacal. No entanto, para a solução aquosa, houve uma pequena elevação do pH, onde passou de 8,6 para 9,3, já a condutividade que era baixa inicialmente, permaneceu praticamente constante. Portanto, verifica-se um comportamento diferenciado com relação ao pH no Lixiviado 2 e solução aquosa após o contato com a zeólita, fato este que pode estar relacionado com os compostos constituintes tanto do lixiviado quanto da zeólita natural. Vale ressaltar que não foi encontrado na literatura estudada nenhuma referência à variação de pH e condutividade ao longo do tempo, necessitando deste modo um estudo mais detalhado desse processo.

4.4 ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Nesta fase dos experimentos foram realizados os estudos de equilíbrio em lote (*Batch Test*) com Lixiviado 1, Lixiviado 2 e solução aquosa de cloreto de amônio. Este ensaio teve o objetivo de verificar a sorção dos íons amônio presentes no contaminante pela zeólita e, assim, construir as isotermas de sorção.

Isotermas de sorção são essenciais para descrever como a concentração de NH_4^+ irá interagir com a zeólita e, assim, otimizar o seu uso. Portanto, equações empíricas (Modelos de Isotermas de Freundlich e Langmuir) são importantes para interpretação dos dados obtidos experimentalmente (SARIOGLU, 2005).

As isotermas de sorção obtidas para o Lixiviado 1, no tempo de 24 e 72 horas, estão apresentadas na Figura 31. Com base nos resultados obtidos, verificou-se que as isotermas apresentaram comportamento claramente não linear. Portanto foram utilizados os modelos de Freundlich e Langmuir para ajuste dos dados e obtenção dos parâmetros de sorção do nitrogênio amoniacal pela zeólita. Para avaliação dos parâmetros de sorção encontram-se apresentados nas Figuras 32 e 33 os dados experimentais linearizados conforme os modelos citados.

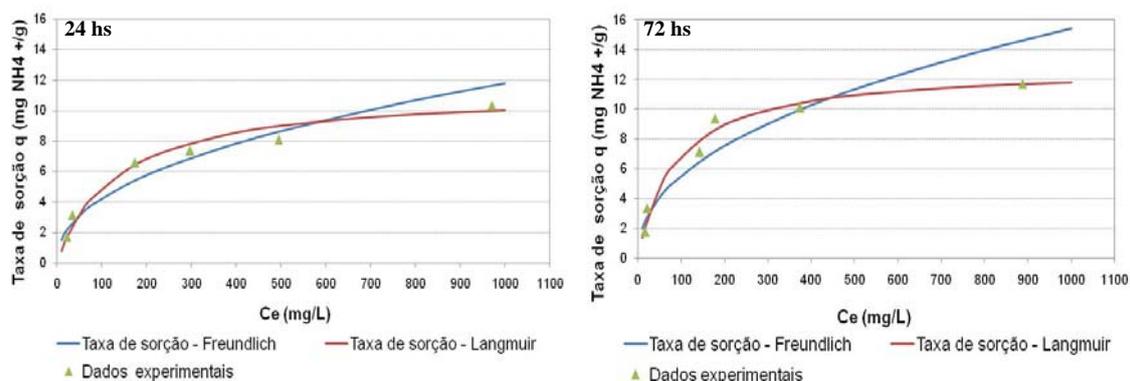


FIGURA 31. Isoterma de sorção com a zeólita e Lixiviado 1, obtida após 24 e 72 horas, respectivamente.

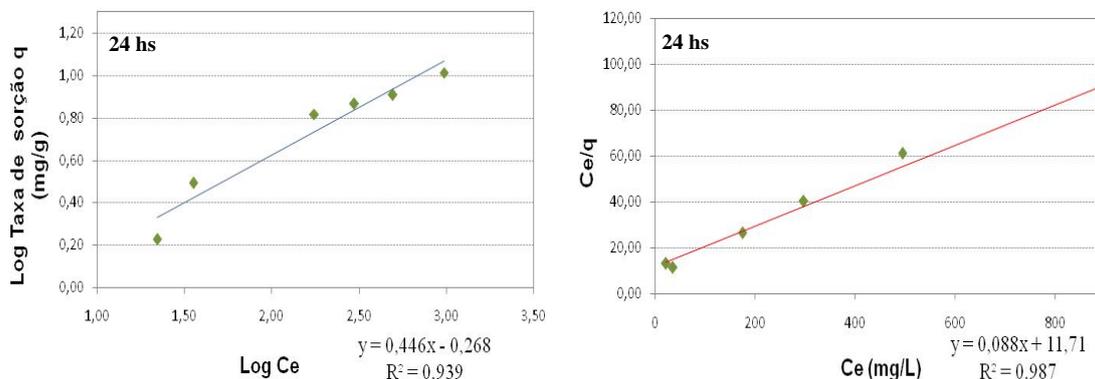


FIGURA 32. Ajuste dos dados experimentais (24 horas) às isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

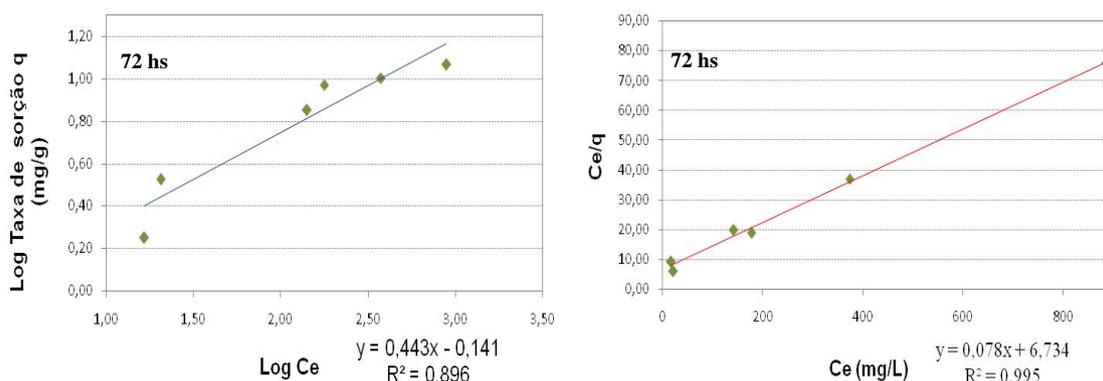


FIGURA 33. Ajuste dos dados experimentais (72 horas) às isothermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

Na Figura 31 verifica-se que a máxima taxa de sorção foi de $10 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$, para 24 horas e $12 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$, para 72 horas. Assim, é possível constatar que mesmo depois de 24 horas de agitação, a zeólita ainda possui capacidade de adsorver o nitrogênio amoniacal, no entanto, em menor proporção.

Nas Figuras 32 e 33 observa-se que os dados experimentais obtidos ajustam-se a ambos os modelos. Porém, a Isotherma de Langmuir fornece um melhor ajuste aos dados experimentais, onde se obteve um coeficiente de ajuste (R^2) muito próximo a unidade. A partir da análise dos dados acima foram calculados os parâmetros de sorção para os dois modelos citados.

Para facilitar a discussão dos resultados optou-se por apresentar e discutir os parâmetros de sorção obtidos para o Lixiviado 1, juntamente com os parâmetros do Lixiviado 2 e da solução aquosa na Tabela 16 mais adiante, logo após da apresentação das Isoformas de sorção obtidas para o Lixiviado 2 e solução aquosa. Adicionalmente, dados da literatura também foram incluídos nesta Tabela 16 para um melhor entendimento dos parâmetros de sorção encontrados nesta pesquisa.

A variação do fator de retardamento (R), com a concentração do nitrogênio amoniacal presente no Lixiviado 1 está apresentada na Figura 34. Para a determinação do fator de retardamento foram utilizados os parâmetros obtidos no ensaio de equilíbrio em lote (Tabela 16) e os valores de massa específica seca e porosidade do solo, adotados com base no campo e no ensaio de coluna ($\rho_s = 1,0 \text{ g/cm}^3$ e $n = 0,56$).

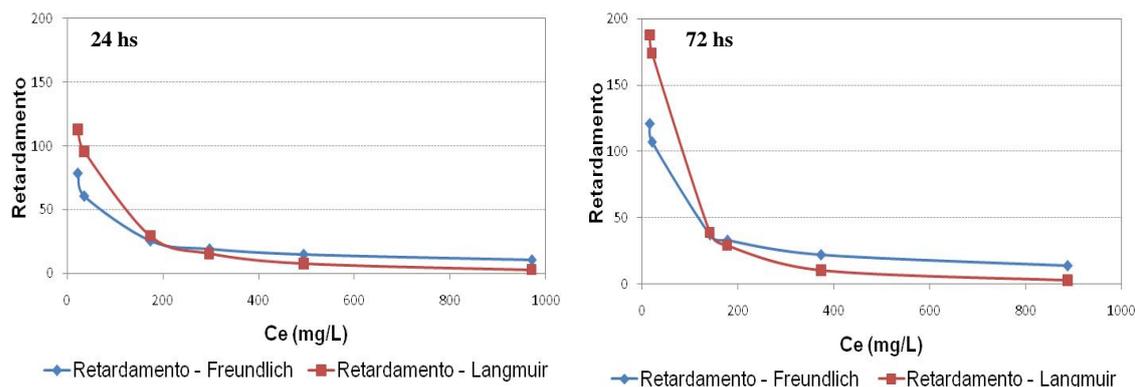


FIGURA 34. Variação do fator de Retardamento com a concentração, para 24 e 72 horas, respectivamente. Lixiviado 1.

A partir dos dados experimentais (Figura 34), pode-se observar a tendência do fator de retardamento diminuir com o aumento da concentração de equilíbrio. Nesta também é possível constatar que os maiores retardamentos foram alcançados após 72 horas, principalmente para concentrações de nitrogênio amoniacal menores que 300 mg NH_4^+ /L. Ainda é possível observar que na região de menor concentração existem os maiores valores de retardamento.

Na Figuras 35 apresentam-se as curvas de sorção obtida para o Lixiviado 2, para o tempo de 24 e 72 horas. As mesmas foram ajustadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir.

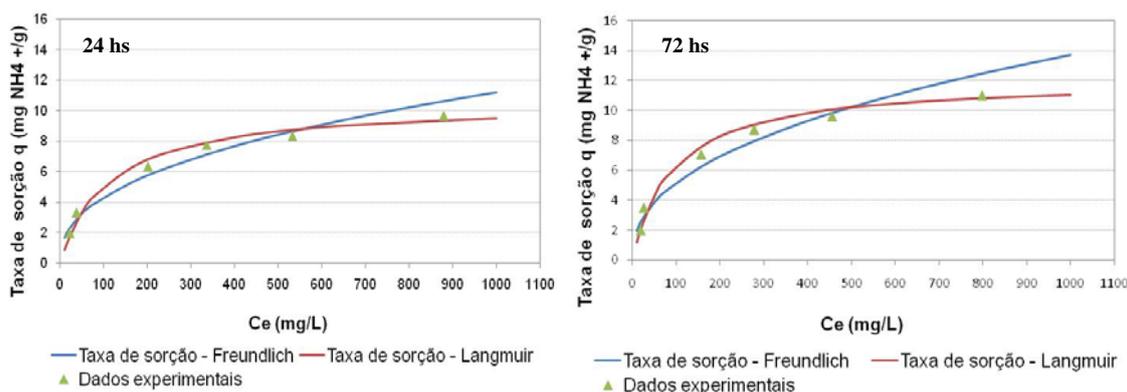


FIGURA 35. Isotherma de sorção com a zeólita e Lixiviado 2, obtida após 24 e 72 horas, repectivamente.

Nos experimentos de equilíbrio em lote com o Lixiviado 2 observou-se um bom ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich, encontrando, do mesmo modo que o Lixiviado 1, o melhor ajuste para o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,99$

– Anexo 3). A partir da aplicação destes modelos foram obtidos os parâmetros de sorção, apresentados na Tabela 16.

Nesta etapa foi possível constatar que as taxas de adsorção máximas obtidas foram um pouco menores se comparadas com o Lixiviado 1, cujos valores encontrados foram de 10 e 12 mg NH_4^+/L , para o tempo de 24 e 72 horas. Já para o Lixiviado 2 os valores encontrados foram de 9 e 11 mg NH_4^+/L , para o tempo de 24 horas e 72 horas, respectivamente. Uma provável explicação para este fato deve-se ao Lixiviado 2 apresentar uma maior quantidade de íons de cálcio se comparada ao Lixiviado 1, contribuindo assim para aumentar a competição pelos íons trocáveis da zeólita, diminuindo a taxa de sorção pelo nitrogênio amoniacal.

Na Figura 36 apresentam-se os valores obtidos para o fator de retardamento no experimento com Lixiviado 2, seguindo o mesmo procedimento utilizado para o Lixiviado 1. Verifica-se comportamento semelhante ao do Lixiviado 1, com valores maiores para concentrações menores que 300 mg NH_4^+/L . Porém, o fator de retardamento obtido neste experimento foi menor do obtido com o Lixiviado 1. Fato justificado pelas menores taxas de adsorção comparadas ao Lixiviado 1.

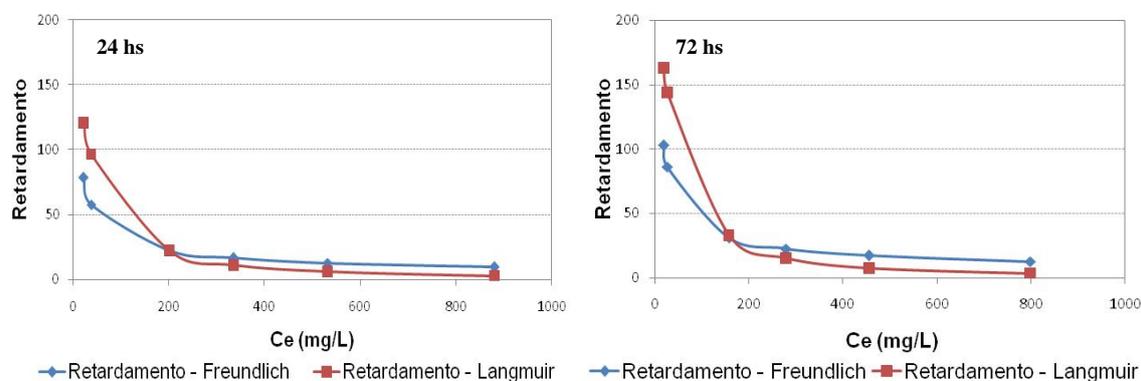


FIGURA 36. Variação do fator de retardamento com a concentração, para 24 e 72 horas, respectivamente. Lixiviado 2.

Na Figura 37 estão apresentados as isotermas de sorção obtidas com o ensaio de equilíbrio em lote com solução aquosa de cloreto de amônio. Este experimento foi realizado com objetivo de verificar a influência de outros componentes existentes nos Lixiviados 1 e 2 na capacidade de adsorção do nitrogênio amoniacal pela zeólita, já que nesta solução não teria a presença de outros íons, apenas do nitrogênio amoniacal.

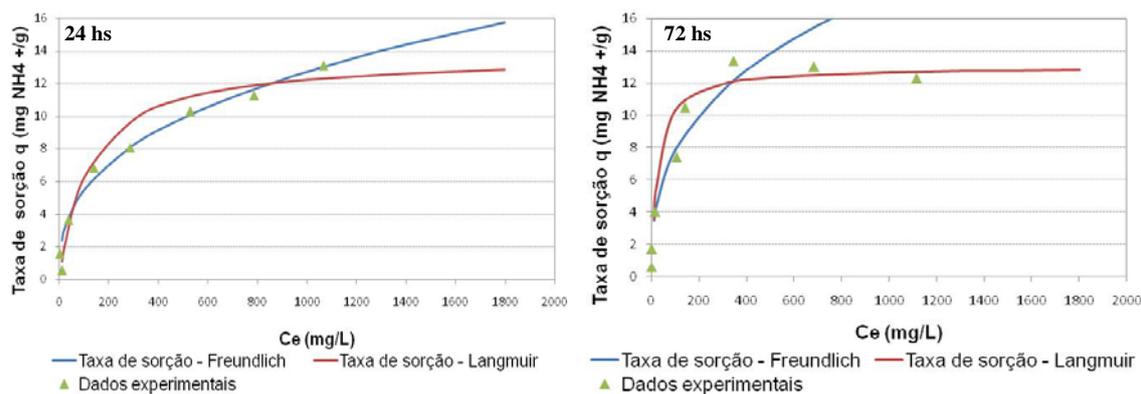


FIGURA 37. Isoterma de sorção com a zeólita e solução aquosa de cloreto de amônio, obtida após 24 e 72 horas, repectivamente.

Na análise dos dados obtidos com a solução aquosa verifica-se que o tempo de 24 horas foi o ideal para a remoção do nitrogênio amoniacal, obtendo uma taxa de sorção máxima em torno de 13 mg NH₄⁺/L.

Com base nos resultados encontrados observa-se que as isotermas de sorção obtidas para o Lixiviado 1, Lixiviado 2 e para a solução aquosa apresentam uma forma convexa e, de acordo com Barros (1996), isotermas convexas são consideradas favoráveis, pois grandes taxas de sorção podem ser obtidas com baixas quantidade de adsorventes, ver Figura 10.

Os parâmetros de sorção desta etapa também estão apresentados na Tabela 18 e os ajustes segundo os modelos de Langmuir e Freundlich encontram-se no Anexo 3.

A Figura 38 mostra os valores do fator de retardamento obtido no experimento com a solução aquosa de NH₄Cl. Nesta é possível observar valores bem mais elevados do que os obtidos com o Lixiviado 1 e 2, chegando a mais de 400, no tempo de 24 horas e mais que 700, após 72 horas, para concentrações menores que 100 mg NH₄⁺/L. Apesar de ser constatado valores próximos da taxa de adsorção para o Lixiviado 1, Lixiviado 2 e a solução aquosa, verificou-se valores mais elevados do fator de retardamento. Fato justificado, devido a solução só conter íons de amônio, facilitando a troca iônica destes íons pela zeólita.

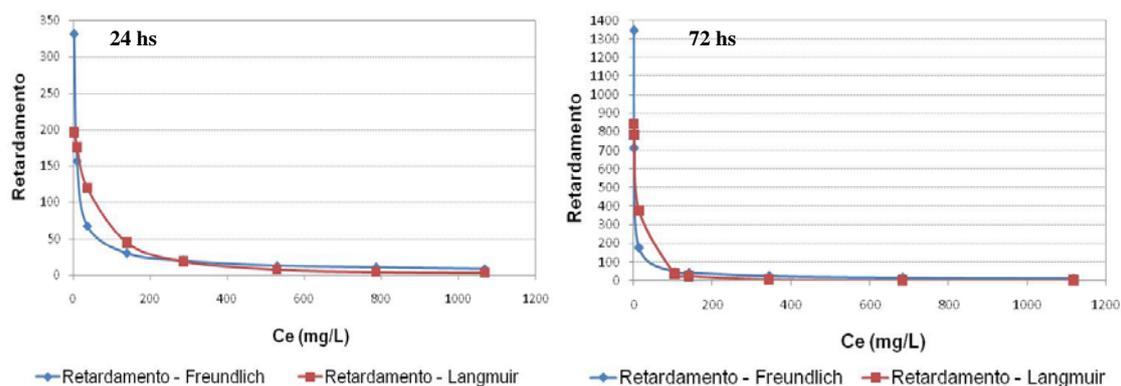


FIGURA 38. Variação do fator de retardamento com a concentração, para 24 e 72 horas, respectivamente. Solução aquosa de cloreto de amônio.

Na Tabela 16 estão apresentados os parâmetros de sorção obtidos nos experimentos de equilíbrio em lote, ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir, tanto para os Lixiviados 1 e 2, quanto para a solução aquosa de NH_4Cl . Além disso, apresenta-se nesta tabela um resumo dos parâmetros encontrados na literatura para o emprego dos modelos anteriormente citados. Entretanto, a maioria dos dados obtidos na literatura são referentes a ensaios de equilíbrio em lote com zeólita natural e solução aquosa de cloreto de amônio. Dentre os citados na Tabela 16 destacam-se Wang *et al.* (2006) e D. Karadag *et al.* (2006), onde os mesmos em suas pesquisas trabalharam com lixiviado.

Os valores dos parâmetros de sorção obtidos na presente pesquisa para o modelo de Freundlich, tanto para Lixiviado 1 e 2 quanto para a solução aquosa, estão próximos aos resultados apresentados na literatura, como em Wang *et al.* (2006) e D. Karadag *et al.* (2006) para os ensaios com lixiviado e em Qi Du *et al.* (2005), Sarioglu (2005) e Saltali *et al.* (2007) para os ensaios com solução aquosa. Quando se analisa os resultados obtidos com o emprego do modelo de Langmuir, o qual apresentou um melhor ajuste dos dados experimentais (R^2), verifica-se que os valores da capacidade máxima de sorção (β) dos Lixiviados 1 e 2 estão próximos aos resultados obtidos com solução aquosa (Saltali *et al.*, 2007; Englert & Rubio. 2005; Lei *et al.* 2008), bem como dos resultados obtidos com a solução aquosa na presente pesquisa. Esta constatação pode ser justificado pela seletividade do nitrogênio amoniacal pela zeólita natural, descrita por Ames (1960) *apud* Sarioglu (2005): $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{+2} > \text{Ca}^{+2}$.

Na presente pesquisa também foi realizada uma análise da sorção do nitrogênio amoniacal pela zeólita considerando um comportamento linear para concentrações até 300 mg NH_4^+/L , tanto para o Lixiviado 1 quanto para o Lixiviado 2, obtendo-se os seguintes valores para o coeficiente de partição (K_d): Com o tempo de 24 horas, $K_d = 28,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $26 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente para o Lixiviado 1 e Lixiviado 2. Analisando para o tempo de 72 verifica-se $K_d = 53 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $35 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente para o Lixiviado 1 e Lixiviado 2. Vale ressaltar que o fator de ajuste (R^2) obtido na análise linear da sorção, em ambos os casos, apresentou-se próximo a 0,8.

Ensaio de equilíbrio em lote também foram realizados por Ritter & Campos (2006), entretanto utilizando solo orgânico e lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ), para avaliar a atenuação ocorrida do nitrogênio amoniacal, além de outros íons. Neste caso o comportamento de sorção foi considerado linear para concentração de nitrogênio amoniacal até 750 mg/L, obtendo-se um valor do coeficiente de distribuição (K_d) de $6,4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Pivato & Raga (2006), em seus estudos de sorção com lixiviado de um aterro sanitário italiano e bentonita utilizada como *liner*, obteve através do ajuste linear para determinada faixa de concentração de nitrogênio amoniacal das isotermas de sorção valores do coeficiente de distribuição (K_d) na faixa de 4,9 a $6,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Como base no exposto acima, pode-se observar que os valores obtidos na presente pesquisa para o coeficiente de partição foram superiores aos relatados por Ritter & Campos (2006) e Pivato & Raga (2006). Isto se justifica pelo fato da zeólita apresentar uma alta capacidade de troca catiônica, facilitando uma maior remoção dos íons amônio presentes no lixiviado.

TABELA 16. Parâmetros de Sorção encontrados em literaturas em comparação com o presente estudo

Literatura	Material Adsorvente	Contaminante	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
			K_p (mg/g)	N (l/g)	R^2	β (mg/g)	α (l/mg)	R^2
Lei et al. 2008	zeólita ativada por microondas	solução aquosa de NH_4Cl	5,09	0,220	0,99	13,74	0,23	0,95
Qi Du et al. 2005	zeólita natural clinoptilolita	solução aquosa de NH_4Cl	1,36	0,279	0,99	-	-	-
Sarioglu. 2005	zeólita natural (45% clinoptilolita, 35 % mordenita, 20% outros)	solução aquosa de NH_4Cl	2,23	0,380	0,98	25,77	0,018	0,98
Wang et al. 2006	zeólita natural clinoptilolita	Lixiviado e solução aquosa de NH_4Cl	0,43	0,458	0,98	2,13	0,182	0,99
Englert & Rubio. 2005	zeólita natural (48% clinoptilolita, 30 % mordenita, 22% outros)	solução aquosa de NH_4Cl	-	-	-	12,3	-	0,97
Saltali et al. 2007	zeólita natural	solução aquosa de NH_4Cl	0,93	0,488	0,96	9,64	0,055	0,96
D. Karadag et al. 2006	zeólita natural clinoptilolita	Lixiviado	0,61	0,517	0,95	8,12	0,029	0,92
Ensaio Sorção (L1) (24 hs)	zeólita natural	Lixiviado 1	0,54	0,446	0,94	11,36	0,007	0,98
Ensaio Sorção (L1) (72 hs)	zeólita natural	Lixiviado 1	0,72	0,443	0,90	12,82	0,012	0,99
Ensaio Sorção (L2) 24 hs	zeólita natural	Lixiviado 2	0,65	0,413	0,96	10,53	0,009	0,99
Ensaio Sorção (L2) 72 hs	zeólita natural	Lixiviado 2	0,74	0,424	0,94	12,05	0,011	0,99
Ensaio Sorção (SA) 24 hs	zeólita natural	Solução aquosa de NH_4Cl	1,04	0,363	0,99	13,69	0,008	0,97
Ensaio Sorção (SA) 72 hs	zeólita natural	Solução aquosa de NH_4Cl	1,53	0,354	0,98	12,98	0,038	0,99

A seguir serão apresentados o comportamento dos outros parâmetros (pH, condutividade elétrica, cor, e DQO) também avaliados após o ensaio de equilíbrio em lote com os Lixiviados 1 e 2.

De uma forma geral, foi possível constatar, tanto para o Lixiviado 1 quanto para o Lixiviado 2, que não ocorreram alterações significativas dos parâmetros estudados com relação ao tempo do ensaio (24 e 72 horas), sendo o tempo de 24 horas suficiente para análises dos parâmetros (Figuras 39 e 40).

Verifica-se uma variação muito pequena do pH com o processo de sorção para todas as concentrações analisadas, permanecendo entre 8,6 e 9,0. Para a condutividade elétrica foram observadas maiores remoções para as maiores concentrações de nitrogênio amoniacal, obtendo-se uma remoção média de 23%. Menores remoções foram observadas para a cor, com uma taxa média de 18%. Já para DQO, a remoção foi observada a partir da concentração de 600 mg de NH_4^+ /L, com uma taxa média de 22%.

Quanto ao Lixiviado 2 foram observadas taxas de remoção menores do que as do Lixiviado 1 (Figura 40). O pH permaneceu, praticamente inalterado, com média de 8,5. A taxa média de remoção para a condutividade foi de 17%. Já para a cor a remoção foi praticamente nula. Para a DQO, constatou-se uma remoção de 12% a partir de 600 mg de NH_4^+ /L.

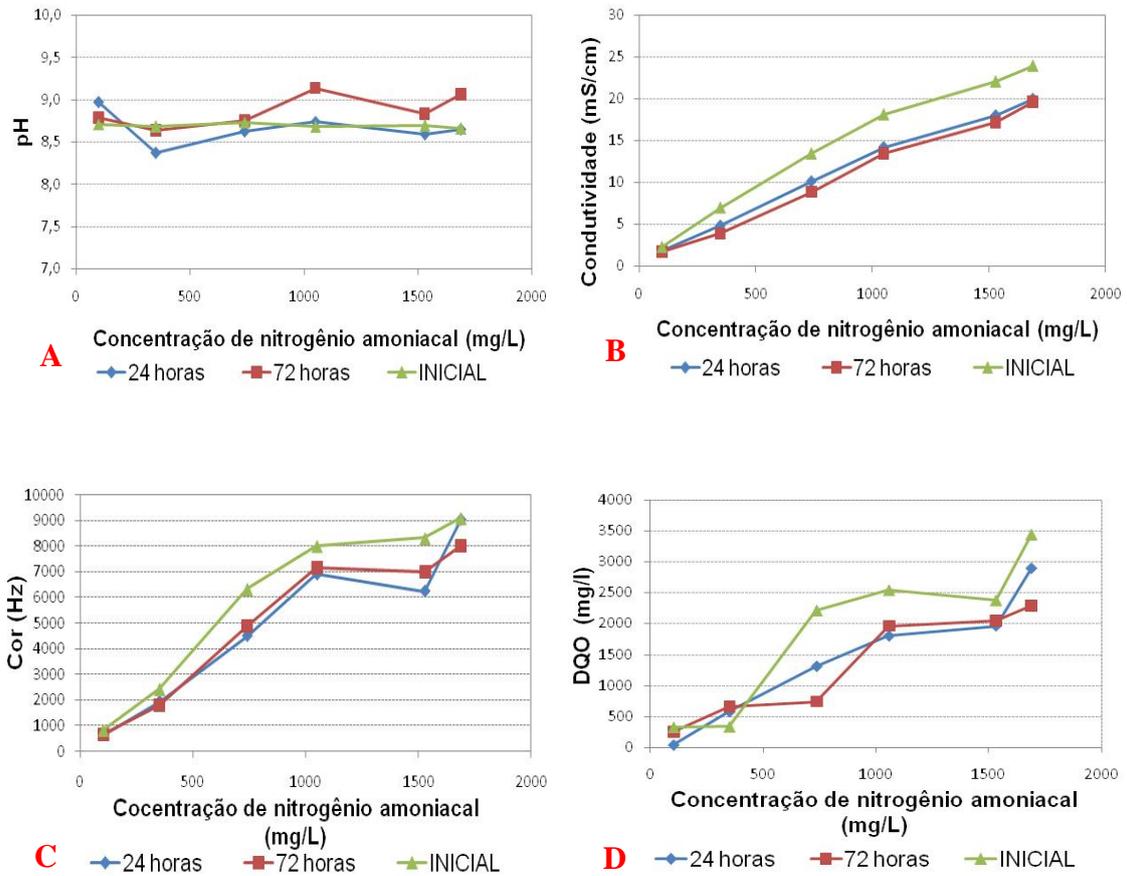
LIXIVIADO 1

FIGURA 39. Análises de pH, condutividade, cor e DQO realizadas após o ensaio de equilíbrio em lote com o Lixiviado 1.

LIXIVIADO 2

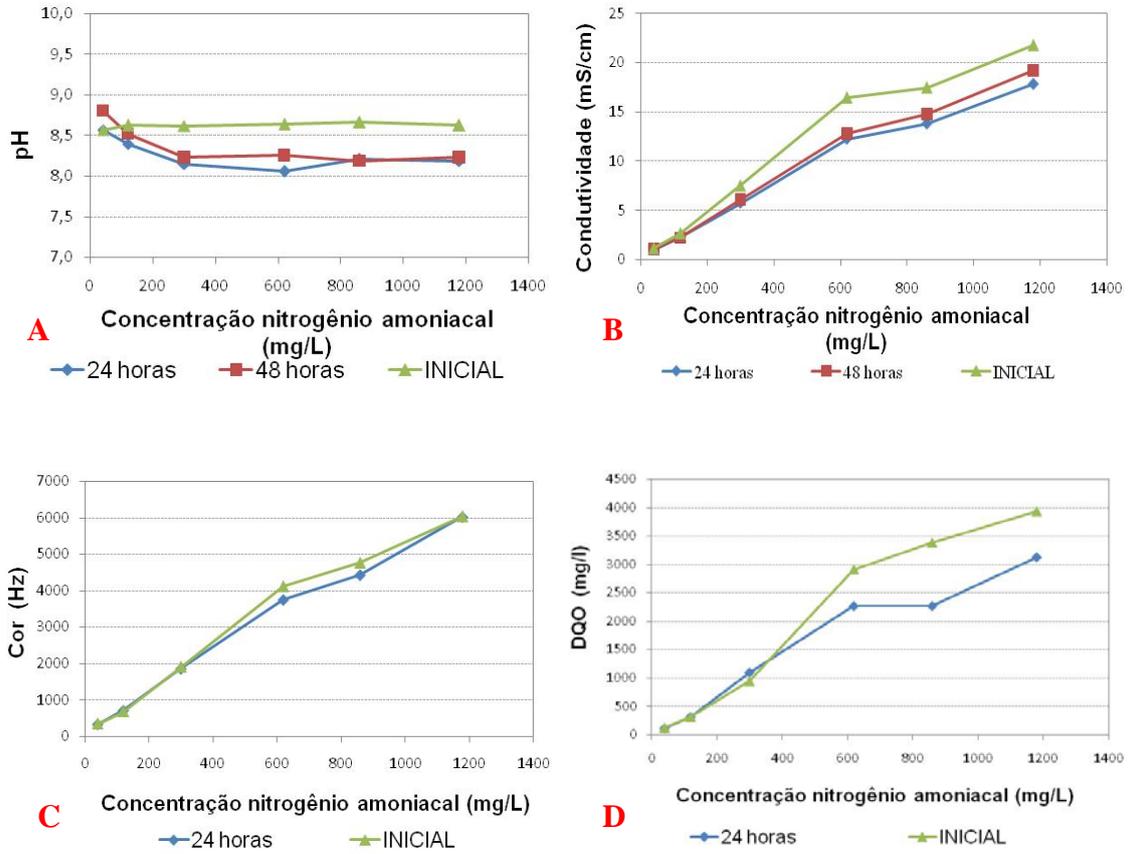


FIGURA 40. Análises de pH, condutividade, cor e DQO realizadas após o ensaio de equilíbrio em lote com o Lixiviado 2.

4.5 ENSAIO DE COLUNA E REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA

No novo Aterro Sanitário da Muribeca o lixiviado será pré-tratado com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), dessa modo, com o objetivo de simular a barreira reativa permeável no Aterro foram realizados ensaios de coluna em laboratório utilizando o lixiviado pré-tratado com Ca(OH)_2 (Lixiviado 2). Este experimento foi dividido em três etapas, na primeira foi percolado lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio (L2) seguido de *stripping*, de modo a avaliar a eficiência da zeólita natural na remoção do nitrogênio amoniacal do lixiviado, bem como avaliar seu ponto de saturação. Em seguida, foi realizada a segunda etapa referente a regeneração da zeólita com uma solução de cloreto de sódio, 1 M. Na terceira etapa, foi novamente percolado o Lixiviado 2 pela amostra de zeólita, agora regenerada. Esta última etapa teve a finalidade de verificar se a zeólita manteria a mesma eficiência na remoção do nitrogênio amoniacal obtida na primeira percolação, ou seja, avaliar eficiência da regeneração da zeólita.

As características iniciais do Lixiviado 2 empregado neste ensaio de coluna foram: concentração de nitrogênio amoniacal de $264 \text{ mg NH}_4^+ / \text{L}$, esta concentração foi adotada devido ao processo de pré-tratamento do lixiviado com Ca(OH)_2 e *stripping* obter concentrações de nitrogênio amoniacal abaixo de 300 mg/L ; o pH foi corrigido para 8,4, o qual corresponde a, aproximadamente, o pH do Lixiviado bruto (L1); e uma condutividade elétrica de 15 mS/cm . A caracterização completa do Lixiviado 2 foi descrita no Anexo 2.

A Figura 41 apresenta a curva de concentração relativa (breakthrough) obtida com a primeira percolação pela zeólita do Lixiviado 2, mantendo uma permeabilidade média de $1,48 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$. O ponto principal do ensaio de coluna é a análise desta curva de concentração relativa, geralmente, a mesma se aproxima da forma de “S” em processos de sorção. No entanto, alguns parâmetros tais como, concentração do poluente inicial, pH, taxa de fluxo, mecanismo de adsorção e diâmetro da coluna podem afetar a forma desta curva (KOON & KAUFMAN (1975) *apud* SARIOGLU (2005)).

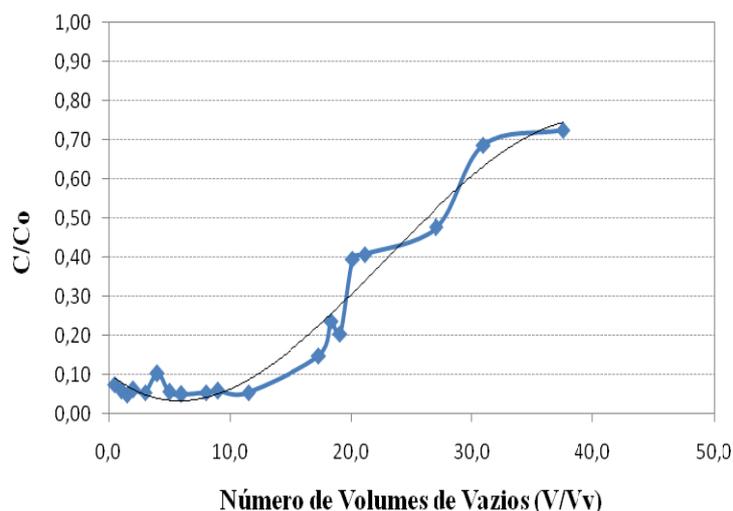


FIGURA 41. Curva de ruptura (breakthrough) de remoção de nitrogênio amoniacal pela zeólita com concentração inicial do Lixiviado 2 seguido de *stripping* de 264 mg NH⁴⁺/L.

Observa-se na Figura 41 que, até o décimo volume de vazios, o qual corresponde a 16 hs de ensaio, a relação C/Co é muito baixa, fato que representa uma elevada sorção do nitrogênio amoniacal pela zeólita. A partir deste ponto esta relação começa a aumentar tendendo a saturação da zeólita. Desse modo, o ensaio de coluna foi encerrado após 159 horas devido a questões operacionais, atingindo cerca de 70% (C/Co = 0,7) da zeólita neste período.

D. Karadag *et al.* (2008), em seu estudo com lixiviado com concentração de nitrogênio amoniacal de 200 mg de NH₄⁺/L e pH 8,3, constataram que a saturação da zeólita ocorria após 164 horas de ensaio. Os mesmos autores também verificaram que com pH de 7.5 e 6.5 este tempo de saturação foi de 260 e 148 horas, respectivamente. Com isto verifica-se que o pH influencia a capacidade de sorção do nitrogênio amoniacal pela zeólita. De acordo com a literatura, quando o pH encontra-se elevado os íons amônio ficam na forma de amônia (NH₃), não trocável e em pH baixo aumenta a competição entre o H⁺ e o NH₄⁺ pelos íons “trocáveis” da zeólita (INGLEZAKIS, 2004; QI DU *et al.*, 2005), SALTALI *et al.*, 2006). Com base nisto, D. Karadag *et al.* (2008) encontraram as maiores taxas de remoção do nitrogênio amoniacal com pH entre 6 e 8. O mesmo foi verificado por Saltali *et al.* (2006). Englert & Rubio (2005) encontraram as maiores taxas para pH de 6.

A diminuição da eficiência de remoção do contaminante a medida que o Lixiviado 2 percolava através da zeólita já era esperado, pois a zeólita apresenta um ponto de saturação, onde a capacidade de sorção do nitrogênio amoniacal é reduzida ou

é praticamente nula, também observado durante os experimentos de equilíbrio em lote e testes cinéticos.

Para estimar a longevidade da barreira reativa de zeólita para remoção de nitrogênio amoniacal do Lixiviado 2, foram negligenciadas as variações ocorridas na zeólita, como relação ao pH, reatividade decrescente do material e mudança da permeabilidade. Assim, com os dados experimentais obtidos no ensaio de coluna foi estimado o tempo de saturação, ou seja, o tempo em que deve-se substituir a zeólita em campo. Na Figura 41 é possível observar que após 159 horas, aproximadamente, 7 dias, a zeólita natural apresentou uma eficiência bastante reduzida. Entretanto, testes em coluna devem ser executados por períodos de tempo mais longos e as mudanças das características do material reativo devem ser cuidadosamente observadas.

Durante o ensaio de coluna também foram monitorados a permeabilidade, o pH e a condutividade elétrica ao longo do tempo, apresentados nas Figuras 42, 43 e 44.

Anteriormente a realização do ensaio de coluna com o Lixiviado 2 foi avaliada a permeabilidade da zeólita com relação a água deionizada, onde foi encontrado uma taxa de $2,52 \times 10^{-4}$ cm/s. Já para o Lixiviado 2 a permeabilidade média obtida foi de $1,48 \times 10^{-4}$ cm/s. Assim pode-se verificar que não houve alteração significativa na permeabilidade da zeólita com a percolação do Lixiviado 2. No entanto, durante a percolação deste lixiviado a permeabilidade foi diminuindo ao longo do tempo, como observado na Figura 42. Possivelmente, a diminuição da permeabilidade foi devido a obstrução dos poros da zeólita por algumas partículas de sólidos presentes no lixiviado. Nos estudos realizados por Park *et al.* (2002), também foi possível observar este decréscimo da permeabilidade, segundo os autores este fato ocorre devido a saturação da espécie ou devido a obstrução dos poros da clinoptilolita dificultando o fluxo.

Qi Du *et al.* (2005) relatam que quando a velocidade do influente aumenta, o tempo de detenção hidráulica diminui, resultando em uma menor remoção do nitrogênio amoniacal pela zeólita. No entanto, a permeabilidade em torno de 10^{-4} cm/s foi considerada ideal para simular a barreira reativa permeável de campo, se enquadrando na faixa utilizada nos experimentos de coluna realizados por Beltrão (2006).

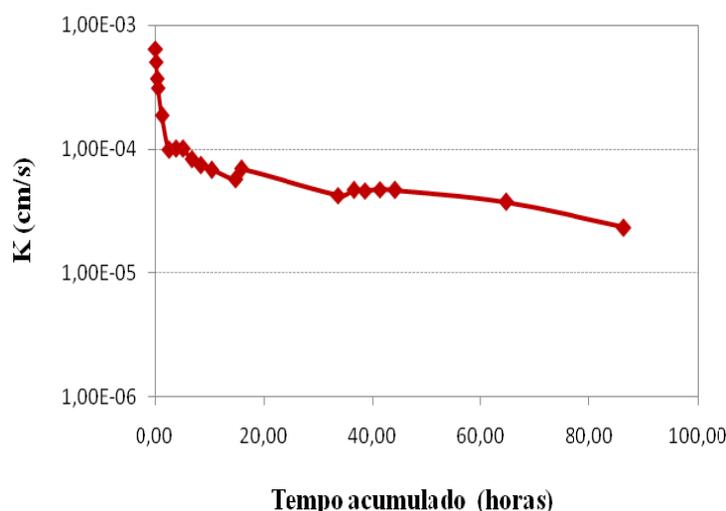


FIGURA 42. Monitoramento da permeabilidade da zeólita ao Lixiviado 2, durante o ensaio de coluna.

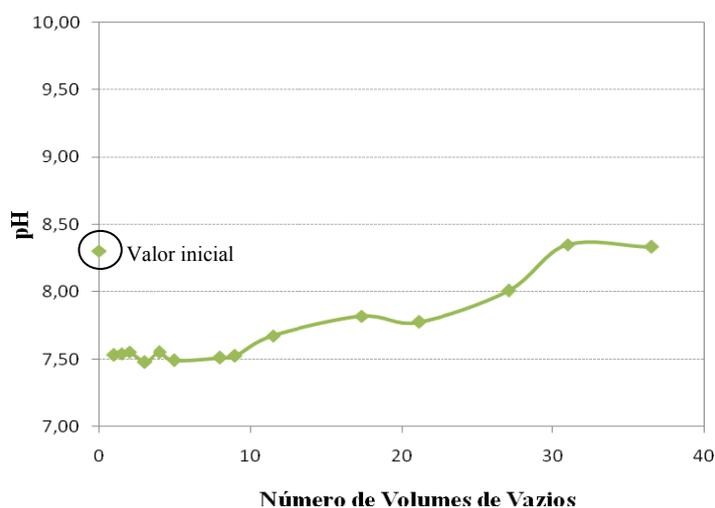


FIGURA 43. Monitoramento do pH do Lixiviado 2 durante o ensaio de coluna (Etapa 1).

Durante o ensaio de coluna (Etapa 1) foi constatado uma pequena alteração no pH do Lixiviado 2 efluente. Este apresentava pH de 8,4 antes da percolação pela zeólita e logo nos primeiros volumes percolados passou para 7,5. Ao longo do processo o pH foi aumentando, aproximando-se do pH inicial do Lixiviado 2, conforme mostra Figura 43. Isto ocorre, possivelmente, devido a remoção de grandes concentrações de nitrogênio amoniacal do lixiviado pela zeólita. A partir do décimo volume de vazios onde a remoção de nitrogênio amoniacal começa a diminuir, o valor do pH do lixiviado efluente aumenta e no decorrer do processo, quando não há mais remoção do nitrogênio amoniacal, o pH iguala-se ao inicial.

Na Figura 44 verificam-se os resultados obtidos da condutividade elétrica no Lixiviado 2 efluente. Nesta é possível observar que este parâmetro também não sofreu grandes alterações permanecendo, após o terceiro volumes de vazios, em torno de 13mS/cm, que corresponde a uma redução média de apenas de 13%. Ressalta-se que nos primeiros volumes percolados o valor da condutividade foi baixo, devido corresponder a condutividade da água de saturação da zeólita. Como a condutividade está relacionada com a quantidade de sais presentes no efluente, estes sais também podem ser removidos pela zeólita por trocas iônicas. No entanto, foi observada uma preferência pelo íon amônio, o que justifica uma pequena remoção da condutividade.

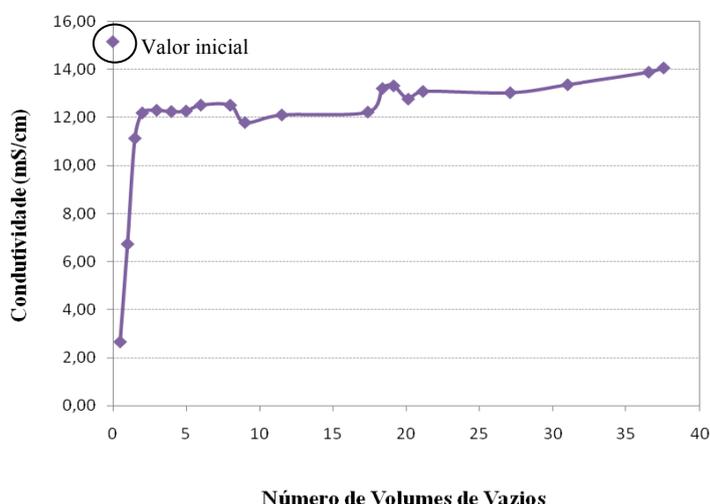


FIGURA 44. Monitoramento da condutividade do Lixiviado 2 durante o ensaio de coluna.

Completado o primeiro ciclo de percolação com o Lixiviado 2 o corpo de prova foi desmontado e retirada uma pequena amostra da zeólita para realização dos ensaios químicos. Logo em seguida o corpo de prova foi remontado e iniciado o processo de regeneração da zeólita com uma solução básica de cloreto de sódio 1 M (pH ajustado com hidróxido de sódio 0,5M). A regeneração foi realizada com uma taxa de fluxo, permeabilidade média de $4,6 \times 10^{-4}$ cm/s, o que correspondeu a 3,5 números de volumes de vazios por hora. Qi Du *et al.* (2005), utilizaram para regeneração da zeólita uma solução de 0,5 mol/l de cloreto de sódio, empregando duas taxas de fluxo, 5 e 10 números de volumes de vazios/hora.

Com a finalidade de acompanhar o processo de regeneração da zeólita, em determinados volumes de vazios a concentração de nitrogênio amoniacal foi analisada. Na Figura 45 estão apresentados os dados obtidos com o processo de regeneração da zeólita.

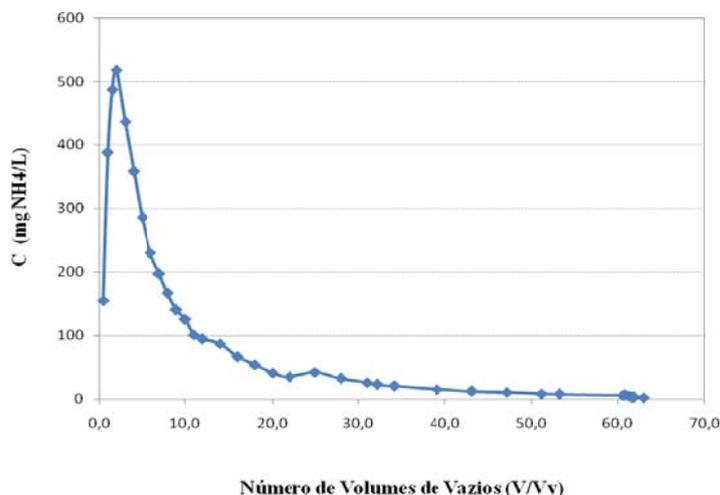


FIGURA 45. Concentração de nitrogênio amoniacal durante o processo de regeneração da zeólita.

Observou-se que nos primeiros volumes percolados da solução de cloreto de sódio a concentração de nitrogênio amoniacal foi elevada, chegando a mais de 500 mg de NH_4^+ /L, com apenas dois volumes de vazios percolados. Este fato pode ter ocorrido devido ao número de íons de sódio ser maior que o de amônio, fazendo com que a zeólita desse preferência para os íons de sódio. No decorrer do processo, com uma menor concentração dos íons amônio presentes na zeólita, estas trocas foram ficando mais lentas até estabilizarem. Verificou-se que após 55-60 volumes de vazios, o que correspondeu a, aproximadamente, 17 horas, a concentração de nitrogênio amoniacal foi reduzida no efluente para menos de 1 mg NH_4^+ /L, obtendo assim o final do processo de regeneração da zeólita. Qi Du *et al.* (2005) observaram que, durante o processo de regeneração, os maiores picos de concentração de nitrogênio amoniacal (400-500 mg/L), foram obtidos entre 2,5-5 volumes de vazios, sendo este processo concluído após 15-20 números de volumes de vazios. D. Karadag *et al.* (2008) verificaram que a remoção do nitrogênio amoniacal ocorreu rapidamente, nos primeiros 30 minutos de percolação, sendo neste estudo a regeneração total ocorrida com 15 e 23 hs, utilizando 20 e 10 g de NaCl/L, respectivamente.

Durante todo o processo de regeneração o pH da solução efluente foi monitorado e está apresentado na Figuras 46.

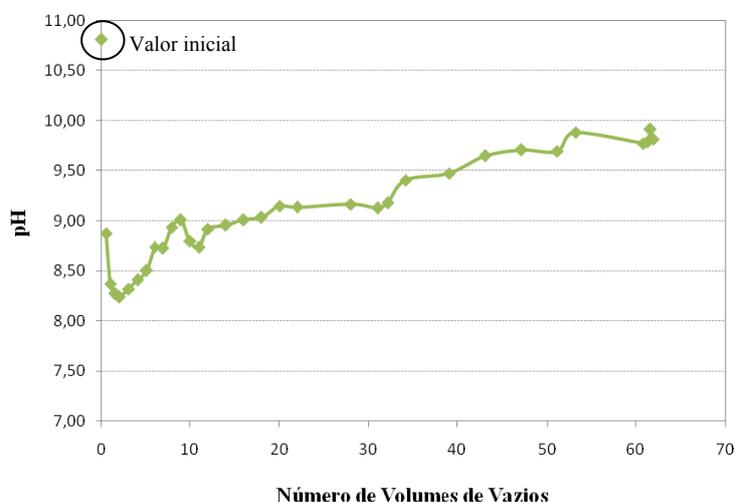


FIGURA 46. Monitoramento do pH durante o processo de regeneração da zeólita.

Durante o processo de regeneração da zeólita foi constatado que o valor do pH da solução de regeneração efluente decresceu rapidamente durante o estágio inicial da regeneração e aumentou gradualmente no decorrer do processo (Figura 46). Quando a solução de regeneração percola através da zeólita ocorre o processo descrito pela Equação 12 (Qi DU *et al.* 2005).



O decréscimo brusco ocorrido no pH da solução de regeneração efluente pode ser devido ao excesso de íons amônio presentes na zeólita, que provocou a hidrolização destes íons e esta diminuição do pH. Com o decorrer do processo o pH da solução foi aumentando gradualmente até se aproximar ao valor inicial e ao mesmo tempo a concentração de nitrogênio amoniacal foi diminuindo, até chegar a menos de 1 mg NH_4^+/L , sendo o processo de regeneração foi concluído. O mesmo foi observado nos experimentos realizados por Qi Du *et al.* (2005).

Após o processo de regeneração da zeólita foi iniciado a Etapa 3 do experimento de coluna, que consistiu em novamente percolar pela zeólita, agora regenerada, o Lixiviado 2. Este lixiviado teve as mesmas características do percolado da Etapa 1, com

uma concentração de nitrogênio amoniacal em torno de 260 mg de NH_4^+/L , pH 8,15 e condutividade de 15,4 mS/cm. Além disso, a permeabilidade média obtida nesta fase foi de $3,12 \times 10^{-4}$ cm/s, ou seja, muito próxima das taxas empregadas nas Etapas 1 e 2.

Na Figura 47 está apresentada uma comparação das curvas de concentração relativa (breakthrough) das Etapas 1 e 3.

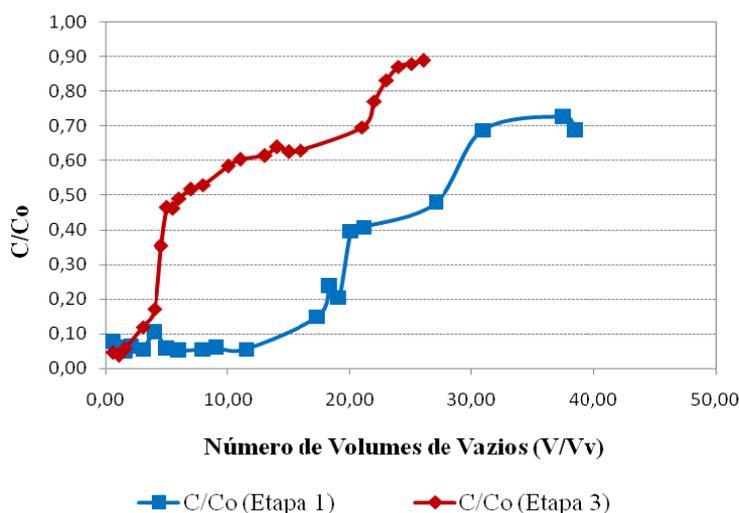


FIGURA 47. Comparação das Curvas de ruptura (breakthrough) de remoção de nitrogênio amoniacal pela zeólita obtidas nas etapas 1 e 3 de percolação do Lixiviado 2.

Verifica-se que na Etapa 3, segunda percolação do Lixiviado 2, a curva encontra-se deslocada para esquerda, devido a menor capacidade de sorção da zeólita regenerada pelo nitrogênio amoniacal. Neste caso a regeneração não foi eficiente para manter as mesmas propriedades da zeólita natural. Fato este que pode ser comprovado com a comparação da CTC da zeólita natural e após a regeneração, que foram de 130 meq/100g e 54 meq/100g, respectivamente, ou seja, 58% menor que a zeólita natural bruta. Assim, é possível concluir que o processo de regeneração empregado nesta etapa não foi eficiente. Uma hipótese para este fato seria que o número de ciclos de regeneração não foi satisfatório para uma eficiente troca catiônica entre os íons amônio da zeólita e os íons de sódio da solução de regeneração ou que, em segunda hipótese, a concentração da solução de regeneração utilizada não ter sido a mais adequada. Desta forma, deve-se ser realizado estudos mais detalhados deste processo de regeneração. No entanto, Turam *et al.* (2005) relatam que a regeneração amplia o tamanho dos microporos da zeólita e permite o aumento do número de íons amônio acessíveis aos “locais trocáveis” da zeólita.

Sarioglu (2005), nos experimentos realizados com efluente doméstico relata que a houve uma redução de 31,52% na capacidade de adsorção da zeólita após a regeneração. Porém, Qi Du *et al.* (2005), relatam que o processo de regeneração empregado em seus experimentos foi eficiente para a regeneração da zeólita, principalmente, nos primeiros ciclos de regeneração, onde foi observado um aumento na capacidade de adsorção do nitrogênio amoniacal. Assim como, Duarte *et al.* (2002) que verificaram que a CTC da zeólita estudada ficava três vezes maior após o processo de regeneração tanto com o emprego da solução com NaCl 2M quanto com NaOH 0,5 M. D. Karadag *et al.* (2008) observaram que com a zeólita regenerada houve um decréscimo no tempo de saturação da mesma e um aumento da taxa de remoção do nitrogênio amoniacal, possivelmente devido a remoção de outros cátions presentes na estrutura da zeólita, tais como K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} em substituição ao sódio durante o processo de regeneração, o qual é mais facilmente removido por outros íons.

Quanto ao monitoramento do pH e da condutividade (Figuras 48 e 49) verifica-se que nos primeiros cinco volumes de vazios percolado o pH encontra-se na faixa de 9 – 11, provavelmente devido ainda conter nos poros da zeólita a solução cloreto de sódio usada no processo de regeneração. Porém, no decorrer do experimento o pH foi diminuindo e se aproximando do pH inicial do lixiviado percolado, entre 8 - 8,5. Quanto a condutividade, logo após o segundo volume de vazios percolado, esta se igualou a condutividade inicial do Lixiviado 2, que estava em torno de 15 mS/cm.

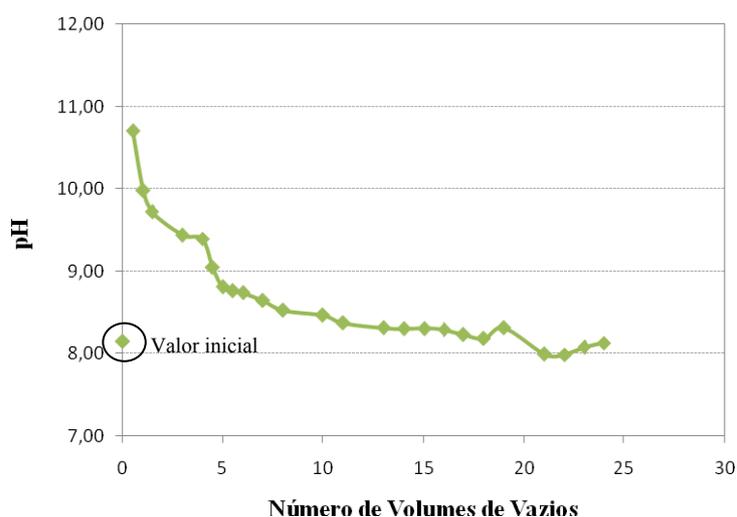


FIGURA 48. Monitoramento do pH durante a ETAPA 3 de percolação do Lixiviado 2.

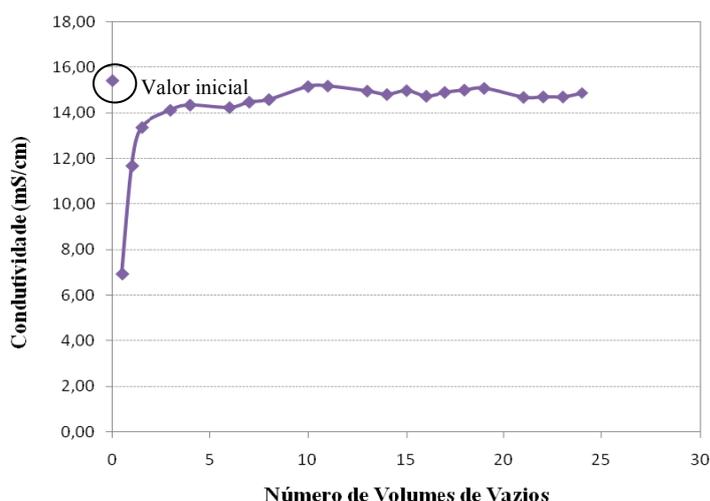


FIGURA 49. Monitoramento da condutividade durante a ETAPA 3 de percolação do Lixiviado 2.

Para melhor entender o processo de regeneração da zeólita, em todas as etapas, foram feitas análises químicas para determinação dos óxidos presentes na amostra. Estes resultados estão apresentados na Tabela 17.

Nesta tabela é possível verificar que tanto o processo de regeneração quanto as etapas de percolação do Lixiviado 2 não alteraram, significativamente, a composição do Si e do Al presentes na zeólita, fato justificado devido a estes íons pertencerem a estrutura cristalina da zeólita, não podendo ser substituído. Já para os outros íons, principalmente os de compensação (K^+ , Mg^{+2} , Na^{+2} , Ca^{+2}), verificam-se alterações significativas.

Analisando-se os íons de compensação da zeólita natural verifica-se que a maior percentagem presente em sua composição é de cálcio, seguida do potássio, magnésio e por fim do sódio.

Nas etapas analisadas do ensaio de coluna observa-se que as maiores e significativas alterações na composição da zeólita foram com relação aos íons de compensação. Verifica-se que na primeira percolação do Lixiviado 2 houve uma perda de cálcio, magnésio e sódio. O contrário ocorreu para o potássio, onde constata-se um ganho considerável.

TABELA 17. Composição dos óxidos presentes na zeólita após cada etapa do ensaio de coluna.

Óxidos Presentes	Zeólita Natural	Zeólita Contaminada 1	Zeólita regenerada	Zeólita Contaminada 2
SiO ₂	58,16	54,15	60,18	56,05
Al ₂ O ₃	7,67	7,18	7,67	7,42
CaO	9,9	4,54	4,16	3,2
Fe ₂ O ₃	6,63	6,56	7,48	6,19
K₂O	3,07	14,55	6,78	13,66
TiO ₂	0,965	0,96	1,07	0,97
P ₂ O ₅	0,905	0,87	1,14	0,87
BaO	0,245	0,26	0,18	0,17
SrO	0,235	0,14	0,09	0,09
MgO	0,17	0,11	0,11	0,11
ZrO ₂	0,16	0,14	0,16	0,13
MnO	0,105	0,09	0,09	0,07
Na₂O	0,10	0,06	0,32	0,11
Y ₂ O ₃	0,02	-	0,03	-
NiO	0,02	0,02	0,02	0,02
CuO	0,02	0,02	0,02	0,02
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,03
Rb ₂ O	0,015	0,06	0,06	0,07
P.F.	11,615	10,2	10,45	10,75

De acordo com Ames (1960) *apud* Sarioglu (2005), a ordem de afinidade da zeólita é: Cs⁺>Rb⁺>**K⁺**>Li⁺>NH₄⁺>Na⁺>Ba⁺²>Ca⁺². D. Karadag *et al.*, (2008) observou que entre os quatro íons de compensação a ordem de seletividade foi: **K⁺**>Na⁺>Ca⁺²>Mg⁺². Com base nesta ordem de seletividade observa-se que o potássio aparece com mais afinidade que os outros íons. Assim como, o NH₄⁺, que também ocupa o local dos íons com grande afinidade pela zeólita. Com isto, possivelmente a perda ocorrida dos íons Ca⁺², Mg⁺² e Na⁺² foi devido a troca com os íons amônio presentes no Lixiviado 2.

Após do processo de regeneração verifica-se uma perda dos íons K⁺ e Ca⁺², e um ganho do Na⁺² devido a troca com íons presentes na solução de regeneração NaCl. Para o Mg⁺² não houve alteração. Com a segunda percolação do Lixiviado 2 constata-se, novamente, um ganho de K⁺ e uma perda de Ca⁺² e do Na⁺² estando de acordo com a ordem de seletividade observada na literatura.

4.6 ESTUDO PARAMÉTRICO DOS DADOS OBTIDOS

Nas Figuras 50 e 51 estão apresentadas as curvas geradas analiticamente pelo programa Mathcad em comparação à experimental, sendo a planilha gerada no Mathcad apresentada no Anexo 4.

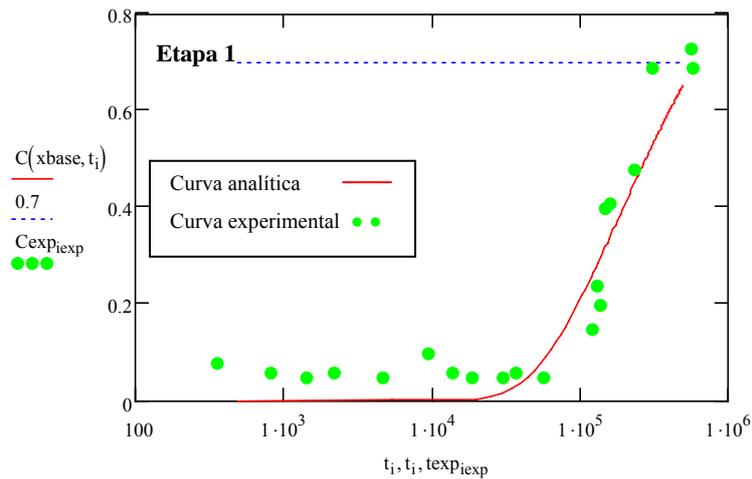


FIGURA 50. Comparação entre as curvas de concentração relativa obtida experimentalmente e através do ajuste com o programa Mathcad, para a Etapa 1.

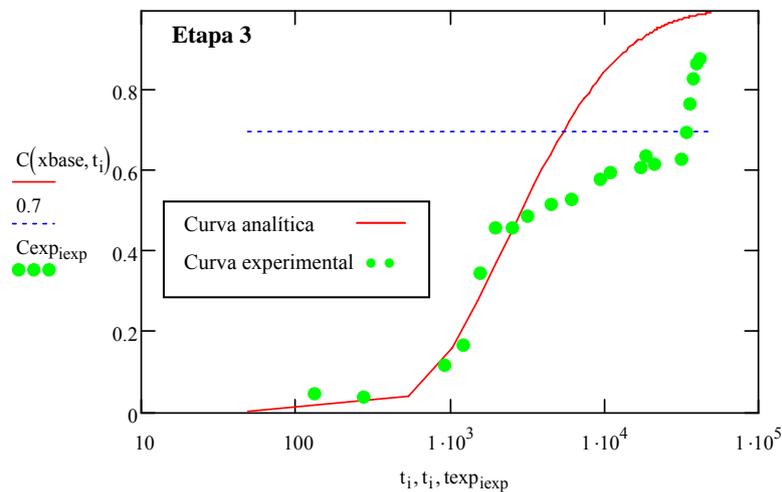


FIGURA 51. Comparação entre as curvas de concentração relativa obtida experimentalmente e através do ajuste com o programa Mathcad, para a Etapa 3.

Na análise paramétrica do retardamento do nitrogênio amoniacal pela zeólita nos ensaios de coluna, tanto da Etapa 1 quanto da Etapa 3 o valor o coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi ajustado para $0,06 \text{ cm}^2/\text{s}$. Neste estudo de BRP o valor do coeficiente

de dispersão não tem grande influência no comportamento da barreira, pois o caminho percorrido pelo o lixiviado é muito curto (9 cm).

Quanto ao fator de retardamento (R) os valores encontrados foram: para a Etapa 1, $R = 280$ e para a Etapa 3, $R = 4$. Portanto, verifica-se que na primeira etapa, com a zeólita natural, o efeito do retardamento do contaminante foi elevado, indicando uma alta remoção do nitrogênio amoniacal. No entanto, na Etapa 3, agora com a zeólita regenerada, este valor foi praticamente insignificante com relação ao anterior, não sendo satisfatória a remoção do nitrogênio amoniacal. Desta forma, constata-se a ineficiência do processo de regeneração da zeólita.

4.7 AVALIAÇÃO DOS CUSTOS DA ZEÓLITA

No levantamento realizado em março de 2007 foi verificado que o custo médio da zeólita natural ficaria na faixa de R\$ 2,60 a R\$ 3,00/kg, preço que irá depender da granulometria da mesma. E entre 4,20/kg a R\$ 5,00/kg com o frete para Pernambuco já incluído.

Com base nos resultados anteriormente apresentados e discutidos foi realizada uma avaliação dos custos para aplicação da zeólita estudada na barreira reativa permeável que compõe o sistema bioquímico da Estação de Tratamento de Lixiviado do Aterro da Muribeca. Esta barreira possui 1,5m de largura, 1,5m de altura e 0,1 m de espessura, sendo sua concepção mais detalhada descrita por Beltrão (2006). Considerando uma densidade de 1g/cm^3 adotada nos ensaios de coluna obteve-se que são necessários, aproximadamente, 225kg de zeólita natural para compor a BRP do Aterro da Muribeca. Portanto, são necessários 900 kg de zeólita por mês, haja vista que a cada sete dias a zeólita deve ser substituída. Como a custo da zeólita com frete para Pernambuco varia entre R\$ 4,20/kg a R\$ 5,00/kg (março/20007) poderão ser gastos um total de R\$ 4.500,00 por mês na compra de zeólita para compor uma barreira reativa do Aterro da Muribeca.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

5.1 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- A partir dos testes cinéticos foi possível verificar que com as menores concentrações de nitrogênio amoniacal presentes nos lixiviados foram obtidas as maiores taxas de remoção deste contaminante. Esta remoção ocorreu rapidamente, nas primeiras 6 horas de agitação, sendo observado posteriormente um comportamento decrescente tendendo a estabilização.
- Com base no modelo de Langmuir, o qual apresentou o melhor ajuste das isotermas de sorção aos dados experimentais obtidos, foi verificado que a zeólita natural apresentou alta capacidade de sorção do nitrogênio amoniacal presentes nos lixiviados, com média de 12,4 mg NH_4^+ /L, cujos valores se aproximaram das taxas de sorção constatadas para a solução aquosa de cloreto de amônio,
- Quanto aos outros parâmetros estudados, tanto no Lixiviado bruto quanto no Lixiviado pré-tratado, verificou-se uma pequena variação do pH com o processo de sorção. A condutividade elétrica e a DQO diminuíram em relação ao valor inicial, sendo este decréscimo mais acentuado para as concentrações mais elevadas. Quanto a cor do lixiviado não foram constatadas alterações significativas com a utilização da zeólita natural.
- A barreira reativa permeável composta por zeólita natural, simulada pelo ensaio de coluna, foi eficiente na remoção de nitrogênio amoniacal presente no Lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*. Ao longo deste ensaio de coluna também foi constatado uma diminuição da permeabilidade da zeólita com relação ao lixiviado, possivelmente devido a colmatação da zeólita.

- A zeólita regenerada não se mostrou eficiente na remoção de nitrogênio amoniacal uma vez que o processo de regeneração não foi satisfatório para manter as mesmas propriedades da zeólita natural, sendo comprovada com análise da capacidade de troca de cátions que era de 150meq/100g para a zeólita natural e ficou com 54meq/100g para a zeólita regenerada.
- Na análise da zeólita natural após cada etapa do ensaio de coluna e regeneração foi observada uma perda dos íons de cálcio, magnésio, sódio e uma preferência pelo potássio, obedecendo a ordem de seletividade dos íons relatada na literatura para zeólita.
- Considerando os ensaios realizados em escala de bancada, a técnica de barreira reativa composta de zeólita natural apresenta-se promissora para um sistema de polimento final de tratamento do lixiviado do Aterro da Muribeca.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHAS FUTUROS

- Realizar o procedimento experimental aplicado nesta pesquisa com outros materiais reativos para verificar o mais eficiente para o tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos;
- Realizar um estudo de seletividade dos principais íons presentes no lixiviado, incluindo os íons amônio, com zeólita natural para melhor compreender o processo de troca iônica;
- Testar outras formas de regeneração da zeólita, podendo avaliar a eficiência da salmora como uma solução de regeneração da zeólita contaminada por lixiviado;
- Realizar a modelagem dos dados obtidos do ensaio de coluna, para obter a capacidade máxima de adsorção da zeólita e os parâmetros de transporte de contaminantes.
- Fazer o dimensionamento hidráulico da barreira reativa permeável composta de zeólita natural.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. (2004). Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. *Química Nova*, v. 27, n. 2, p. 315-319.

ALCÂNTARA, M. K; CAMARGO, O. A. (2001). Isotermas de adsorção de Freundlich para cromo (III) em latossolos. *Scientia Agrícola*, v. 58, n. 3, p. 567-572.

ALCÂNTARA, P.B. (2007). *Avaliação da influência da composição de resíduos sólidos urbanos no comportamento de aterros simulados*. Tese de Doutorado - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 364 p.

ALVES, J.F.; LANGE, L.C. (2004). Avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica de líquidos lixiviados de aterros sanitários utilizando reagente de fenton. In: *XI SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Natal-RN.

ALVES, M. C. M. (2006). Notas de aula da disciplina de pós-graduação: *Geotecnia Ambiental*.

ALVES, M. C. M.; BELTRÃO, K. G. Q.; JUCÁ, J. F. T. (2006). Assessment of Metals Sorption in the Permeable Reactive Barrier of the Leachate Treatment System of Muribeca Landfill, Recife, Brazil. In: *5th International Congress on Environmental Geotechnics*, Cardiff - Wales, United Kingdom.

AMOKRANE, A., COMEL, C., VERON, J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water research*, v. 31, n. 11, p. 2775-2782.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20. ed. Washington: American Public Health Association. 1220 p.

APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd ed. 650 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT):

_____*NBR 6508* (1984) – Determinação da Massa Específica.

_____*NBR 6457* (1986) – Amostra de Solo – Preparação para Ensaio de Compactação e Ensaio de Caracterização.

_____*NBR 6459* (1984) – Solo – Determinação do Limite de Liquidez.

_____*NBR 7180* (1984) – Solo – Determinação do Limite de Plasticidade.

_____*NBR 7181* (1984) – Análise Granulométrica.

BARROS, M. A. S. D. (1996). *Remoção de Cr+3 de Efluentes Industriais e Sintéticos por Ação de Ocorrência Natural de Clinoptilolita*. Dissertação de Mestrado - Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá-PR.

BELTRÃO, K.G.Q.B. (2006). *Sistema de barreira bioquímica como alternativa para o tratamento de percolado*. Tese de Doutorado - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 168 p.

BELTRÃO, K. G. B.; JUCÁ, J. F. T. (2004). Alternativa para tratamento de chorume em aterros sanitários - sistema de barreira bio-química. In: *XI SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Natal-RN.

BELTRÃO, K.G.B.; JUCÁ, J.F.T.; BRITO, A.R.; ALVES, M.C.M. (2005). Sistema de barreira bio-química como alternativa de tratamento para chorume em aterros sanitários. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Campo Grande-MS.

BIDONE, F.R.A., POVINELLI, J. (1999). *Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos*, 1. ed. v. 1, São Carlos: EESC-USP. 109 p.

BIDONE, R.F. (2007). *Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: estudo de caso:*

Central de Resíduos do Recreio, em Minas Do Leão/ RS. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP. 138 p.

BOOKER, N. A.; COONEY, E. L.; PRIESTLEY, A. J. (1996). Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite, *Water Science Technology*. n. 34, p. 17–24.

BORGES, A. F. (1996). *Avaliação dos mecanismos de transporte de Hexaclorociclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ*. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ. 205 p.

BOSCO, S. M. D.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. (2004). Aplicação da zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre cátions e processo de dessorção. *Eclética Química*, v. 29, p. 47 -56.

CASTILHOS JUNIOR, A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. (2003). *Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos*. In: CASTILHOS JUNIOR, A.B (Coord.). *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. Rio de Janeiro, ABES, Projeto PROSAB, 280p.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. (2001). Investigação para remediação. *Projeto CETESB – GTZ*. 77 p.

CHEN, P.H. (1996). Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment. *Environment. International*, v. 22, p. 225–237.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 357, de 17 de março de 2005*: 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. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 15 de março de 2007.

COSTA, C. H. R. (2006). *Estudo de mistura solo-carvão ativado como barreira reativa no tratamento de lixiviados de resíduos sólidos*. Dissertação de Mestrado – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo-RS. 118 p.

COSTA, P. O. S. (2002). *Avaliação em laboratório do transporte de contaminantes no solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA*. Dissertação de mestrado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. 188 p.

DIAMADOPOULOS, E. (1994). Characterization and Treatment of Recirculation-stabilized Leachate. *Water Research*, v. 28, n. 12, p. 2439-2445.

D. KARADAG; KOC, Y.; TURAN, M.; ARMAGAN, B. (2006). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Harzardous Materials*, v. 136, p. 604-609.

D. KARADAG; TOK, S.; AKGUL, E.; TURAN, M.; OZTURK, M.; DEMIR, A. (2008). Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gordes clinoptilolite. *Journal of Harzardous Materials*, v. 153, p. 60-66.

DUARTE, A. C. P.; MONTE, M. B. M.; LUZ, A. B.; LEAL, G. P. (2002). Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. In: *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Recife-PE.

EL-FADEL, M., BOU-ZEID, E., CHAHINE, W., ALAYLI, B. (2002). 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.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. (1997). *Manual de métodos de análise de solo*. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Rio de Janeiro, 2. ed. p. 212.

ENGLERT, A.H.; RUBIO, J. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*. v. 75, p. 21-29.

FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. (2005). Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. In: *XIII Jornada Científica – CETEM*, Rio de Janeiro-RJ.

FAN, H. J; SHU, H. Y.; YANG, H. S.; CHEN, W. C. (2006). Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. *Science of the Total Environment*. 361, p. 25-37.

FERREIRA, J.A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T.C.A.; CAMPOS, J.C.; LIMA, P.Z.M. (2001). Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do estado do Rio de Janeiro. In: *21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, João Pessoa-PB.

FIRMO, A.L.B. (2006). *Análise comportamental de parâmetros físico-químicos e geração de gás numa célula experimental no Aterro da Muribeca-Pe*. Monografia de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 70 p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J.A. (1979). *Groundwater*. Englewood Cliffs, London: Prentice-Hall, p. 604.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. (2002). Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorventes de metais em água. *Química Nova*, v. 25, n. 6, p. 1081 – 1082.

GEOCITIES, 2007. *Parâmetros de qualidade da água*. Disponível em: <<http://www.geocities.com/wwwweibull/Param.htm>>. Acesso em: dezembro de 2007.

GIANNETO, P. (1989). Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: *Síntese de zeólitas*. Editorial Inovation Tecnológica.

GUSMÃO, A. D. (2002). *Águas subterrâneas – Aspectos de contaminação e remediação*. Recife: EDUPE. 194 p.

HAMADA, J. (1997). *Estimativas de Geração e Caracterização do Chorume em Aterros Sanitários*. In: *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu-PR*.

HAMADA, J.; MATSUNAGA, I. (2000). *Concepção do Sistema de Tratamento de Chorume para o Aterro Sanitário de Ilhéus – BA*. In: *IX Congresso Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Seguro – BA*.

ILIES, P.; MAVINIC, D. S. (2001). The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate. *Water Research*, v. 35, p. 2065-2072.

IM, J.H.; WOO, H.J.; CHOI, M.W.; HAN, K.B.; KIM, C.W. (2001). Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic/aerobic system. *Water Research*, v. 35, p. 2403-2410.

INGLEZAKIS, V. J. (2004). The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *Journal of colloid and interface science*, v. 281, p. 68-79.

IWAI, C. K. (2005). *Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos*. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru-SP. 205 p.

JORGENSEN, T. C.; WEATHERLEY, L. R. (2003). Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*, v.37, p. 1723 – 1728.

JUCÁ, J.F.T. (2003). Disposição final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil. In: *5º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental – REGEO 2003, Porto Alegre-RS*.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M.Y. (2003). Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 1413-1420.

KESRAOUI-OUKL, S.; CHEESEMAN, C.; PERRY, R. (1993). Effect of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environmental Science Technology*. n. 27, p. 1108–1116.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. (2006). Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, n. 28, p. 80-100.

LAGERKVIST, A.; COSSU, R. (2005). Leachate Recirculation: Concepts And Applications. In: *Proceedings Sardinia, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy. Cagliari: CISA.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. The Environmental Resources Management Group (1994): *Hazardous Waste Management*. McGraw-Hill, Inc., Singapore. 1146 p.

LANGE, L. C.; COELHO, H. M. G.; ALVES, D. F. W. S.; FERREIRA, C. F. A.; SIMÕES, G. F. (2003). Metodologia para análises laboratoriais de resíduos sólidos urbanos, líquidos lixiviados de aterros sanitários e solos. In: CASTILHOS JUNIOR, A.B (Coord.). *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. Rio de Janeiro, ABES, Projeto PROSAB, 280p.

LANGE, L.C.; SIMÕES, G. F.; FERREIRA, C. F. A.; COELHO, H. M. G. (2002). Estudo do transporte de contaminantes em meios porosos aplicados a aterros de disposição de resíduos sólidos. In: *Alternativas de disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades*. Coletânea de trabalhos técnicos. Rio de Janeiro: RIMA, ABES.

LEI, L.; LI, X.; ZHANG, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeólita. *Separation Purification Technology*, v. 58, n. 3, p. 359 – 366.

LEITÃO, R.L.F. (2006). *Remoção de nitrogênio amoniacal de efluente de reator hidrolítico de lodo primário de estação de tratamento de esgotos utilizando adsorção em zeólita visando à produção de fonte de carbono para desnitrificação*. Dissertação Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

LIMA, J.D. (1995). *Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil*. Rio de Janeiro-RJ. ABES. 267 p.

LINS, E.A.M. (2003a). *A utilização da capacidade de campo na estimativa do percolado gerado no aterro da Muribeca*. Dissertação de Mestrado – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 125 p.

LINS, E.A.M ; SILVA, F.M.S. ; FIRMO, A.L.B. ; LINS, C.M.M. ; ALVES, I.R.F.S. (2007). Utilização do hidróxido de cálcio como pré-tratamento do lixiviado da estação de tratamento do Aterro da Muribeca - PE. In: *VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'2007 e o V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos - Geossintéticos'2007*, Recife-PE.

LINS, F. A. (2003b). *Remoção de Níquel e Zinco utilizando zeólita natural estabilizada através do processo de troca iônica*. Dissertação Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 106 p.

LINS, M. C. M. (2005). *Avaliação microbiológica e fitotóxica do chorume da Estação de Tratamento do Aterro da Muribeca-PE*. Dissertação Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 91 p.

LUNA, Y.; OTAL, E.; VILCHES, L. F.; VALE, J.; QUEROL, X.; PEREIRA, C. F. (2006). Use of zeolitised coal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study. *Waste Management*, v. 27, n. 12, p. 1877-1883.

LUZ, A.B. (1995). *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*. Série Tecnológica Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. 35 p.

MARANÓN, E.; ULMANU, M.; FERNANDEZ, Y.; ANGER, I.; CASTRILLÓN, L. (2006). Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1402-1409.

MARIANO, M.O.H.; MACIEL, F.J.M.; FUCALE, S.P.; JUCÁ, J.F.T.; BRITO, A.R. (2007). Estudo da composição dos RSU do projeto piloto para recuperação do biogás no Aterro da Muribeca/PE. In: *VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental – REGEO' 2007 e V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos – Geossintéticos'2007*, Recife.

METCALF E EDDY. (2003). *Waste engineering: Treatment and reuse*. 4. ed. Boston: McGraw-Hill. 1819 p.

MILLER, N. (2005). Locally available adsorbing materials, sediment sealing and flocculants for chemical remediation of lake and stream water. *Analytical & Environmental Consultants*, p. 82.

NOBRE, M. M. M.; NOBRE, R. C. M. (2005). Remediação de solos. *Revista Química e Derivados*. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd41>. Acesso em: 10 novembro de 2007.

NOBRE, M. M. M.; NOBRE, R. C. M.; PEREIRA, P. A.; PEREIRA, E. A. (2007). Ensaio de laboratório para garantia da qualidade da execução de uma barreira reativa permeável. In: *VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental – REGEO' 2007 e V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos – GEOSSINTÉTICOS*, Recife-PE.

OLIVEIRA, D. M.; CARA, D. V. C.; XAVIER, P. G.; SOBRAL, L. G. S.; LIMA, R. B.; ALMEIDA, A. L. (2006). Fitorremediação: o estado da arte. *Série tecnologia ambiental*, STA – 39. CETEM.

OLIVEIRA, F.J.S.; JUCÁ, J.F.T. (2004). Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 3, p. 211-217.

OTAL, E.; VILCHES, L. F.; MORENO, N.; QUEROL, X.; VALE, J.; PEREIRA, C. F. (2005). Application of zeolitised coal fly ashes to the depuration of liquid wastes. *Fuel*, v. 85, p. 1440-1446.

PACHECO, J. R.; ZAMORA, P.P. (2004). Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). In: *XI SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Natal-RN.

PAES, R.F.C. (2003). *Caracterização do chorume produzido no Aterro da Muribeca – PE*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB. 150 p.

PALMA, J. B.; ZUQUETTE, L. V.; ELIS, V. R. (2004). Comportamento de frentes de contaminação a partir de modelagem com diferentes valores de parâmetros de sorção. *Revista brasileira de geociências*, v. 34, p. 175-186.

PARK, J. B.; LEE, S. H.; LEE, J. W.; LEE, C. Y. (2002). Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and metals using clinoptilolite (01 – 29B). *Journal Hazardous Materials*, v. 95, p. 65 – 79.

PAULA, E. H. (1999). *Estudo experimental do transporte e retenção de Zn e Cu em um solo arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 126 p.

PERGHER, S. B. C.; CAOVIALLA, M.; DETONI, C.; MACHADO, N. R. C. F. F. (2005). Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólitas NaX. Efeito da Granulometria. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 397 – 401.

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

PHILIPPI, A. Jr.; MALHEIROS, T. F. (2005). Águas Residuárias: Visão de Saúde Pública e Ambiental. In: *Saneamento, Saúde e Ambiente: Fundamentos para em desenvolvimento sustentável*. Barueri, SP.

PIVATO, A.; RAGA, R. (2006) Tests for the evaluation of ammonium attenuation in MSW landfill leachate by adsorption into bentonite in a landfill liner. *Waste Management*, v. 26, p. 123–132.

QI DU; LIU, S.; CAO, Z.; WANG, Y. (2005). Ammonia removal from aqueous solution using natural chinese clinoptilolite. *Separation purification technology*, v. 44, p. 229 – 234.

REICHERT, G. A. (2007). *Resíduos Sólidos: Projeto operação e monitoramento de aterros sanitários*. Guia do profissional em treinamento da rede ReCESA- Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental. 109 p.

REINHART, D.R.; GROSH, C.J., (1998). Analysis of Florida MSW Landfill Leachate Quality. *Florida Center For Solid and Hazardous Waste Management*. Final Report #97-3.

RITTER, E.; EHRLICH, M.; BARBOSA, M. C. (1995). A difusão molecular no transporte de poluentes através dos solos. In: *III Simposio sobre Barragens de Rejeitos e Disposicao de Residuos, REGEO' 1995*. Ouro Preto, MG.

RITTER, E.; CAMPOS, J. C. (2006). Avaliação da sorção e difusão de íons inorgânicos do chorume e da argila do aterro metropolitano de Gramacho (RJ). *Solos e Rochas*. São Paulo-SP. v. 29, p. 77-88.

ROZIC, M.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; KURAJICA, S.; VANCINA, V.; HODZIC, E. (2000). Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research*. v. 34, p. 3675- 3681.

SALTALI, K.; SARI, A.; AYDIN, M. (2007). Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality. *Journal of Harzardous Materials*, v. 141, p. 258-263.

SANTANA-SILVA, F. M. (2008). *Avaliação do método de precipitação química associados so dtrippind de amônia no tratamento do lixiviado do Aterro Muribeca-PE*. Dissertação Mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 133 p.

SARIOGLU, M. (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, v. 41, p. 1-11.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. (2001). *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. 1.ed., São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234 p.

SEGATTO, L. M.; SILVA, C. L. (2000). Caracterização do Chorume do Aterro Sanitário de Bauru. In: *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental - AIDIS*, Porto Alegre - RS.

SERAFIM, A.C. GUSSAKOV, K.C. SILVA, F. CONEGLIAN, C.M.R. BRITO, N.N. SOBRINHO, G.D. TONSO, S. PELEGRINI, S. (2003). Chorume, Impactos Ambientais e Possibilidades de Tratamentos. In: *III Fórum de Estudos Contábeis. Faculdades Integradas Claretianas*. Rio Claro – SP.

SILVA, A.C. (2002). *Tratamento do percolato de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. 111 p.

SILVA, J. D.; MARTINS, C. L.; RODRIGUES, M. C.; MÁXIMO, V. A.; CASTILHOS Jr, A. B. (2007). Caracterização físico-química e biológica do lixiviado produzido na Aterro Sanitário de Biguaçu – CS. In: *24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Belo Horizonte-MG.

SOBRINHO, M.A.M. (2005). Notas de aula da disciplina de pós-graduação: *Controle da Poluição da água*.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; BARROS, M. A. S. D.; MACHADO, N. R.; PEDROZA, S. A. O. (1998). Remoção de Cr^{+3} de Efluentes Industriais e Sintéticos por Ação de Clinoptilolita de Ocorrência Natural. *Catalysis Y Adsorbentes*, p. 219-224.

SOUTO, G.D.B.; POVINELLI, J. (2007). Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. In: *24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Belo Horizonte-MG.

TCHOBANOGLIOUS, G., THEISEN, H., VIGIL, S. A. (1993). *Integrated solid waste management – engineering principles and management issues*. New York: McGraw-Hill. 978 p.

TURAN, M.; GULSEN, H.; CELIK, M. S. (2005). Treatment of landfill leachate by a combined anaerobic fluidized bed and zeólita column system. *Journal Environmental Engineering*, v. 131, p. 815-819.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - US EPA (1998). *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*. Office of Research and Development, Washington.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US EPA (1992). *Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington.

VON SPERLING, M. (1996a). Introdução da qualidade da água e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/ Universidade Federal de Minas Gerais. p. 243.

VON SPERLING, M. (1996b). Lagoas de estabilização. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/ Universidade Federal de Minas Gerais. 134 p.

WAKIDA, F. T. & LERNER, D. N. (2005). Non-agricultural Sources of Groundwater Nitrate: a Review and Case Study. *Water Research*, v. 39, p. 3–16.

WANG, Y.; LIU, S.; XU, Z.; HAN, T.; CHUAN, S.; ZHU, T. (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 735–740.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. (1992). Principles of Contaminant Transport in Soils. *Elsevier Science Publishers B. V.* 327 p.

ANEXO 1 – Caracterização da zeólita

Análises químicas da zeólita

Determinação óxidos constituintes da zeólita.

Para estas determinações as amostras de zeólita foram finamente pulverizadas. Uma porção da amostra foi levada para a estufa a 110°C para eliminação da água de adsorção, e então levada a mufla a 1000°C por 2 horas para determinação da perda ao fogo. Posteriormente, uma porção das amostras seca foi levada a uma prensa hidráulica para formar uma pastinha prensada, com 25 ton de pressão e logo em seguida analisada. Os resultados obtidos foram então recalculados para 100% para incorporar o resultado da perda ao fogo.

Complemento das análises químicas da zeólita

Parâmetros	Resultados
Complexo Sortivo (meq/100g)	
Cálcio	47,33
Magnésio	2,10
Potássio	0,39
Sódio	80,42
Hidrogênio	0,0
Alumínio	0,0
CTC a pH 7,0	130,23
Saturação por base (%)	100
Saturação por Alumínio (%)	0,00
Saturação por Sódio(%)	61,75
Carbono (g/kg)	0,6
Nitrogênio (g/kg)	0,1
Relação C/N	6,00
Matéria Orgânica (g/kg)	1,03
Fósforo Assimilável Mhelich (mg/kg)	34

ANEXO 2 – Caracterizações dos lixiviados utilizados na pesquisa.**Caracterização Completa Lixiviado Bruto**

Parâmetros	Agosto	Outubro	Dezembro	Janeiro
pH	8,46	8,58	8,70	8,63
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	5.867	7.666	7.838	7.600
DBO (mg/L)	2.320	2.430	3.185	3.190
DQO (mg/L)	3.307	3.467	4.293	4.735
Cor (Hz)	8.683	8.645	10.550	10.355
Turbidez (NTU)	193,3	163,2	137	188
Condutividade (mS/cm)	18,24	20,63	21,33	19,40
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1.708	1.446	1.532	1.125
Fósforo total (mg/L)	14,62	8,25	13,75	11,5
Sulfato (mg/L)	763,7	967,5	880	662,5
Sulfeto (mg/L)	1,05	1,26	1,06	1,23
Cloreto (mg/L)	227	245	760	NA
Sólidos Totais (mg/L)	8.990	10.100	11.469	10.804
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	6.630	7.800	8.680	7.862
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2.360	2.300	2.789	2.942
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	7.022	8.188	9.387	9.524
Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)	5.610	6.884	7.848	7.446
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/L)	1.412	1.304	1.539	2.078
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	1.968	1.912	2.082	1.280
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	1.020	916	832	416
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	948	996	1.250	864
Metais Pesados (mg/L)				
Fe	5,78	7,23	9,21	6,46
Mn	0,22	0,22	0,31	0,26
Zn	1,03	1,97	1,37	0,79
Cr	0,16	0,26	0,33	
Cd	ND	ND	ND	ND
Cu	0,2	0,7	0,12	ND
Pb	ND	ND	0,1	NA
Ni	0,14	0,22	0,30	0,12
Coliformes Totais	1,75E+06	2,51E+06	3,05E+06	NA
Coliformes Termotolerantes	8,00E+04	2,90E+06	2,90E+06	NA
Contagem bactérias	8,00E+04	2,02E+05	2,06E+05	NA

ANEXO 2 – Caracterizações dos lixiviados utilizados na pesquisa.**Caracterização completa do Lixiviado de cada bateria de ensaios****1º Bateria**

Parâmetros	Lixiviado 1
pH	8,52
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	6.767
DBO (mg/L)	2.375
DQO (mg/L)	3.387
Relação DBO/DQO	0,70
Cor (Hz)	8.664
Turbidez (NTU)	178
Condutividade (mS/cm)	19
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1.577
Cloreto (mg/L)	236
Sólidos Totais (mg/L)	9.545
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	7.215
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2.330
Metais Pesados (mg/L)	
Fe	6,51
Mn	0,22
Zn	1,50
Cr	0,21
Cd	ND
Cu	0,45
Pb	ND
Ni	0,18

ANEXO 2 – Caracterizações dos lixiviados utilizados na pesquisa.**2º Bateria**

Parâmetros	Média Lixiviado 1	Média Lixiviado 2
pH	8,70	8,58*
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	7.838	2229
DBO (mg/L)	3.185	2270
DQO (mg/L)	4.293	3315
Relação DBO/DQO	0,74	0,68
Cor (Hz)	10.550	3.463
Turbidez (NTU)	137	200
Condutividade (mS/cm)	21,33	19,74
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1.532	1.270
Cloreto (mg/L)	760	710
Sólidos Totais (mg/L)	11.469	10.737
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	8.680	8.693
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2.789	2.044
Metais Pesados (mg/L)		
Fe	9,21	4,27
Mn	0,31	0,04
Zn	1,37	0,60
Cr	0,33	0,16
Cd	ND	0,02
Cu	0,12	0,15
Pb	0,1	0,45
Ni	0,30	0,36

*pH corrigido

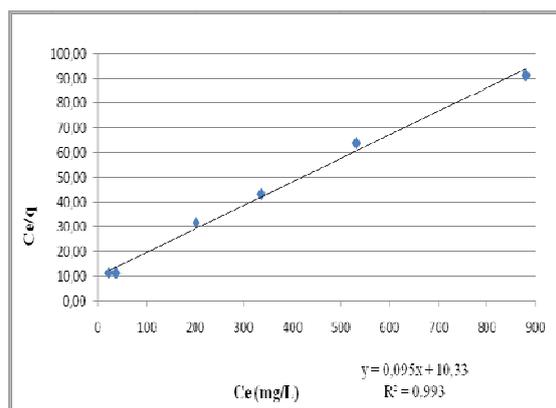
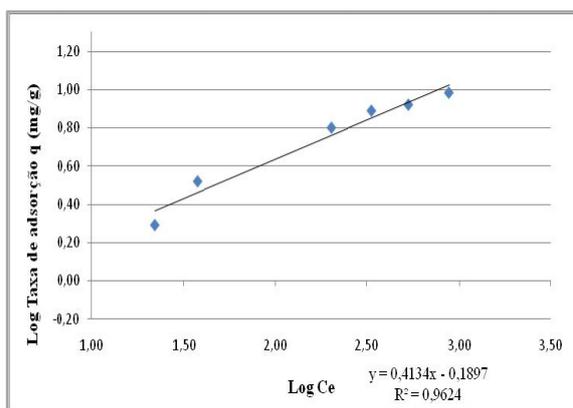
ANEXO 2 – Caracterizações dos lixiviados utilizados na pesquisa.**3º Bateria**

Parâmetros	Lixiviado 1	Lixiviado 2 + Stripping
pH	8,63	8,42*
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	7.600	2.400
DBO (mg/L)	3.180	2050
DQO (mg/L)	3.700	2.598
Relação DBO/DQO	0,86	0,79
Cor (Hz)	10.355	5.285
Turbidez (NTU)	188	58,85
Condutividade (mS/cm)	19,40	15,07
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1.125	264
Cloreto (mg/L)		
Sólidos Totais (mg/L)	10.804	10.768
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	7.862	8.838
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2.942	1.930
Metais Pesados (mg/L)		
Fe	6,46	4,9
Mn	0,26	0,15
Zn	0,79	1,15
Cr		
Cd	ND	ND
Cu	ND	ND
Pb	ND	ND
Ni	0,17	0,17

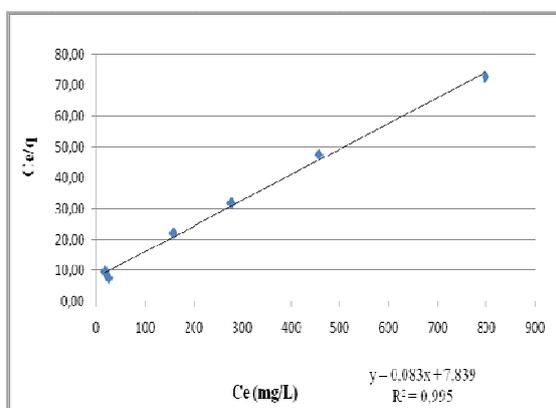
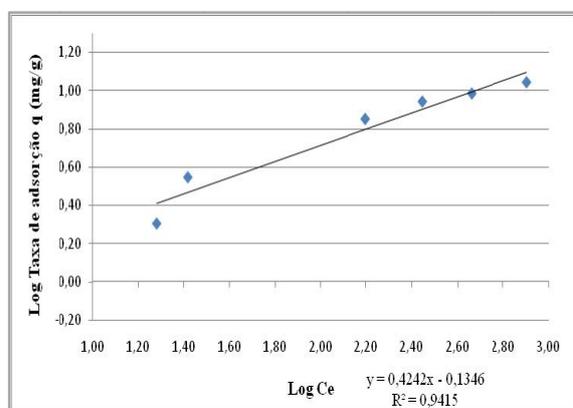
*pH corrigido

ANEXO 3 – Ajustes das Isotermas

Ajustes das isotermas de Sorção aos modelos de Freundlich e Langmuir, obtidos nos experimentos de equilíbrio em lote, com o Lixiviado 2 e a solução aquosa.

Lixiviado 2

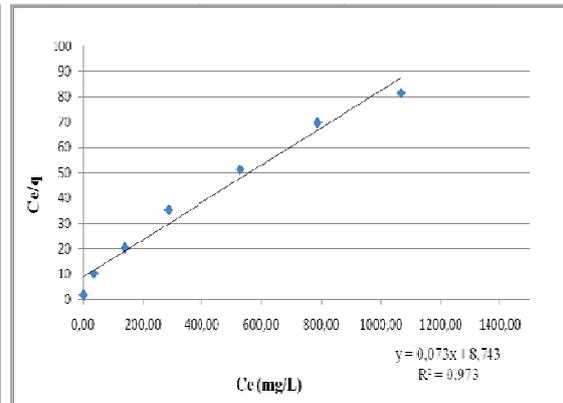
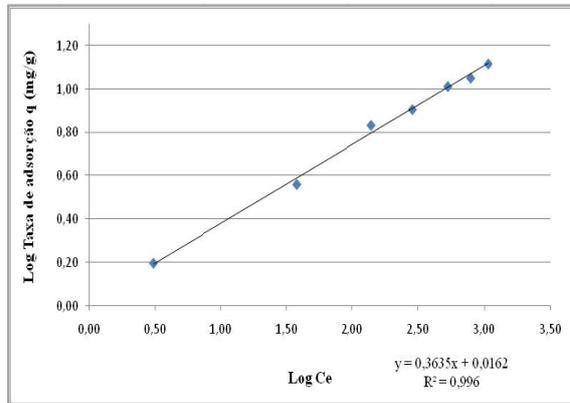
Ajuste dos dados experimentais (24 horas) às isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.



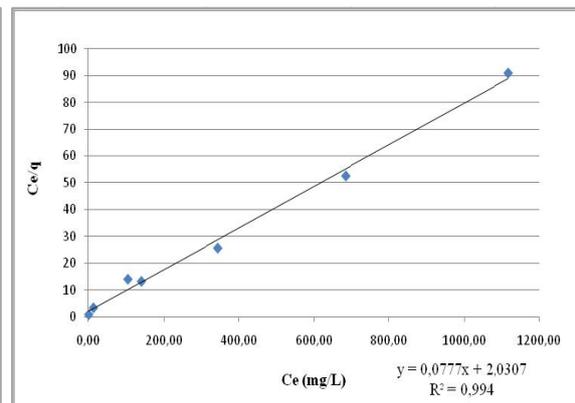
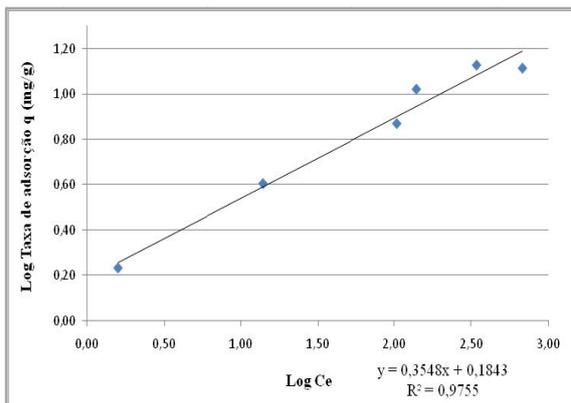
Ajuste dos dados experimentais (72 horas) às isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

ANEXO 3 – Ajustes das Isotermas

Solução Aquosa



Ajuste dos dados experimentais (24 horas) às isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.



Ajuste dos dados experimentais (72 horas) às isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

ANEXO 4 – Determinação dos parâmetros de transporte (Ensaio de Coluna)

Etapa 1: Percolação do Lixiviado 2 pela zeólita natural

Solução analítica da equação de transporte: (Appelo e Postma (2004), Geochemistry, groundwater and pollution, pg 383).

Análise paramétrica da Etapa 1 do ensaio de coluna

Concentrações iniciais: $C_1 = C/Co$ $C_1 := 1$

Fluxo de Darcy: $q := 1.62 \cdot 10^{-3}$

Porosidade: $n := 0.56$

Tortuosidade: $\tau := 1.0$

Difusividade efetiva:

$$D_m := 6 \cdot 10^{-2}$$

$$D := D_m$$

$$D = 0.06$$

Retardo:

$$\frac{R}{\omega} := 280$$

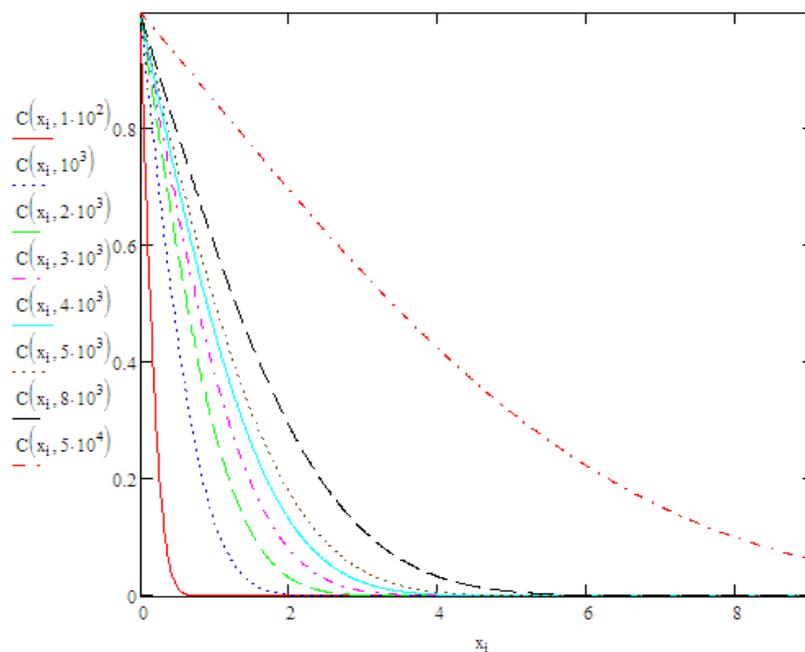
$$R = 280$$

Solução:

$$C(x,t) := \left(\frac{C_1}{2}\right) \cdot \left[\left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{R \cdot x - q \cdot \frac{t}{n}}{2 \cdot \sqrt{R \cdot D \cdot t}} \right) \right) + \exp \left(\frac{q \cdot x}{n \cdot D} \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{R \cdot x + q \cdot \frac{t}{n}}{2 \cdot \sqrt{R \cdot D \cdot t}} \right) \right) \right]$$

$$i := 1..1000$$

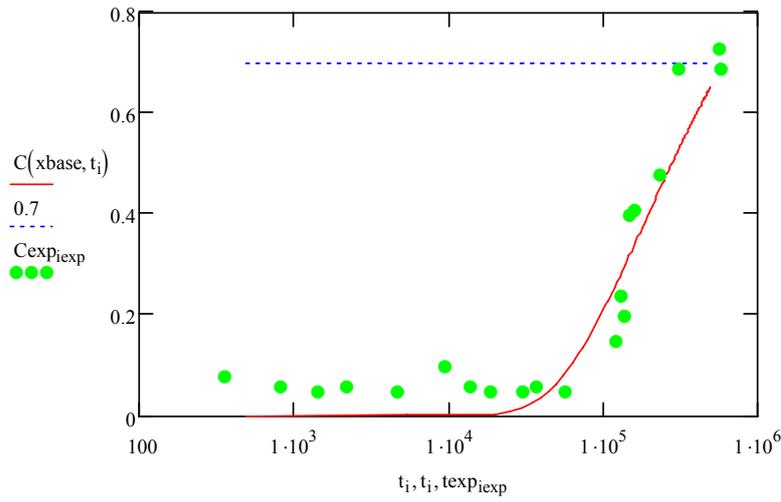
$$x_i := \frac{i \cdot 9.1}{1000}$$



ANEXO 4 – Determinação dos parâmetros de transporte (Ensaio de Coluna)

Curva experimental fornecida pelo ensaio:

$x_{base} := 9.1$ $i := 1, 11..1001$ $t_i := i \cdot 500$



$t_{exp_iexp} :=$ $C_{exp_iexp} :=$

$3.59 \cdot 10^2$	0.08
$8.18 \cdot 10^2$	0.06
$1.45 \cdot 10^3$	0.05
$2.19 \cdot 10^3$	0.06
$4.70 \cdot 10^3$	0.05
$9.41 \cdot 10^3$	0.1
$1.40 \cdot 10^4$	0.06
$1.86 \cdot 10^4$	0.05
$3.05 \cdot 10^4$	0.15
$3.73 \cdot 10^4$	0.24
$5.70 \cdot 10^4$	0.20
$1.22 \cdot 10^5$	0.40
$1.32 \cdot 10^5$	0.41
$1.39 \cdot 10^5$	0.48
$1.49 \cdot 10^5$	0.69
$1.59 \cdot 10^5$	0.73
$2.33 \cdot 10^5$	0.69
$3.11 \cdot 10^5$	
$5.73 \cdot 10^5$	
$5.8 \cdot 10^5$	

ANEXO 4 – Determinação dos parâmetros de transporte (Ensaio de Coluna)

Etapa 3: Percolação do Lixiviado 2 pela zeólita regenerada

Solução analítica da equação de transporte:
(Appelo e Postma, Geochemistry, groundwater and pollution,
pg 383).

Concentrações iniciais: $C1 = C/Co$ $C1 := 1$

Fluxo de Darcy: $q := 3.43 \cdot 10^{-3}$

Porosidade: $n := 0.56$

Tortuosidade: $\tau := 1.0$

Difusividade: $D_m := 6 \cdot 10^{-2}$

Difusividade efetiva:

$D := D_m$ $D = 0.06$

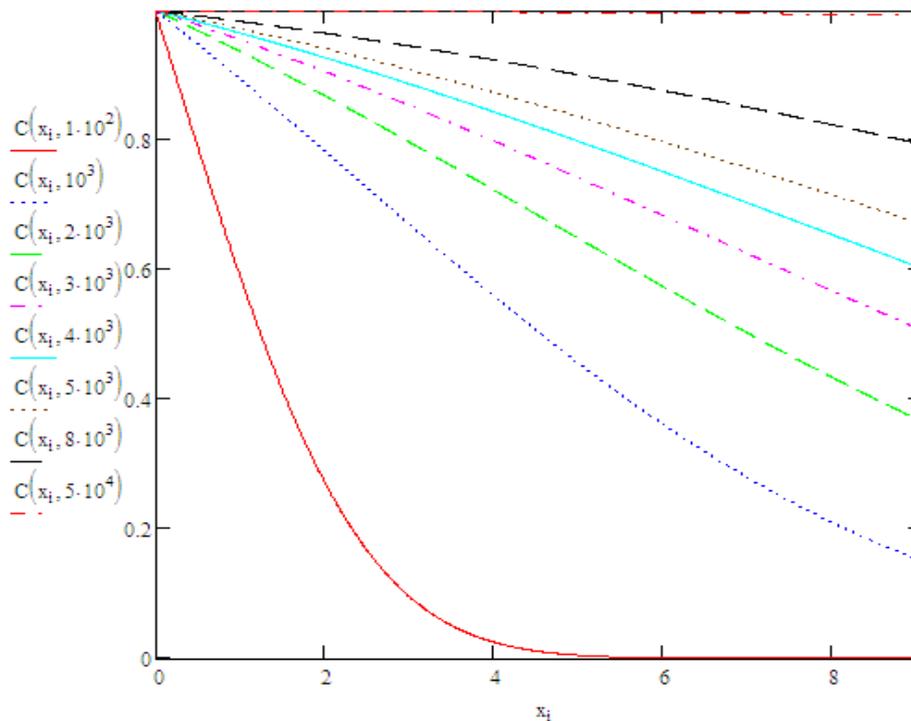
Retardo:

$R := 4$ $R = 4$

Solução:

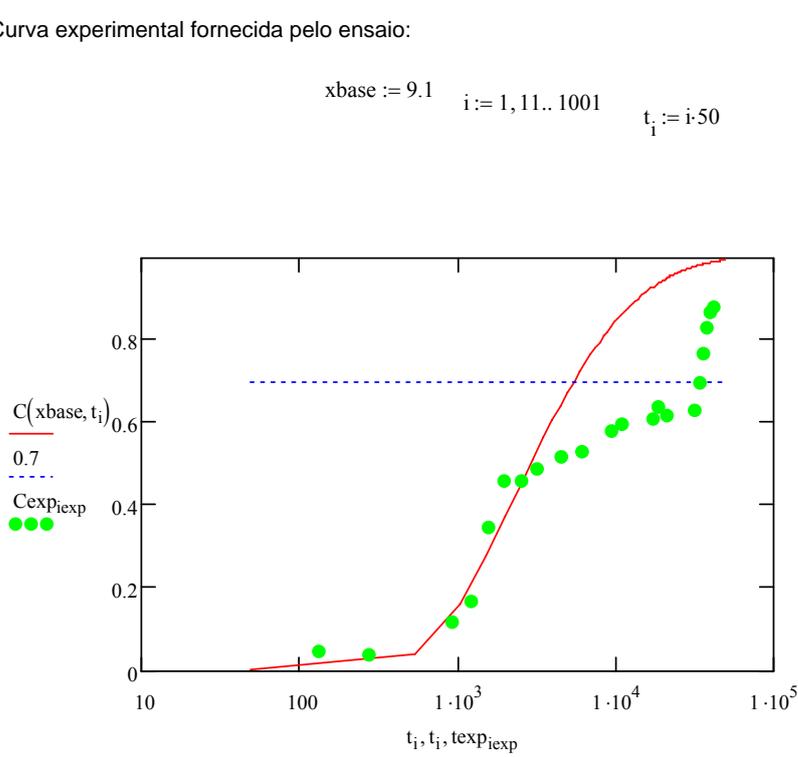
$$C(x, t) := \left(\frac{C1}{2}\right) \cdot \left[\left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{R \cdot x - q \cdot \frac{t}{n}}{2 \cdot \sqrt{R \cdot D \cdot t}} \right) \right) + \exp \left(\frac{q \cdot x}{n \cdot D} \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{R \cdot x + q \cdot \frac{t}{n}}{2 \cdot \sqrt{R \cdot D \cdot t}} \right) \right) \right]$$

$$i := 1..1000 \quad x_i := \frac{i \cdot 9.1}{1000}$$



ANEXO 4 – Determinação dos parâmetros de transporte (Ensaio de Coluna)

Curva experimental fornecida pelo ensaio:



$t_{exp_iexp} :=$

$1.34 \cdot 10^2$
$2.78 \cdot 10^2$
$9.17 \cdot 10^2$
$1.23 \cdot 10^3$
$1.58 \cdot 10^3$
$1.97 \cdot 10^3$
$2.55 \cdot 10^3$
$3.22 \cdot 10^3$
$4.58 \cdot 10^3$
$6.08 \cdot 10^3$
$9.34 \cdot 10^3$
$1.1 \cdot 10^4$
$1.71 \cdot 10^4$
$1.89 \cdot 10^4$
$2.1 \cdot 10^4$
$3.21 \cdot 10^4$
$3.41 \cdot 10^4$
$3.61 \cdot 10^4$
$3.82 \cdot 10^4$
$4.0 \cdot 10^4$
$4.15 \cdot 10^4$

$C_{exp_iexp} :=$

0.05
0.04
0.12
0.17
0.35
0.46
0.46
0.49
0.52
0.53
0.58
0.60
0.61
0.64
0.62
0.63
0.70
0.77
0.83
0.87
0.88
0.89

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)