

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NATÁLIA COSTA DIAS

**ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO EM COLUNA DE LEITO FIXO COM VERMICULITA EXPANDIDA**

CURITIBA

2013

NATÁLIA COSTA DIAS

**ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO EM COLUNA DE LEITO FIXO COM VERMICULITA EXPANDIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientadora: Prof^a. Maria Cristina Borba Braga, PhD

Coorientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

CURITIBA

2013

D541 Dias, Natália Costa
 Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário
 em coluna de leito fixo com vermiculita expandida / Natália Costa
 Dias. – Curitiba, 2013.
 79f. : il., tab.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor
 de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de
 Recursos Hídricos e Ambiental.

 Orientador: Maria Cristina Borba Braga

 Coorientador: Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo

 1. Nitrogênio amoniacal – Adsorção. 2. Aterro sanitário-
 Lixiviação. I. Braga, Maria Cristina Borba. II. Azevedo, Júlio Cesar
 Rodrigues de. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD: 628.357



TERMO DE APROVAÇÃO

NATÁLIA COSTA DIAS


“ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO EM COLUNA DE LEITO FIXO COM VERMICULITA EXPANDIDA”

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

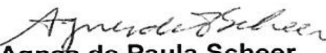
PRESIDENTE:

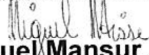

Maria Cristina Borba Braga
Universidade Federal do Paraná
Orientadora

MEMBROS:


Júlio César Rodrigues de Azevedo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Co-Orientador


Fernando Fernandes
Universidade Estadual de Londrina


Agnes de Paula Scheer
Universidade Federal do Paraná


Miguel Mansur Aisse
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 05 de junho de 2013

A minha mãe, Marilda, por me apoiar e incentivar em todos os momentos da vida, ser o meu alicerce e a minha inspiração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar e dar forças ao longo da realização do mestrado.

Aos meus pais Marilda e Jerônimo e irmão Daniel, pela compreensão, amor e apoio incondicional.

À professora e orientadora Maria Cristina Borba Braga, por acreditar, incentivar, compartilhar conhecimento e amizade.

Ao professor e coorientador Júlio César Rodrigues de Azevedo, por compartilhar conhecimento, pela disponibilidade e auxílio.

Ao professor Miguel Mansur Aisse, pelo auxílio indispensável neste projeto, pela experiência e confiança.

Ao professor Sérgio Braga e ao Artur Braga, pela colaboração indispensável e amizade.

À Érika Vasques e ao Anderson Canteli, pela amizade, auxílio quanto a todas as dúvidas sobre adsorção e na aplicação e utilização dos modelos e cálculos de termodinâmica.

À Monica Éboly Barés, pelo grande auxílio na realização dos ensaios de coliformes.

Ao Gustavo Takashi Tanaka e à Camila Brum Ribeiro pelo auxílio dos ensaios e análises inúmeras e diversas.

A todos os meus amigos e amigas do peito, Monica Éboly Barés, Maria Carolina Vieira da Rocha, Tamires Oliveira de Melo, Emerson Hochsteiner de Vasconcelos Segundo, Suki Estivalis Bustamante, Guilherme Samways, que sempre estiveram comigo na alegria e na tristeza, muito obrigada por tudo!

Ao William Michon Junior pelo auxílio, paciência, incentivo, compreensão, amizade e carinho.

À Letícia, Ellen e Sr. Roberto, pela disponibilidade na utilização do espectrofotômetro de chama e fotômetro.

À UTFPR, pela disponibilidade na utilização do equipamento de carbono orgânico total.

À Tamiris Kostianowski, pelo auxílio e disponibilidade no Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsari Netto – LABEAM da UFPR.

Ao Departamento de Limpeza Pública de Curitiba, em especial ao Engenheiro Luiz Celso da Silva, pela permissão para acesso ao Aterro Sanitário de Curitiba.

Ao Luís Carlos Barbosa, Alexandra e Celmar, pelo apoio logístico, disponibilidade e atenção.

À FINEP e ao CNPq, pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

O otimismo é a fé em ação. Nada se pode levar a efeito sem otimismo.

Helen Keller

RESUMO

Lixiviados de aterros sanitários podem ser caracterizados como uma solução aquosa contendo várias substâncias que podem apresentar características tóxicas e inibidoras, que prejudicam o tratamento biológico e os sistemas aquáticos, como, por exemplo, o nitrogênio amoniacal, tipicamente presente. A amônia é proveniente da degradação de proteínas e aminoácidos, sendo a soma das concentrações de íon amônio e do gás amônia. A concentração da amônia depende do pH ou da concentração de íon hidrogênio. Nas concentrações de 1.500 a 3.000 mg/L o nitrogênio amoniacal pode proporcionar efeito adverso para o tratamento biológico. O objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção de nitrogênio amoniacal em coluna de leito fixo, em escala de bancada, preenchida com vermiculita expandida para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, visando à adequação ao tratamento biológico. O lixiviado utilizado neste estudo foi proveniente do Aterro Sanitário de Curitiba. O lixiviado do Aterro Sanitário de Curitiba apresenta concentração média de nitrogênio amoniacal de, aproximadamente, 2.000mg/L, com valores de pH em torno de 8, tamponado. Para avaliar as condições de remoção de nitrogênio amoniacal, foram realizados ensaios em colunas de leito fixo, preenchidas com alturas de leito de 12 cm, 18,7 cm e 25,2 cm, tendo sido aplicadas cargas volumétricas de 1 kg/m³.d, 2,5 kg/m³.d e 5 kg/m³.d. Para a altura de leito de 18,7 cm e CVA de 1 kg/m³.d foi obtida a eficiência de remoção de 38% para a DQO total, 51% para a DQO dissolvida, 73% para COTD e 60% para nitrogênio total e amoniacal. Os testes de toxicidade com *Lactuca sativa* L apresentaram maior redução da CL₅₀, de 6% para 35%, quando aplicada a CVA de 1 kg/m³.d nas colunas com 12 cm e 18,7 cm de leito. A coluna de adsorção apresentou maior tempo para atingir o ponto de exaustão com altura de leito de 18,7 cm e CVA de 1 kg/m³.d. Os dados resultantes dos ensaios em escala de bancada foram utilizados para a mudança de escala para 1m³, tendo sido utilizados para isso os modelos de Thomas e BDST. Os resultados obtidos para a mudança de escala utilizando o modelo de Thomas, apresenta a massa de vermiculita de 197 kg para vazão de 500 L/d e 535 kg para vazão de 2500 L/d.

Palavras-chave: adsorção em vermiculita, lixiviado, modelo de Thomas, modelo BDST, remoção de nitrogênio amoniacal.

ABSTRACT

Landfill leachate can be characterized as an aqueous solution containing substances that can introduce inhibitory and toxic characteristics such as, ammonia, typically present, which hinder the biological treatment and aquatic systems. Ammonia is formed from the breakdown of proteins and amino acids, and it is a result of the sum of ammonium ion and ammonia gas. The concentration of ammonia depends upon the pH or hydrogen ion concentration. At concentrations that vary from 1500 to 3000 mg/L ammonium-nitrogen can provide adverse effect to biological treatment processes. The objective of this research was to study the adsorption of ammonium-nitrogen in bench scale fixed bed columns, filled with expanded vermiculite for the treatment of landfill leachate, aiming at adapting this effluent to the biological treatment. The leachate used in this study came from the Curitiba's Sanitary Landfill, which presents average concentration of ammonium-nitrogen of approximately 2,000 mg/L, with pH values of about 8, and buffered. To evaluate the conditions for the removal of ammonium-nitrogen, the columns used for the tests were filled with bed heights of 12 cm, 18.7 cm and 25.2 cm, having been applied volumetric loads of 1 kg/m³.d, 2.5 kg/m³.d and 5 kg/m³.d. The column filled with the bed height of 18.7 cm and 1 CV kg/m³.d presented a removal efficiency of 38% for total COD, 51% for the dissolved COD, 73% for DOC and 60% for both total nitrogen and ammonium-nitrogen. The toxicity tests carried out with *Lactuca sativa* L presented higher reduction of the LC50, from 6% to 35%, when the CVA of 1 kg/m³.d was applied to the columns with bed heights of 12 cm and 18.7 cm. The adsorption column with bed height of 18.7 cm and CVA of 1 kg/m³.d was the one which presented the longest time to reach the point of exhaustion. The data resulting from the bench scale tests were used for scaling up the column to 1m³, and the models used for this task were Thomas's and BDST. The use of Thomas's model produced the best results with a mass of 197 kg of vermiculite for a flow of 500 L/d and 535 kg for a flow of 2500 L/d.

Keywords: adsorption onto vermiculite, landfill leachate, Thomas's model, BDST model, toxicity, *Lactuca sativa*.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FASES DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	20
FIGURA 2 – DIGESTÃO ANAERÓBIA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	21
FIGURA 3 – ESQUEMA DE UMA CÉLULA DE ATERRO SANITÁRIO INDICANDO FATORES QUE INFLUENCIAM A GERAÇÃO DE LIXIVIADO	23
FIGURA 4 – CICLO DO NITROGÊNIO	26
FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO DA AMÔNIA E DO ÍON AMÔNIO EM FUNÇÃO DO pH. 27	
FIGURA 6 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA VERMICULITA EXPANDIDA.....	33
FIGURA 7 – CURVA DE SATURAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO	35
FIGURA 8 – CURVA DE RUPTURA	36
FIGURA 9 – ATERRO SANITÁRIO DA CURITIBA (25°37'29,98" S; 49°20'01,66" O)...	40
FIGURA 10 – SISTEMA DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE CURITIBA.....	41
FIGURA 11 – PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>Lactuca sativa L.</i>	44
FIGURA 12 – CONSTITUIÇÃO E DIMENSÕES DAS COLUNAS DE ADSORÇÃO	48
FIGURA13 - COLUNAS DE ADSORÇÃO	49
FIGURA 14 – CURVA DE RUPTURA PARA CVA DE 1 kg/m ³ .d PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm.....	55
FIGURA 15 – CURVA DE RUPTURA PARA CVA DE 2,5 kg/m ³ .d PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 CM, E 25,2 cm.....	56
FIGURA 16 – CURVA DE RUPTURA PARA CVA DE 5 kg/m ³ .d PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm.....	56
FIGURA 17 – CURVA DE RUPTURA PARA A ALTURA DE LEITO DE 12 cm COM CVA DE 1 kg/m ³ .d, 2,5 kg/m ³ .d E 5 kg/m ³ .d	57

FIGURA 18 – CURVA DE RUPTURA PARA A ALTURA DE LEITO DE 18,7 cm COM CVA DE 1 kg/m ³ .d, 2,5 kg/m ³ .d E 5 kg/m ³ .d.....	58
FIGURA 19 – CURVA DE RUPTURA PARA A ALTURA DE LEITO DE 25,2 cm COM CVA DE 1 kg/m ³ .d, 2,5 kg/m ³ .d E 5 kg/m ³ .d.....	58
FIGURA 20 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA CVA DE 1 kg/m ³ .d PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm.....	59
FIGURA 21 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA CVA DE 2,5 kg/m ³ .d PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm.....	60
FIGURA 22 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA CVA DE 5 kg/m ³ .d PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm.....	60
FIGURA 23 – REGRESSÃO LINEAR DAS CONSTANTES DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CARGA VOLUMÉTRICA APLICADA PARA O MODELO DE THOMAS: a) COLUNA 12 cm; b) COLUNA 18,7 cm, E c) COLUNA 25,2 cm.....	69
FIGURA 24 – REGRESSÃO LINEAR DAS CONSTANTES DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CARGA VOLUMÉTRICA APLICADA PARA O MODELO BDST: a) COLUNA 12 cm, b) COLUNA 18,7 cm, E c) COLUNA 25,2 cm.....	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS PARA LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	24
TABELA 2 – CONCENTRAÇÃO INIBIDORA DE N-NH ₃ PARA BACTÉRIAS AERÓBIAS E ANAERÓBIAS	28
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	32
TABELA 4 – PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS ANALISADOS.....	41
TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA VERMICULITA EXPANDIDA.....	45
TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICA DA VERMICULITA EXPANDIDA.....	45
TABELA 7 – VAZÃO, CARGA E CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DAS COLUNAS DE ADSORÇÃO	47
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO (P1).....	53
TABELA 9 - POROSIDADE DO LEITO	54
TABELA 10 – PONTO DE RUPTURA E PONTO DE EXAUSTÃO PARA AS CARGAS VOLUMÉTRICAS APLICADAS E ALTURAS DE LEITO	55
TABELA 11 - CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO APÓS ADSORÇÃO.....	61
TABELA 12 – CARACTERIZAÇÃO DE METAIS DO LIXIVIADO.....	63
TABELA 13 – TOXICIDADE DO LIXIVIADO BRUTO E APÓS ADSORÇÃO	67
TABELA 14 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E CONSTANTE DE ADSORÇÃO DO MODELO DE THOMAS.....	68
TABELA 15 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E CONSTANTE DE ADSORÇÃO DO MODELO BDST	68
TABELA 16 – PARÂMETROS PARA MUDANÇA DE ESCALA DE BANCADA PARA 1 M ³ USANDO O MODELO DE THOMAS	71
TABELA 17 – PARÂMETROS PARA MUDANÇA DE ESCALA DE BANCADA PARA 1 M ³ USANDO O MODELO BDST	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDST	<i>Bed Depth Service Time</i>
CL ₅₀	Concentração letal de 50% da amostra
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVA	Carga volumétrica aplicada
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
COTD	Carbono orgânico total dissolvido
DOC	Dissolved organic carbon
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
IG	Inibição da germinação
K	Constante de adsorção
K _{TH}	Constante de adsorção de Thomas
N ₀	Capacidade de adsorção
NMP	Número mais provável
PE	Ponto de exaustão
PR	Ponto de ruptura
Q	Capacidade de adsorção máxima
RSD	Resíduo sólido doméstico
ZTM	Zona de transferência de massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
OBJETIVOS	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. ORIGEM E GERAÇÃO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	20
2.1.1. Características dos lixiviados de aterros sanitários	23
2.2. NITROGÊNIO AMONIACAL NO MEIO AMBIENTE	25
2.2.1. Inibição do tratamento biológico causada por nitrogênio amoniacal.....	27
2.3. PROCESSOS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	28
2.4. ADSORÇÃO	31
2.4.1. Adsorventes	32
2.4.2. Adsorção em coluna de leito fixo	34
2.4.3. Modelos de adsorção em coluna de leito fixo	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1. ÁREA DE ESTUDO	40
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO.....	41
3.2.1. Determinação de metais	42
3.2.2. Toxicidade	43
3.3. ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	45
3.3.1. Características da vermiculita expandida	45
3.3.2. Porosidade do leito	45
3.3.3. Ensaios em coluna de adsorção em leito fixo.....	46
3.4. CURVA DE RUPTURA E MUDANÇA DE ESCALA DAS COLUNAS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO LIXIVIADO BRUTO (P1)	53

4.2. ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	53
4.2.1 Porosidade do leito	53
4.2.2. Curva de ruptura	54
4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO LIXIVIADO APÓS ADSORÇÃO	61
4.3.1. Caracterização física e química do lixiviado	61
4.3.2. Metais.	62
4.3.3. Toxicidade do lixiviado	66
4.4. MUDANÇA DE ESCALA DAS COLUNAS DE LEITO FIXO	67
5. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	72
REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

A urbanização crescente e acelerada pode acarretar uma série de alterações ambientais que prejudicam a qualidade de vida da população. Entre estes problemas destaca-se o aumento da geração de resíduos sólidos domésticos (RSD), que se não forem gerenciados adequadamente podem afetar a saúde da comunidade, provocando impactos ao solo, aos corpos aquáticos superficiais e subterrâneos. Para minimizar estes riscos, são necessários sistemas de disposição final adequados do ponto de vista ambiental, sendo o aterro sanitário uma das alternativas.

O aterro sanitário é uma instalação de engenharia utilizada para a disposição final adequada de RSD, operado e projetado para minimizar os impactos ambientais e diminuir os riscos à saúde pública e ambiental.

A disposição dos RSD nas células do aterro sanitário e a sua decomposição resultam na geração de lixiviado. O lixiviado de aterro sanitário é um líquido escuro, turvo, com odor desagradável, que apresenta alto teor de compostos orgânicos e inorgânicos.

Nas décadas de 1960 a 1980, os Municípios de Curitiba e Almirante Tamandaré dispunham seus resíduos no lixão da Lamenha Pequena, localizado no Município de Almirante Tamandaré, o qual operou nesta condição de 1964 a 1974, quando foi transformado em aterro controlado, e operado com esta característica até o encerramento, em 1989.

Em outubro de 1989 foi iniciada a operação do Aterro Sanitário de Curitiba, localizado no bairro Caximba, há 25 km do centro da cidade. Este aterro foi encerrado em outubro de 2010 e recebeu resíduos sólidos domésticos de Curitiba e 19 municípios da Região Metropolitana, está configurado em três diferentes maciços, cada qual gerando lixiviado com características físico-químicas diferenciadas em função do tempo de ocupação das áreas.

A quantidade de resíduos aterrada desde sua implantação até o seu encerramento totalizou 12 milhões de toneladas, aproximadamente (IPPUC, 2012). Para projeto, foi adotada a produção *per capita* média de 0,55 kg/hab.dia (BRAGA e BONETTO, 1993), no entanto, à época do encerramento, este índice era de, aproximadamente, 0,87 kg/hab.dia (SMMA, contato pessoal, 2011).

Atualmente, a vazão de lixiviado gerado no aterro é de 29 L/s, em períodos de estiagem, as concentrações médias de demanda química de oxigênio e de nitrogênio amoniacal no lixiviado bruto são de, aproximadamente, 2.600 mg/L e 2.000 mg/L (DIAS et al., dados de pesquisa, 2012).

A vazão de lixiviado produzida, associada à carga nitrogenada aplicada ao sistema de tratamento de lixiviado, composto por um sistema de lagoas, torna o tratamento ineficiente. Logo, os valores de concentração de nitrogênio amoniacal são inibidores dos processos metabólicos dos microorganismos presentes nos processos de tratamento biológico, sendo necessária a adequação da concentração de nitrogênio amoniacal para o tratamento biológico.

Assim, em função da baixa eficiência do sistema atual de tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário de Curitiba, da elevada concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado e da característica de toxicidade do nitrogênio amoniacal aos processos biológicos, há a necessidade de um processo alternativo. Dessa forma, a adsorção foi proposta e estudada como processo de tratamento para a redução da concentração de nitrogênio amoniacal.

Portanto, este estudo apresenta resultados referentes à pesquisa desenvolvida para a avaliação da redução da concentração de nitrogênio amoniacal, por adsorção em vermiculita expandida, visando a adequação desta água residuária ao tratamento biológico.

OBJETIVOS

GERAL

Estudar a adsorção de nitrogênio amoniacal em coluna de leito fixo, em escala de bancada, preenchida com vermiculita expandida para o pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário, visando à adequação ao tratamento biológico.

ESPECÍFICOS

- definir as cargas volumétricas de nitrogênio amoniacal aplicadas às colunas de leito fixo;
- determinar as características da coluna em leito fixo quanto à altura e porosidade do leito;
- determinar as curvas de ruptura das colunas de leito fixo para as cargas volumétricas aplicadas;
- determinar os parâmetros e constantes para a mudança de escala laboratorial para 1m^3 .
- determinar a toxicidade do lixiviado por meio de testes com *Lactuca sativa* L., antes e após a adsorção em vermiculita.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ORIGEM E GERAÇÃO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Para a disposição final em aterros sanitários, os resíduos sólidos domiciliares são confinados em células, nas quais ocorre a degradação bioquímica resultante do metabolismo de bactérias.

Como resultado da decomposição da matéria orgânica e inorgânica presente nos resíduos domiciliares, é produzido o lixiviado, caracterizado por ser um líquido de cor escura, de odor desagradável e elevada demanda bioquímica de oxigênio (ABNT, 1992).

O processo de decomposição dos resíduos sólidos domésticos nas células de um aterro sanitário, como apresentado nas Figuras 1 e 2, ocorre em 4 fases: aeróbia, acetogênica, metanogênica inicial e estabilização metanogênica (CHRISTENSEN e KJELDEN, 1995 citado por KJELDEN et al., 2002).

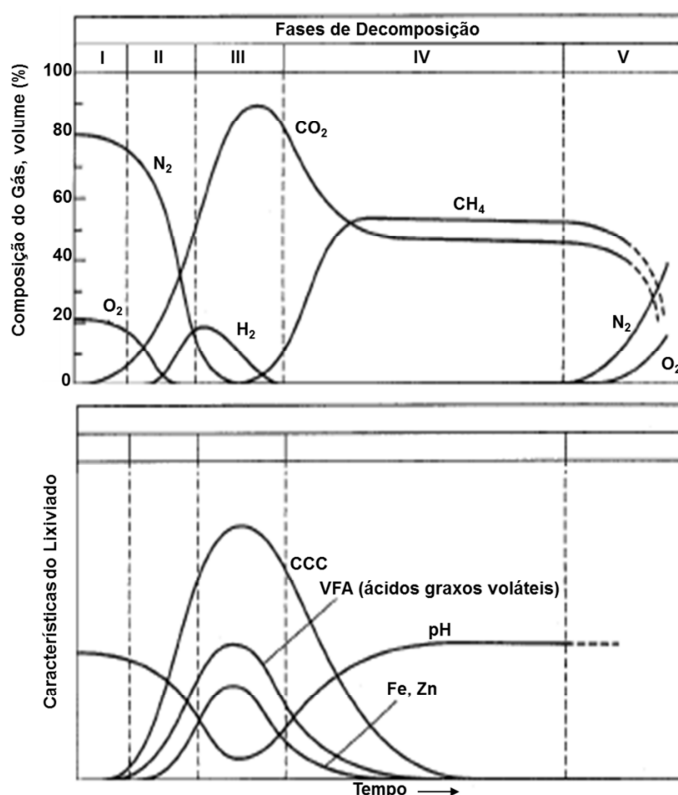
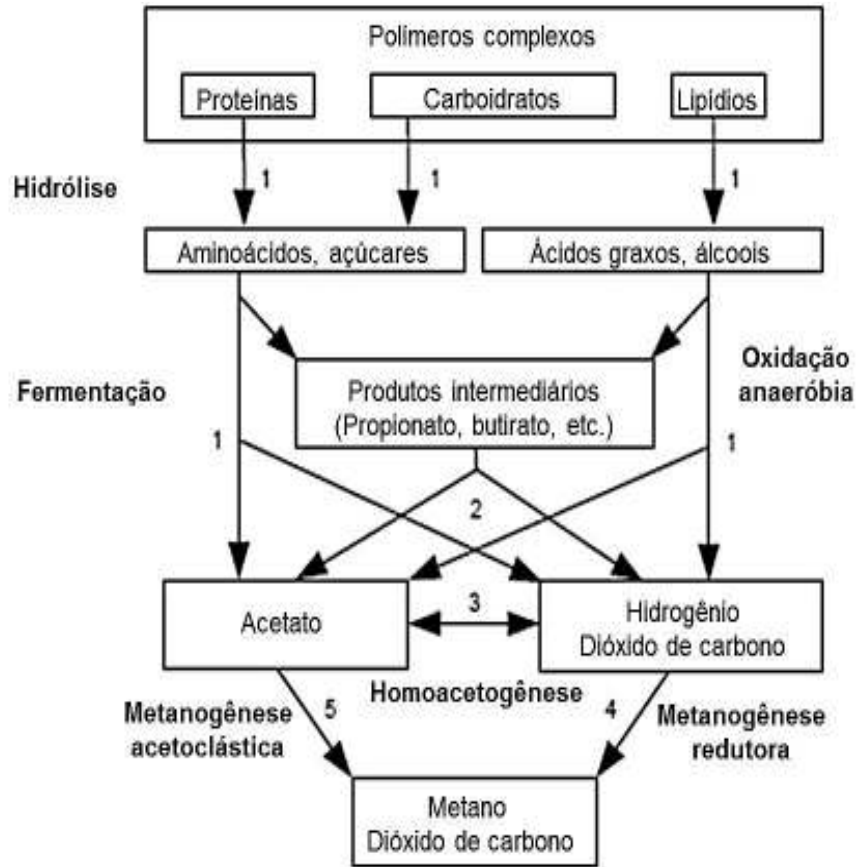


FIGURA 1 – FASES DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

FONTE: Figura 11-11 p. 385, traduzida de Tchobanoglous et al. (1993)

O tempo de duração da fase aeróbia é de apenas alguns dias, devido ao rápido consumo de oxigênio presente e à cobertura dos resíduos após a disposição

nas células. O consumo de oxigênio produz dióxido de carbono (CO₂), que pode ocasionar um aumento na temperatura dos resíduos na célula do aterro (BARLAZ e HAM, 1993 citado por KJELDSEN et al., 2002).



Legenda: 1 - Bactérias fermentativas, 2 - Bactérias acetogênica produtoras de hidrogênio, 3 - Bactérias acetogênica consumidoras de hidrogênio, 4 - Metanogênicas redutoras de dióxido de carbono, 5 - Metanogênicas acetoclásticas.

FIGURA 2 – DIGESTÃO ANAERÓBIA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

FONTE: traduzido de Seghezzo (2004)

Durante a fase acetogênica, a atividade microbiológica, que foi iniciada na fase aeróbia, é acelerada produzindo quantidade significativa de ácidos orgânicos e hidrogênio. Nesta fase, as bactérias facultativas, por meio da hidrólise, transformam lipídios, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos em compostos mais simples, que serão utilizados por microorganismos que realizam a decomposição acidogênica. A decomposição acetogênica ocorre pelo metabolismo microbiológico (fermentação), resultando em ácido acético, propiônico e butírico, pequenas concentrações de ácidos fúlvicos, hidrogênio, grandes quantidade de dióxido de

carbono e demais compostos orgânicos complexos (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

O lixiviado gerado nesta fase possui pH igual a 5 ou inferior, devido aos ácidos orgânicos presentes e à elevada concentração de dióxido de carbono. Devido ao pH baixo, há a solubilização de constituintes inorgânicos, principalmente metais pesados (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993).

Na fase metanogênica inicial, o ácido acético e o hidrogênio, gerados na fase anterior, são convertidos em CO_2 e quantidades consideráveis de metano (CH_4). O consumo do ácido acético e do hidrogênio ocasiona elevação do pH, entre 6,8 e 8, proporcionando o desenvolvimento das arqueas metanogênicas (CHRISTENSEN e KJELDSEN, 1989 citados por KJELDSEN et al., 2002). O lixiviado gerado nesta fase apresenta redução nas concentrações de DBO e DQO e, devido ao pH neutro, alguns compostos inorgânicos e metais pesados solúveis presentes são reduzidos (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993).

Na fase de estabilização metanogênica, a produção de metano atinge um grau máximo, conseqüentemente, os ácidos carboxílicos são reduzidos e o pH continua a aumentar. A DQO e a DBO do lixiviado são reduzidas, e a matéria orgânica é caracterizada por compostos recalcitrantes, como os ácidos húmicos e fúlvicos, o que dificulta o processo biológico (BARLAZ e HAM, 1993; CHRISTENSEN et al., 1994 citados por KJELDSEN et al., 2002; TCHOBANOGLIOUS et al., 1993).

A geração do lixiviado de aterro sanitário também é influenciada pela precipitação pluviométrica, cujo volume, em parte, escoia superficialmente e infiltra nas células de resíduos. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 3.

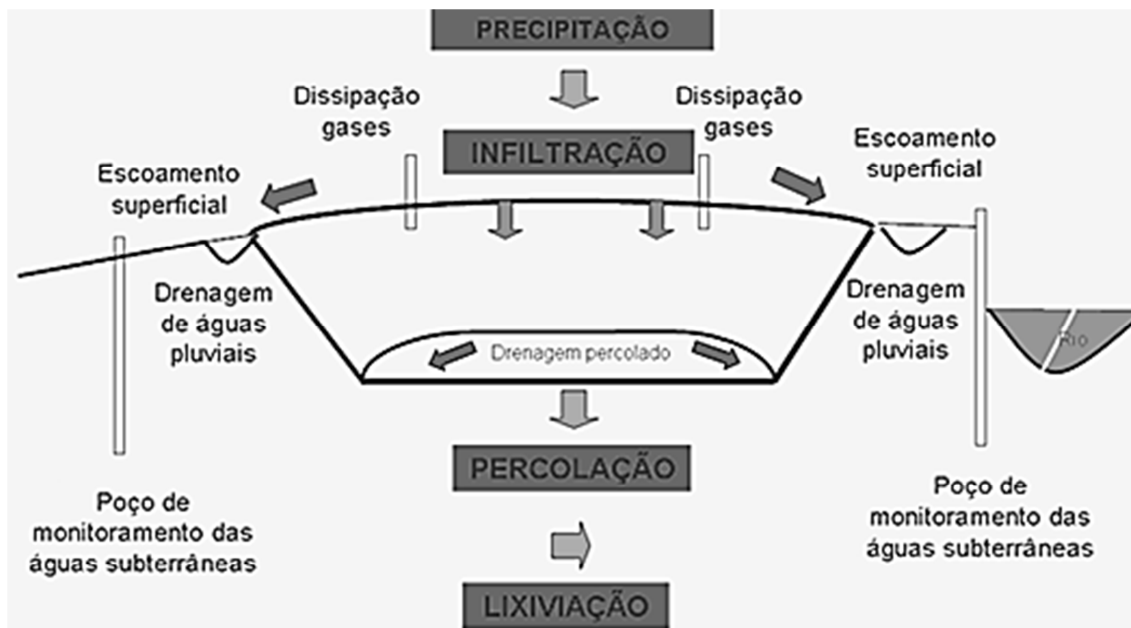


FIGURA 3 – ESQUEMA DE UMA CÉLULA DE ATERRO SANITÁRIO INDICANDO FATORES QUE INFLUENCIAM A GERAÇÃO DE LIXIVIADO

FONTE: adaptado de Tchobanoglous et al.(1993)

2.1.1. Características dos lixiviados de aterros sanitários

A composição do lixiviado é altamente influenciada pelo processo de decomposição dos RSD, pela umidade dos resíduos sólidos, pela idade da célula do aterro sanitário, pela densidade dos resíduos sólidos, pelo método de disposição dos resíduos e pelo método de impermeabilização do aterro sanitário.

A literatura apresenta exemplos da composição de lixiviado em localidades com climas diferentes, conforme apresentado na Tabela 1.

Como pode ser observado na Tabela 1, o lixiviado possui características distintas em localidades com climas diferentes e variações da concentração de DQO de 619 mg/L para o Aterro Sanitário da Muribeca e de 78.250 mg/L para o Aterro Sanitário de Bauru, de COD de 618 mg/L para o Aterro Sanitário de Canhanduba e de 22.000 mg/L para Aterros do Norte da Alemanha Ocidental, de nitrogênio amoniacal de 9,4 mg/L para o Aterros do Sul da Flórida e de 1.965 mg/L para o Aterro Sanitário de João Pessoa. Portanto, as características apresentadas de lixiviado indicam que há a necessidade de um tratamento efetivo para a remoção destes compostos.

TABELA 1 – PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS PARA LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Parâmetros	Aterros do Norte da Alemanha Ocidental ^(a)	Aterros do Sul da Flórida ^(b)	Aterro de João Pessoa - PB ^(c)	Aterro Sanitário da Muribeca - PE ^(c)	Aterro Sanitário de Maringá - PR ^(c)	Aterro Sanitário de Rolândia - PR ^(c)	Aterro Sanitário de Canhanduba - Itajai - SC ^(c)	Aterro Sanitário Metropolitano de Gramacho - RJ ^(c)	Aterro Sanitário de Bauru - SP ^(d)	Aterro com 1 ano ^(e)	Aterro com 5 anos ^(e)	Aterro com 16 anos ^(e)
DBO (mg/L)	180 - 13.000	-	-	900	-	55	-	151	-	7.500 - 28.000	4.000	80
DQO (mg/L)	-	-	4.965	619	3.816	1.819	3.048	2.050	78.250	10.000 - 40.000	8.000	400
COD (mg/L)	3.000 - 22.000	530 - 3.000	-	-	-	1.128	618	487	-	-	-	-
pH	6,1 - 8,0	6,1 - 7,5	8,48	7,75	7,95	9,1	8,2	11	7,5	5,2 - 6,4	6,3	-
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	741	9,4 - 1.340	1.965	389	540	859	1.949	1.056	1.336	56 - 482	-	-
Fósforo total (mg/L)	5,7	1,5 - 130	19	7,4	21	-	23,6	0,2	460	25 - 35	12	8
Nitrato (mg/L)	3,3	-	-	-	-	0	-	-	1.058	0,2 - 0,8	0,5	1,6
Nitrito (mg/L)	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
Cloreto (mg/L)	-	112 - 2.360	3.315	-	1.644	-	3.049	-	5.331	-	-	-
Ferro (mg/L)	15 - 925	1,8 - 2,2	20,1	-	13	-	23,8	-	216	210 - 325	6,3	0,6
Zinco (mg/L)	0,64 - 5,6	-	0,91	-	0,03	-	1,46	-	208	10 - 30	0,4	0,1
Cádmio (mg/L)	0,0052	BDL - 0,005	< 0,2	-	< 0,2	-	< 0,2	-	-	-	< 0,05	< 0,05
Chumbo (mg/L)	0,087	BDL - 0,105	1,55	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1
Sulfato (mg/L)	884 - 1745	-	-	-	-	-	-	-	4.313	400 - 650	2	2
Cálcio (mg/L)	80 - 1.300	-	-	-	-	-	-	-	-	900 - 1.700	308	109
Cloro (mg/L)	2.119	-	-	-	-	-	-	-	-	600 - 800	1.330	70
Sódio (mg/L)	1.343	-	-	-	-	-	-	-	-	450 - 500	810	34
Potássio (mg/L)	1.085	-	-	-	-	-	-	-	-	295 - 310	610	39
Magnésio (mg/L)	600	-	-	-	-	-	-	-	-	160 - 250	450	90

FONTE: ^(a)Ehrig (1983); ^(b)Miller et al. (1987), citado em Reinhart e Grosh (1998), ^(c)Lange et al. (2012); ^(d)Segato e Silva (2000), ^(e)Tchobanoglous et al. (1993)

Legenda: (-) Valores não informados pela referência.

2.2. NITROGÊNIO AMONIACAL NO MEIO AMBIENTE

Juntamente com o fósforo, o nitrogênio é nutriente ou bioestimulante essencial para o crescimento de microorganismos, plantas, animais e fator importante na síntese das proteínas e do DNA. Os microorganismos necessitam do nitrogênio incorporado em compostos orgânicos (aminoácidos e proteínas), enquanto as plantas e algas necessitam de nitrogênio na forma de íons nitrato (NO_3^-) ou íons amônio (NH_4^+) (MARTINS et al., 2003; TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

As fontes de nitrogênio ou compostos nitrogenados são provenientes das plantas e animais, do nitrogênio atmosférico, da destilação do carvão betuminoso, de depósitos minerais e de excrementos de aves marinhas (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

O nitrogênio é processado de várias formas na atmosfera, na hidrosfera e na biosfera. Os processos de transformação biológica do nitrogênio segundo Jaffe (2000) e Martins et al. (2003) são a fixação do nitrogênio, a assimilação da amônia, a amonificação, a nitrificação (nitrosação e nitratação) e a desnitrificação, conforme apresentado na Figura 4.

A fixação do nitrogênio é referente a qualquer processo em que, na atmosfera, o N_2 reaja para formar um composto nitrogenado. A fixação biológica do nitrogênio é a redução enzimática de N_2 para NH_3 , NH_4^+ , ou qualquer outro composto nitrogenado e compostos nitrogenados orgânicos (amina, amida e nitrila). Esta fixação é realizada por meio do metabolismo de bactérias dos gêneros *Nitrobacter* e *Rhizobium* e algas cianofíceas.

A assimilação da amônia é o processo em que NH_3 ou o NH_4^+ são absorvidos por bactérias decompositoras, tornando-se parte de sua biomassa sob a forma de compostos de nitrogênio orgânico.

A amonificação é a quebra de compostos de nitrogênio orgânico por meio de bactérias decompositoras em NH_3 ou NH_4^+ e hidroxila (OH^-).

A nitrificação é a junção de dois processos de transformação, a nitrosação e a nitratação. Na nitrosação ocorre a conversão do NH_4^+ em nitrito (NO_2^-), realizada pelos gêneros de bactérias *Nitrossomonas* e *Nitrosococcus*, sendo que o nitrito é utilizado como fonte de energia pelo gênero de bactérias quimiossintetizantes *Nitrobacter*. A nitratação é a oxidação do nitrito em nitrato (NO_3^-).

A desnitrificação ocorre pela redução do nitrato em forma gasosa, geralmente N_2 ou N_2O .

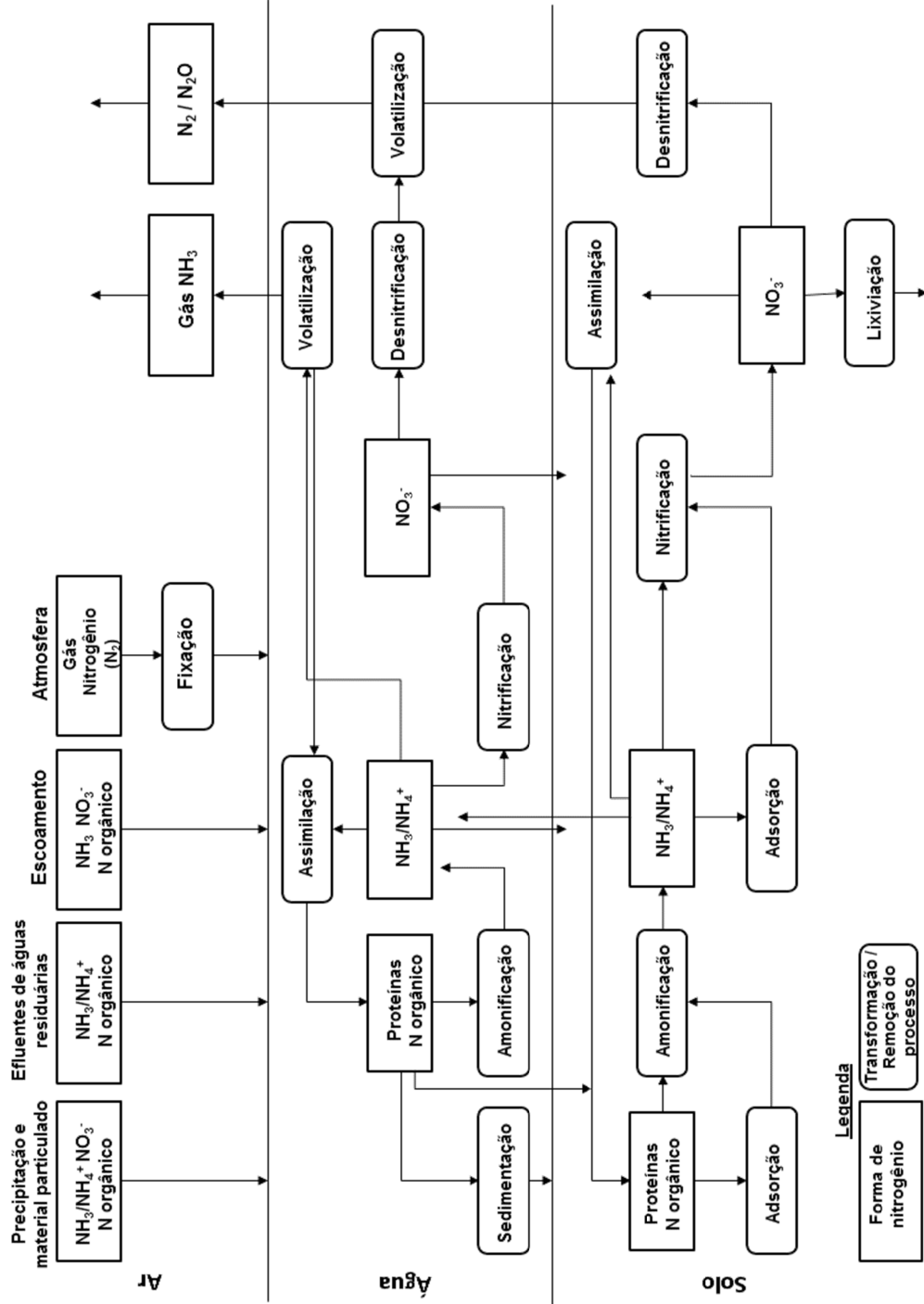


FIGURA 4 – CICLO DO NITROGÊNIO
 FONTE: traduzido de Tchobanoglous et al. (2003)

2.2.1. Inibição do tratamento biológico causada por nitrogênio amoniacal

A amônia pode estar presente na forma de íon amônio (NH_4^+) ou dissolvida como amônia livre (NH_3), estas duas formas estão em equilíbrio e a sua concentração depende do pH ou da concentração do íon hidrogênio, conforme apresentado na Equação 1 e na Figura 5. (TCHOBANOGLOUS et al., 2003).



Quando a concentração de íon hidrogênio for suficientemente alta, ou o pH menor ou igual a 7,2, o equilíbrio será deslocado para a esquerda. Por outro lado, para valores de pH mais elevados, o equilíbrio será deslocado para a direita, condição em que a concentração de amônia livre será maior.

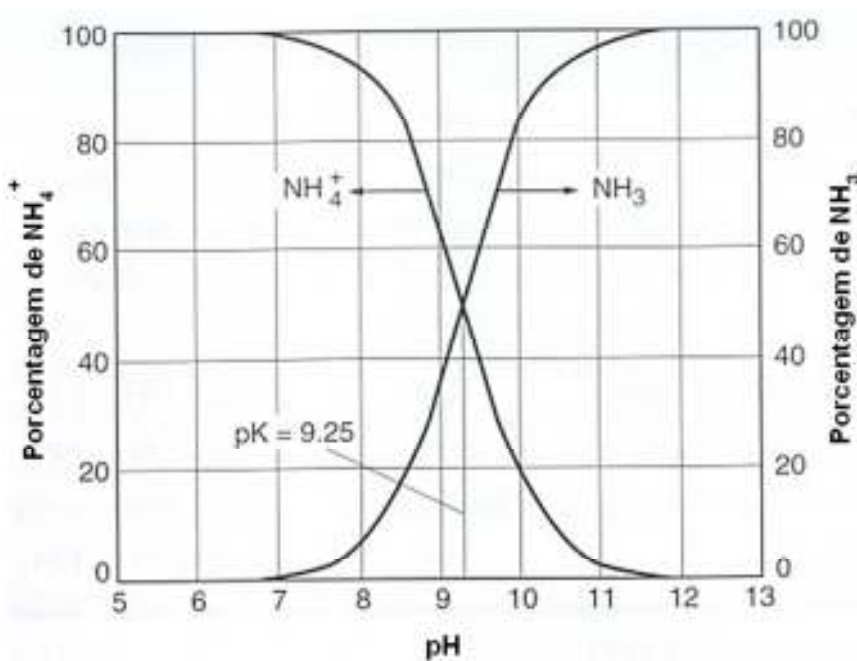


FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO DA AMÔNIA E DO ÍON AMÔNIO EM FUNÇÃO DO pH

FONTE: Tchobanoglous et al. (2003)

No meio ambiente, o nitrogênio amoniacal e o íon amônio são necessários para o crescimento de microorganismos. No entanto, altas concentrações de N-NH_3 são

inibidoras tanto para microorganismos aeróbias quanto metanogênicos, conforme apresentado na Tabela 2.

TABELA 2 – CONCENTRAÇÃO INIBIDORA DE N-NH₃ PARA BACTÉRIAS AERÓBIAS E ANAERÓBIAS

	Concentração Inibidora de N-NH ₃ (mg/L)
Processo aeróbio	10 – 150 para <i>Nitrossomonas</i> ^(a)
	0,1 – 1,0 para <i>Nitrobacter</i> ^(a)
	7 – 20 ^(b)
	3,5 – 50 ^(c)
	24 ^(d)
Processo anaeróbio	1.500 - 3.000 ^(e)

FONTE: ^(a)Ferreira (2000); ^(b)Abeling e Seyfried (1992); ^(c)Wong-Chong e Loehr (1978); ^(d)Ford et al. (1980); ^(e)McCarty (1964), para valores elevados de pH

A nitrificação é o processo em que ocorre a transformação do nitrogênio amoniacal na presença de oxigênio por meio do metabolismo de bactérias. Alguns autores afirmam que as concentrações de N-NH₃ inibidoras para as *Nitrossomonas* variam de 3,5 a 50 mg/L (Wong-Chong e Loehr, 1978; Ford et. al., 1980; Abeling e Seyfried, 1992). Por outro lado, Ferreira (2000) afirma que a concentração de N-NH₃ variando de 10 a 150 mg/L é inibidora para as *Nitrossomonas* (oxidação do nitrogênio amoniacal), enquanto de 0,1 a 1,0 mg/L é inibidora para as *Nitrobacter* (oxidação do nitrito).

No processo anaeróbio, para o qual a concentração inibidora de amônia livre (N-NH₃) é de 150 mg/L e de 3.000 mg/L para íon amônio (NH₄⁺), a concentração de nitrogênio amoniacal pode influenciar na atividade das bactérias, havendo um decaimento na taxa da atividade biológica e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do tratamento biológico (McCARTY, 1964).

2.3. PROCESSOS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado de aterro sanitário contém altas concentrações de substâncias orgânicas e possuem grande potencial poluidor de águas subterrâneas e superficiais.

Os processos para remoção de N-NH₃ de lixiviado de aterro sanitário podem ser biológicos, físicos e químicos.

Os processos biológicos são aqueles em que a degradação do resíduo líquido é realizada por microorganismos. Os processos biológicos utilizados para a remoção de nitrogênio amoniacal podem ser aeróbio, que ocorre na presença de oxigênio; anóxico, que ocorre em presença de concentrações muito baixas de oxigênio e na presença de nitrato.

Alguns exemplos de processos biológicos para remoção de N-NH₃ são os lodos ativados e os reatores aeróbios (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). O processo mais simples de lodos ativados é a configuração do processo Wuhrmann, que consiste em uma etapa aeróbia seguida de outra etapa anóxica. A eficiência teórica esperada deste processo é de 80% de remoção de nitrogênio total (FERREIRA, 2000). Resultados obtidos por Trennepohl (2009), utilizando o processo Wuhrmann, apresentaram eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de 98%, operando com tempo de detenção de 13 dias e adição de etanol ao reator anóxico, como fonte externa de carbono. Rodrigues (2008) obteve eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de 99%, com relação de A/M (alimento/microorganismos) de 0,05 d⁻¹, 0,10 d⁻¹, 0,15 d⁻¹, 0,20 d⁻¹, 0,25 d⁻¹ e 0,30 d⁻¹.

Os reatores aeróbios, como por exemplo, o reator sequencial em batelada (RSB), consiste em uma etapa de aeração, reação anóxica e decantação em apenas um tanque de aeração. Este processo pode alcançar eficiência na ordem de 94% de remoção de nitrogênio amoniacal (FERREIRA, 2000).

Os processos físicos são fundamentados na separação de fases e são realizados por meio da aplicação de forças físicas (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Os processos físicos permitem a depuração do efluente, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nesta nova fase, embora o volume seja significativamente reduzido, o poluente ainda encontra-se concentrado, sem ser efetivamente degradado (FREIRE et al., 2000). Alguns exemplos de processos físicos para a remoção de N-NH₃ são a osmose reversa, arraste com ar ou “air stripping”, destilação e adsorção.

O processo físico mais utilizado na remoção de nitrogênio amoniacal é o arraste com ar. Resultados obtidos por Leite et al. (2008) apresentaram eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal superior a 90 % em torres de arraste com ar, em condições de aeração de 3 a 5 horas, com carga volumétrica aplicada de 2.511 kg/m³.d e elevação do pH de 8 para 9 e 10,4, tendo sido obtida a concentração final de nitrogênio amoniacal em torno de 100 mg/L. Por sua vez, resultados obtidos por Hossaka et al. (2010), apresentaram remoção parcial por arraste com ar, com eficiência média de 30%, devido à variação da concentração inicial de 569 a 1.367mg/L de nitrogênio amoniacal e à elevada alcalinidade do lixiviado bruto, que manteve o pH elevado ao longo do processo. Silva et al. (2007), obtiveram resultados referentes à redução da concentração de nitrogênio amoniacal em lixiviado de aterro sanitário por arraste com ar com bomba de aeração, para um tempo de detenção de 20 dias e carga volumétrica aplicada entre de 194 kg/m³.d a 259 kg/m³.d, tendo sido obtida eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal igual a 79%. Rodrigues (2007) obteve eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de 50% por arraste com ar utilizando difusor cerâmico, e temperatura abaixo de 10°C. Fernandes et al. (2012) obtiveram eficiência de 40% de remoção de nitrogênio amoniacal por arraste de ar utilizando mistura completa sem aeração com tempo de detenção de 27 dias. Leite et al. (2012) obtiveram 99% de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal por arraste de ar utilizando reator de escoamento horizontal aberto, com carga superficial aplicada de 650 kg/ha.dia, 750 kg/ha.dia e 850 kg/ha.dia e tempo de detenção hidráulico de 15. Sobrinho et al. (2012) obtiveram eficiência de 80% de remoção de nitrogênio amoniacal utilizando coagulação seguida de arraste com ar para vazão de cal hidratada de 43,5 L/h com aeração por meio de agitador tipo hélice a 120 rpm e pH de 8,78.

Analisando os resultados apresentados para a remoção de nitrogênio amoniacal por arraste com ar, pode-se observar que o processo apresenta eficiência significativa na remoção de nitrogênio amoniacal. No entanto, não é possível comparar a eficiência entre os processos devido as suas características distintas, como o tipo de arraste com ar, a escala dos reatores e torres, a concentração inicial de N-NH₃, a vazão e a carga volumétrica aplicada utilizadas.

Os processos químicos são aqueles em que a degradação do resíduo líquido é realizada por meio de reações químicas. Alguns exemplos de processos químicos para remoção de N-NH_3 são a eletro diálise, troca iônica e oxidação química (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

Resultados produzidos por Lange et al. (2006) apresentaram eficiência de 85% na remoção de nitrogênio amoniacal por processo oxidativo avançado com reagente de Fenton, para concentrações de 5,4 g/L e 0,9 g/L para H_2O_2 e FeSO_4 , respectivamente, e tempo de reação de 30 minutos. Tavares et al. (2012) obtiveram eficiência de 45% de remoção de nitrogênio amoniacal por ozonização, quando realizados ensaios nas condições de tempo de reação de 21 horas e concentração de ozônio de 0,98 mg/L e 2,09 mg/L.

Em função da concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado de aterro sanitário (Tabela 1), que variou entre 9,4 mg/L para aterros sanitários do Sul da Flórida e 1.965 mg/L para o Aterro Sanitário de João Pessoa, e das eficiências na ordem de 99% a 30% de remoção de N-NH_3 apresentadas para os processos biológicos, físicos e químicos, observa-se a necessidade de pré-tratamento do lixiviado, para que alcance concentração de N-NH_3 adequada para o tratamento biológico.

2.4. ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de uma substância (adsorvato) que está em solução em uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). O processo de adsorção pode acontecer por meio de forças físicas, em que são envolvidas forças de van der Waals, ou por meio da quimissorção, que envolve a interação química entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984; GEANKOPLIS, 2003).

Na Tabela 3 são apresentadas as características da adsorção física e química, no entanto, esta distinção é conceitual, pois em muitos casos a adsorção pode ocorrer física e quimicamente ao mesmo tempo (RUTHVEN, 1984).

TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes calor latente de evaporação)	Elevado calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Apenas monocamada
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode ocorrer dissociação das espécies envolvidas
Significativa apenas a temperaturas relativamente baixas	É possível em uma ampla gama de temperatura
Rápida, não ativada e reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Não há transferência de elétrons, embora a polarização do adsorvato possa ocorrer.	Há a transferência de elétrons, levando a ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

FONTE: Ruthven (1984)

2.4.1. Adsorventes

Adsorventes são partículas sólidas utilizadas no processo de adsorção. O adsorvente apresenta estrutura porosa, com volume de poros de até 50% do volume total de partículas. Existem diversos tipos de adsorventes como, por exemplo, o carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, zeólita (alumino silicato cristalino), vermiculita, bentonita e polímeros sintéticos (RUTHVEN, 1984; GEANKOPLIS, 2003).

2.4.1.1. Vermiculita expandida

A vermiculita (Figura 6) é um silicato hidratado composto por magnésio, alumínio e ferro, $(Mg, Fe)_3 [(Si, Al)_4 O_{10}] [OH]_2 4H_2O$, com características físicas semelhantes às da mica. Apresenta clivagem basal, separando-se em finas lamelas flexíveis, porém, sem elasticidade. Apresenta coloração que varia do bronze ao amarelo-amarronzado, com brilho perolado típico, dureza variando de 2,1 a 2,8, na escala Mohs, massa específica igual a $2,5 \text{ g/cm}^3$, densidade na forma natural entre 800 e 1.000 kg/m^3 e, na forma expandida, entre 80 a 140 kg/m^3 . A vermiculita é um material não abrasivo, inodoro e não se decompõe (UGARTE et al., 2005).

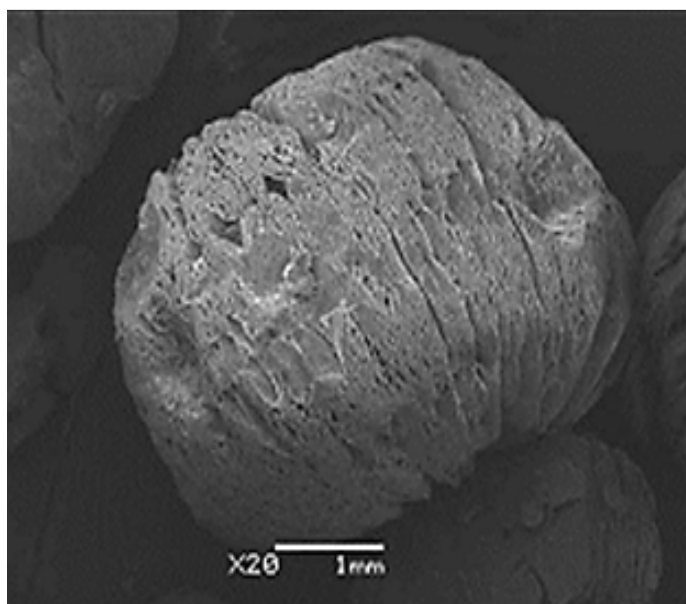


FIGURA 6 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA VERMICULITA EXPANDIDA

A vermiculita expandida é obtida por meio do processo de esfoliação ou expansão térmica, que consiste no aquecimento a temperatura variando de 800 a 1.000°C, em fornos especiais. Este processo converte a água presente nas lamelas da vermiculita em vapor, causando uma expansão entre 30 a 40 vezes o seu volume original. Na forma expandida a vermiculita é quimicamente ativa, biologicamente inerte, além de possuir baixa densidade (80 a 140 kg/m³). O mineral comercializado na forma expandida apresenta como propriedades, baixos valores de massa específica (2,5 g/cm³) e de condutividade térmica (60 cal/m².h °C, a 25°C) (UGARTE et al., 2005; FRANÇA e LUZ, 2002).

De acordo com resultados obtidos por autores que estudaram a capacidade de troca catiônica (CTC) da vermiculita os valores encontrados variaram de 40 meq/100g a 250 meq/100g. A CTC é um dos fatores que determina a capacidade de adsorção de íons. Entretanto, a adsorção de alguns íons pode implicar na redução da capacidade de adsorção de outros íons, em função da competitividade, que é função da afinidade entre os íons e a vermiculita.

Foscolos (1968), determinando as constantes de equilíbrio dos íons H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺, em cinco concentrações salinas diferentes, afirmou que os cátions univalentes são aqueles preferencialmente adsorvidos pela vermiculita. A ordem obtida

para os cátions em função das constantes de equilíbrio foi: $Mg < Ca < H < Al < Na$, sendo que o Na^+ foi aquele que apresentou o maior poder de reposição na superfície da vermiculita.

Barshad e Kishk (1970), estudaram a competição de K^+ e NH_4^+ , sendo que os resultados obtidos indicaram que a fixação de NH_4^+ e de K^+ na vermiculita é inversamente proporcional à CTC.

Abollino et al. (2007), concluíram que a vermiculita pode ser eficientemente utilizada como adsorvente para o tratamento de águas residuárias com elevada força iônica e elevado pH. Estes autores concluíram, também, que a vermiculita pode ser utilizada para o tratamento de soluções com baixa salinidade em qualquer valor de pH. Resultados referentes à capacidade de retenção de metais pela vermiculita apresentaram-se na seguinte ordem: $Pb^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Mn^{2+}$. Segundo estes autores, esta ordem é função das propriedades químicas dos íons e não das características da vermiculita.

Os usos da vermiculita são variados, sendo utilizada na construção civil como isolante térmico e acústico, na horticultura como agregado para o solo e na composição de fertilizantes, na fabricação de pneus e pastilhas de freio (UGARTE *et al.*, 2005).

A literatura apresenta resultados da aplicação de vermiculita expandida como coadjuvante ao tratamento de resíduos líquidos, principalmente em relação à remoção de hidrocarbonetos, aminas, metais pesados e demais substâncias hidrofóbicas (CURBELO, 2002; OLIVEIRA e UGARTE, 2004; SILVA, 2005; UGARTE *et al.*, 2005; SILVEIRA *et al.*, 2006; FROEHNER *et al.* 2010). Entretanto, após pesquisa extensiva não foi encontrada nenhuma referência sobre a aplicação deste mineral como adsorvente aplicado à remoção de nitrogênio amoniacal.

2.4.2. Adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção é um processo transiente, em que a zona de transferência de massa (ZTM) é formada no instante em que a concentração do adsorvato no fluido e no adsorvente entra em equilíbrio. No processo de adsorção em coluna de leito fixo, o fluido contendo o adsorvato passa através do leito empacotado a uma vazão constante

e a concentração do adsorvato no adsorvente muda ao longo do tempo e com a altura do leito (GEANKOPLIS, 2003).

No início do processo de adsorção em coluna de leito fixo, assume-se que o adsorvente possui concentração de adsorvato zero. A adsorção inicia quando o fluido contendo o adsorvato entra em contato com o adsorvente (Figura 7). Neste estágio inicial há a predominância da ZTM e ocorre a adsorção em maior intensidade. À medida que o fluido contendo o adsorvato passa através do leito, a concentração do fluido reduz rapidamente ao longo da altura do leito, e atinge zero antes de alcançar o final do leito. Após um período curto de tempo, o adsorvente localizado no início do leito encontra-se saturado e a ZTM ocorre na altura de leito mais afastada do início do leito. A ZTM é a região do leito da coluna de adsorção com maior gradiente de concentração, e essa diferença de concentração é a base para a transferência de massa (Geankoplis, 2003).

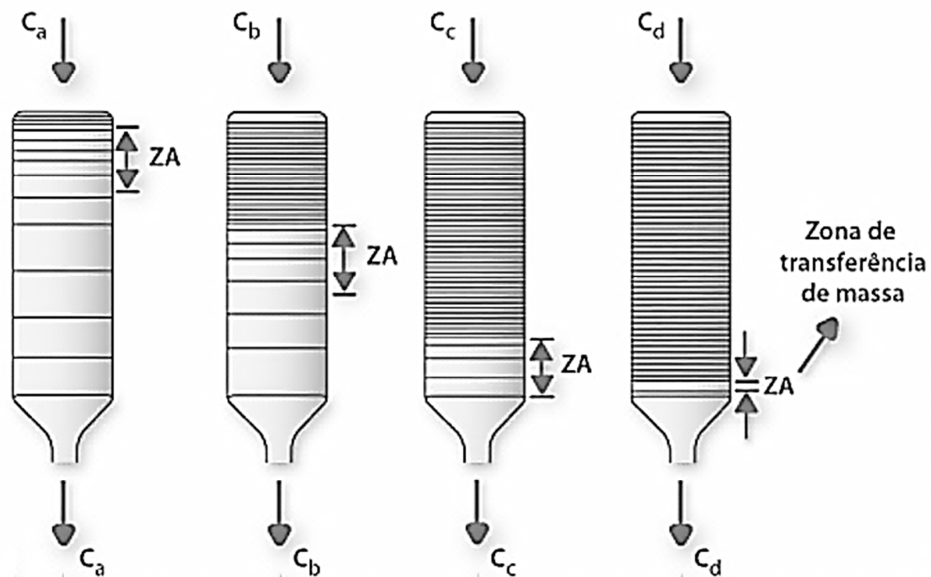


FIGURA 7 – CURVA DE SATURAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO
FONTE: Carpiné (2011)

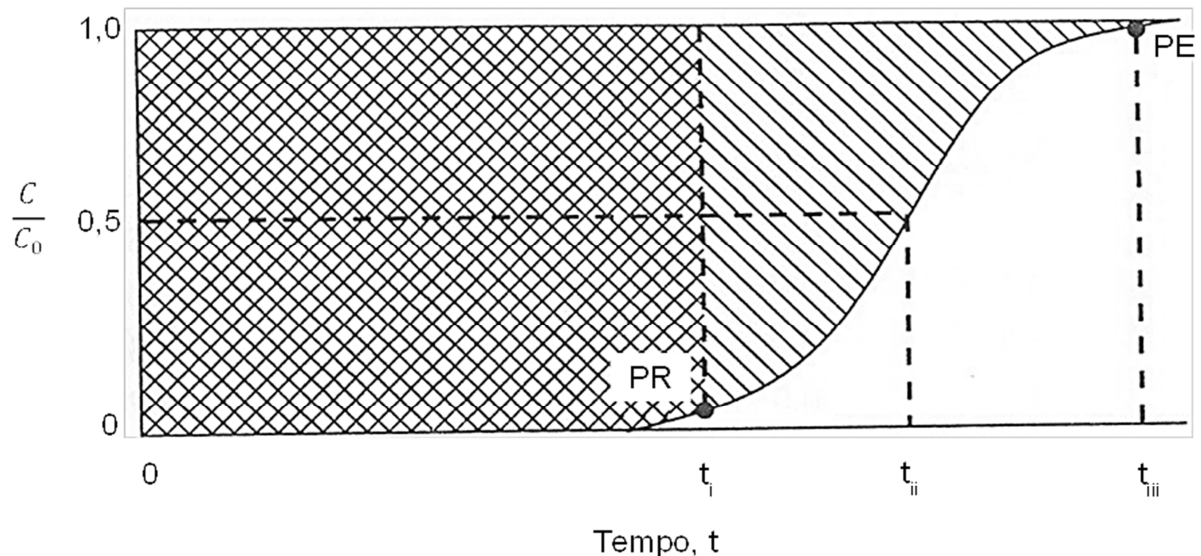
2.4.2.1. Curva de ruptura

Os processos de adsorção possuem uma ZTM relativamente estreita em qualquer posição da altura do leito. Enquanto o fluido com adsorvato elui pela coluna, a

ZTM, que possui forma de S, move-se em direção ao final da altura do leito. No momento em que metade do leito fica saturado com o adsorvato, a concentração de saída do fluido é aproximadamente zero e permanece próxima a zero até a ZTM atingir o final do leito. Posteriormente, a concentração do fluido de saída começa a aumentar. Este momento é o ponto de ruptura (PR).

A concentração do ponto de ruptura é considerada como 1% a 5% da concentração inicial. Após um intervalo de tempo em que a concentração aumenta rapidamente até o ponto de exaustão (PE), no qual a concentração corresponde a 95% da concentração inicial do fluido (GEANKOPLIS, 2003).

Assim, a curva de ruptura é o movimento gradativo da ZTM ao longo da altura do leito, conforme apresentado na Figura 8.



Nota: C = concentração, C_0 = concentração inicial, PR = ponto de ruptura, PE = ponto de exaustão.

FIGURA 8 – CURVA DE RUPTURA

FONTE: Tchobanoglous et al. (2003)

Quando a ZTM é estreita, a curva de ruptura é muito íngreme e a maior capacidade adsorvativa do leito encontra-se no ponto de ruptura, o que proporciona o uso eficiente do adsorvente e reduz os custos de energia para a regeneração do adsorvente. Quando a taxa de transferência de massa for infinitamente rápida e não houver dispersão axial, o comprimento da ZTM será igual a zero e a curva de ruptura será uma linha vertical (GEANKOPLIS, 2003).

2.4.3. Modelos de adsorção em coluna de leito fixo

Um modelo é uma relação entre condições de alimentação e parâmetros de projeto da coluna de adsorção. O modelo permite a mudança de escala de laboratório para escalas piloto e industriais, com o qual pode-se entender o comportamento dinâmico da coluna e otimizar as condições de operação. Os modelos de coluna de adsorção podem ser classificados em modelos do tipo cinética química e modelos do tipo cinética física (RODRIGUES e DIAS, 2004).

Os modelos com solução analítica são utilizados para representar a curva de ruptura. No entanto, esses modelos possuem a limitação de serem úteis apenas para sistemas monocomponentes, e para que seja possível a obtenção de soluções das equações diferenciais parciais, são necessárias muitas simplificações na concepção do modelo, tais como a consideração de isoterma linear e negligência da dispersão axial (BORBA, 2006).

Os modelos apresentados a seguir são baseados no modelo de Bohart e Adams, que é derivado de uma equação que descreve a relação entre a razão C/C_0 e o tempo em um sistema de fluxo contínuo. Este modelo está baseado na teoria de reação de superfície e assume que o equilíbrio não é instantâneo (BARAL et al., 2009).

2.4.3.1. Modelo de Thomas

O modelo de Thomas (1944) é um dos modelos mais gerais e tem sido amplamente utilizado para representar o desempenho de colunas de adsorção. De acordo com Borba e colaboradores (2008), o modelo de Thomas considera que a dispersão radial e axial são insignificantes. A adsorção é descrita pelo princípio de reação de pseudo-segunda ordem, quando reduz a isoterma de Langmuir no equilíbrio. Para a aplicação deste modelo, as propriedades físicas constantes do adsorvato e do adsorvente, as condições de processo isobáricas e isotérmicas, a difusão intrapartícula e a resistência externa à transferência de massa são consideradas desprezíveis.

O modelo pode ser representado pela Equação 2 (MALKOC e NIHOGLU, 2006; JUANG et al., 2006; AHMAD e HAMEED, 2010).

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}}{Q}(q_{TH}W - C_0V_{out})\right]} \quad (2)$$

Em que:

C_0 = concentração de adsorvato na entrada da coluna (mg/L)

C = concentração de adsorvato na saída da coluna (mg/L)

Q = vazão (mL/min)

W = massa do adsorvente (g)

V_{out} = volume do efluente (mL)

K_{TH} = constante de Thomas (mL/mg.min)

q_{TH} = capacidade adsortiva máxima (mg/g)

2.4.3.2. Modelo BDST (*Bed Depth Service Time*)

O Modelo BDST fornece a relação linear entre o tempo necessário para alcançar a concentração desejada e a profundidade do leito (BANAT et al., 2007). Este modelo considera que a taxa de adsorção é controlada pela reação de superfície entre o adsorvato e a capacidade não utilizada do adsorvente. O modelo BDST considera que a difusão intrapartícula e a resistência externa à transferência de massa são insignificantes e assume que a capacidade de adsorção do leito é constante em todo o funcionamento da coluna (AYOOB et al., 2007). Este modelo é uma ferramenta útil para comparar o desempenho de colunas que operam sob diferentes variáveis de processo (BARAL et al., 2009).

O modelo pode ser representado pela Equação 3 (KO et al., 2000; AYOOB et al., 2007; SARIN et al., 2006; BANAT et al., 2007; BARAL et al., 2009).

$$t = \frac{N_0}{C_0 u} Z - \frac{1}{k C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (3)$$

Em que:

C_0 = concentração de adsorvato na entrada da coluna (mg/L)

C = concentração de adsorvato no ponto de exaustão (mg/L)

N_0 = capacidade de adsorção (mg/g)

Z = altura do leito (cm)

u = velocidade superficial (cm/min)

k = constante de adsorção (mg/min)

t = tempo (min)

Com base nas informações apresentadas em relação à alta concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado do Aterro Sanitário de Curitiba, da ordem de 2.000 mg/L e pH de 8,2, que pode inibir os processos biológicos devido à toxicidade aos microorganismos, na característica hidrofílica da vermiculita expandida, nas condições de operação do processo por arraste com ar e na inexistência de informações sobre a aplicação de vermiculita expandida para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário. O desenvolvimento deste trabalho justifica-se pela necessidade de um estudo que contemple uma alternativa que utilize um processo físico-químico, a adsorção em coluna de leito fixo preenchida com vermiculita expandida, como pré-tratamento para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado, como adequação da concentração de nitrogênio amoniacal para o tratamento por processos biológicos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDO

O Aterro Sanitário de Curitiba entrou em operação em 1989 e foi encerrado em outubro de 2010. Este visava receber os resíduos sólidos domésticos coletados em Curitiba, São José dos Pinhais e Almirante Tamandaré. No entanto, atendeu dezenove municípios.

A primeira fase, operada entre 1989 e 2003, ocupa uma área de 237.000 m², a segunda fase, operada entre 2003 e 2007, ocupa uma área de cerca de 32.540 m² e, por último, a terceira fase, operou de maio de 2007 a outubro de 2010, ocupando uma área da base de, aproximadamente, 170.000 m² (Figura 9) (MALP, contato pessoal, 2011).



FIGURA 9 – ATERRO SANITÁRIO DA CURITIBA (25°37'29,98" S; 49°20'01,66" O)

FONTE: Google Earth (data da imagem: 18/02/2013)

Para o desenvolvimento da pesquisa, o lixiviado foi coletado em um ponto do sistema de tratamento do Aterro Sanitário de Curitiba, Ponto 1 (P1 - lixiviado bruto), conforme apresentado na Figura 10.

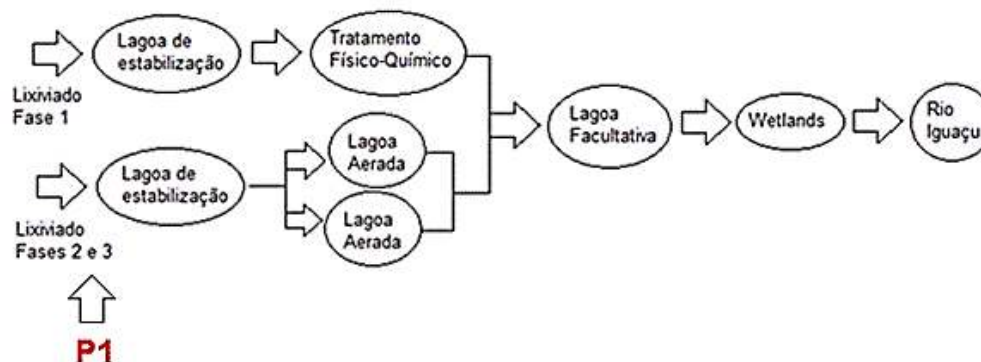


FIGURA 10 – SISTEMA DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE CURITIBA

FONTE: observação *in loco*

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

A caracterização do lixiviado bruto antes e após a adsorção foi realizada por meio de análises laboratoriais, conforme apresentado na Tabela 4, segundo metodologias especificadas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

TABELA 4 – PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS ANALISADOS

PARÂMETRO	APARELHO	MÉTODO
Carbono orgânico dissolvido	Equipamento analisador de carbono orgânico Shimadzu, modelo TOC-Vcph	Método de combustão à alta temperatura
Carbono total dissolvido	Equipamento analisador de carbono orgânico Shimadzu, modelo TOC-Vcph	Método de combustão à alta temperatura
Demanda química de oxigênio	Disgestão em aparelho de refluxo fechado	Método colorimétrico
Nitrogênio total	Espectrofotômetro de luz visível Shimadzu, modelo UV 1601PC	Método da digestão por persulfato de potássio
Nitrogênio amoniacal	Espectrofotômetro de luz visível Shimadzu, modelo UV 1601PC	Método do Fenato / Azul de Indofenol
Nitrato	Espectrofotômetro de luz visível Shimadzu, modelo UV 1601PC	Redução em coluna de cádmio
Nitrito	Espectrofotômetro de luz visível Shimadzu, modelo UV 1601PC	Método da sulfanilamida / N-1-Naftil
Fósforo total	Espectrofotômetro de luz visível Shimadzu, modelo UV 1601PC	Método da digestão ácida (H ₂ SO ₄ / HNO ₃) e método do ácido ascórbico

Devido ao pequeno volume de amostra de lixiviado obtido após os ensaios de adsorção, no tempo de 120 h e carga volumétrica aplicada de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{dia}$, para estas amostras, foram realizadas somente a determinação das concentrações de nitrogênio amoniacal, carbono orgânico dissolvido e demanda química de oxigênio.

As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsari Netto – LABEAM da UFPR.

3.2.1. Determinação de metais

Para a determinação de metais presentes no lixiviado, procedeu-se à digestão das amostras conforme método 3030H – Digestão com ácido nítrico e ácido perclórico (APHA, 1998), modificado.

A digestão das amostras foi realizada em erlenmeyer de 50 mL, com a adição de 2 mL de HNO_3 concentrado a um volume de 20 mL de amostra. Subsequentemente, o frasco foi coberto com vidro de relógio estriado e colocado em chapa de aquecimento para reduzir o volume até 10 mL. A amostra foi então retirada do aquecimento e resfriada a temperatura ambiente, após foram adicionados 2 mL de HCl concentrado e o frasco com a amostra foi novamente colocado em chapa de aquecimento para reduzir o volume até 10 mL. A amostra foi retirada do aquecimento, resfriada a temperatura ambiente, tendo sido adicionados 5 mL de H_2O_2 30% v/v. A amostra foi colocada novamente em chapa de aquecimento para reduzir o volume até 10 mL. A amostra foi retirada do aquecimento, resfriada a temperatura ambiente e armazenada em tubos de ensaio de 12 mL, com tampa rosqueável, a 4°C .

A digestão e a quantificação dos metais cobre, manganês, ferro, zinco, cálcio, magnésio, sódio e potássio foram realizadas para as amostras compostas coletadas após a adsorção em coluna de leito fixo nos tempos de 15 a 23 h, 39 a 47 h, 63 a 71 h, 87 a 95 h, e 111 a 119 h.

As concentrações de cobre, manganês, ferro, zinco, cálcio e magnésio foram determinadas em espectrômetro de absorção atômica de chama, em equipamento Varian, modelo AA 240 FS. As concentrações de sódio e potássio foram determinadas por meio de fotômetro de chama, em equipamento Digimed, modelo DM-62.

3.2.2. Toxicidade

Para a realização dos ensaios de toxicidade foram utilizadas sementes de *Lactuca sativa L.* (alface, variedade manteiga). Estes ensaios foram realizados com lixiviado bruto e após a adsorção no tempo de 120 horas.

3.2.2.1. Toxicidade com *Lactuca Sativa L.*

Os ensaios de toxicidade com *Lactuca sativa L* foram realizados para o lixiviado bruto e para as diluições de 1,5%, 3%, 6%, 12%, 25%, 35% e 50% com água destilada e deionizada.

Para controle e comparação dos resultados foi preparada uma solução composta por micronutrientes, denominada *branco*, com a seguinte composição:

- 236,1 mg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{L}$
- 202 mg de KNO_3/L
- 246 mg de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{L}$
- 136,1 mg de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{L}$ e
- 67,6 mg de $\text{Fe EDTA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{L}$

Para a realização do ensaio de toxicidade foram utilizados frascos plásticos, com 10 cm de diâmetro e 5 cm de altura. No fundo de cada frasco foi colocado um disco de papel filtro Whatman n° 3, com 9 cm de diâmetro, umedecido com 5 mL de lixiviado bruto.

Sobre o papel filtro foram distribuídas vinte sementes de alface, deixando-se espaço suficiente entre elas para garantir o desenvolvimento (Figura 11). Os frascos foram fechados para evitar a perda de umidade e as sementes foram incubadas por 5 dias, em ambiente escuro, a temperatura de $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

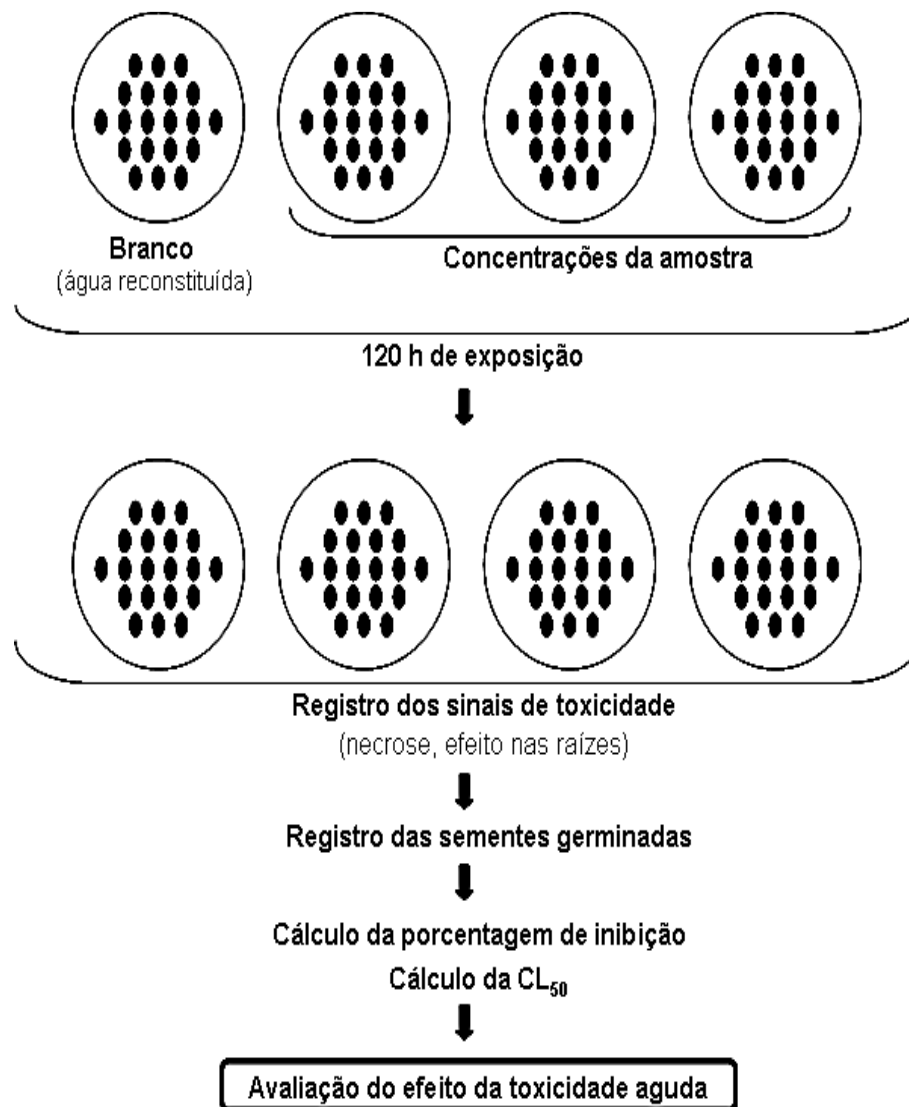


FIGURA 11 – PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DE TOXICIDADE AGUDA COM *Lactuca sativa L.*

FONTE: Baéz et al. (2004)

Para o controle da germinação das sementes e confiabilidade dos resultados, os ensaios foram realizados em triplicata.

Após o tempo de incubação, foi determinado o número de sementes que germinaram, pela observação da presença visível de raiz. A porcentagem de inibição da germinação das sementes (IG), segundo Rodriguez e colaboradores (2006), foi obtida pela Equação 4.

$$IG = \frac{\text{Branco} - \text{Amostra}}{\text{Branco}} \times 100 \quad (4)$$

3.3. ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

3.3.1. Características da vermiculita expandida

A vermiculita expandida utilizada como adsorvente nas colunas de leito fixo apresenta as características física e química nas Tabelas 5 e 6.

TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA VERMICULITA EXPANDIDA

Parâmetros	Características da vermiculita expandida
Diâmetro médio geométrico	0,85 – 3,35 mm
Densidade relativa	0,41 g/cm ³
Densidade aparente	0,14 – 0,22 g/cm ³
Área de superfície específica	2,08 – 5,98 m ² /g

FONTE: Braga et al. (2012)

TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICA DA VERMICULITA EXPANDIDA

Elemento	Massa (%)	Desvio padrão (%)
Na	0	---
Mg	5,78	+/- 0,11
K	0,42	+/- 0,05
Ca	0,67	+/- 0,07
Mn	0,25	+/- 0,30
Fe	16,52	+/- 0,40
Cu	0,4	+/- 0,10
Zn	0	+/- 0,17

FONTE: Braga et al. (2012)

3.3.2. Porosidade do leito

A porosidade do leito (ϵ) indica a porcentagem do volume de vazios em relação ao volume total, é definida como a razão entre o volume do leito que não está ocupado com material sólido e o volume total do leito, conforme apresentado na Equação 5.

$$\varepsilon\varepsilon = \frac{\text{Volume vazio}}{\text{Volume total do leito}} \quad (5)$$

A porosidade do leito foi calculada de acordo com Rodrigues (2012), conforme Equações 6 e 7.

$$\rho_L = \frac{M_L}{V_L} \quad (6)$$

Em que:

ρ_L = densidade do leito (g/cm^3)

M_L = massa do adsorvente contido na coluna, isento de umidade (g)

V_L = volume do leito (cm^3)

$$\varepsilon_L = \frac{\rho_L - \rho_s}{\rho_f - \rho_s} \quad (7)$$

Em que:

ε_L = porosidade do leito

ρ_L = densidade do leito (g/cm^3)

ρ_s = densidade aparente da partícula (g/cm^3)

ρ_f = densidade do fluido (g/cm^3)

3.3.3. Ensaios em coluna de adsorção em leito fixo

As colunas de adsorção foram construídas em polipropileno, com diâmetro interno de 6,5 cm, altura de 60 cm, fundo falso com volume aproximado de 50 mL e saída lateral, conforme apresentado na Figura 12.

As colunas foram preenchidas com 1 cm de gaze hidrófila, marca América com 11 fios/ cm^2 e 91m x 91mm, para impedir o escape da vermiculita. Foi adicionada a massa de 64,42 g de vermiculita expandida em C1, 100,87 g em C2 e 144,91 g em C3. Para evitar formação de canais preferenciais de lixiviado pela coluna, foi adicionado um volume aproximado de 3 cm de pérolas de vidro e um funil invertido, para favorecer a distribuição de fluxo do lixiviado pelo centro da área da coluna. Para retirar as alíquotas das amostras e manter o nível de lixiviado na altura do leito, foi instalado um sifão ao lado de cada coluna. As colunas são apresentadas na Figura 13.

Os ensaios em coluna foram realizados em duplicata, em que foram estudadas três alturas diferentes de leito de 12 cm (C1), 18,7 cm (C2) e 25,2 cm (C3). As colunas foram alimentadas em fluxo descendente com lixiviado bruto (P1) por meio de bomba peristáltica hospitalar Braun, modelo Nutrimat II e as vazões de alimentação, apresentada na Tabela 7, foram calculadas em função da concentração e das cargas volumétricas de nitrogênio amoniacal aplicadas (CVA). A temperatura média do ar na realização dos ensaios foi de 21,6 °C e o pH do lixiviado de 8,78.

Para quantificar a concentração de N-NH₃ do lixiviado após a adsorção, foram retiradas alíquotas de lixiviado para um período de tempo de 0 a 120 horas em intervalos de uma hora. Também foram coletadas amostras compostas nos tempos de 15 a 23 h, 39 a 47 h, 63 a 71 h, 87 a 95 h, e 111 a 119 h.

TABELA 7 – VAZÃO, CARGA E CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DAS COLUNAS DE ADSORÇÃO

CVA (kg/m³.dia)	Volume do leito (L)	Altura do leito (cm)	Concentração de N-NH₃ (mg/L)	Vazão (mL/h)
1,0	0,35	12	2000	7,3
	0,55	18,7	2000	11,5
	0,75	25,2	2000	15,6
2,5	0,35	12	2000	18,2
	0,55	18,7	2000	28,6
	0,75	25,2	2000	39,1
5,0	0,35	12	2000	36,5
	0,55	18,7	2000	57,3
	0,75	25,2	2000	78,1

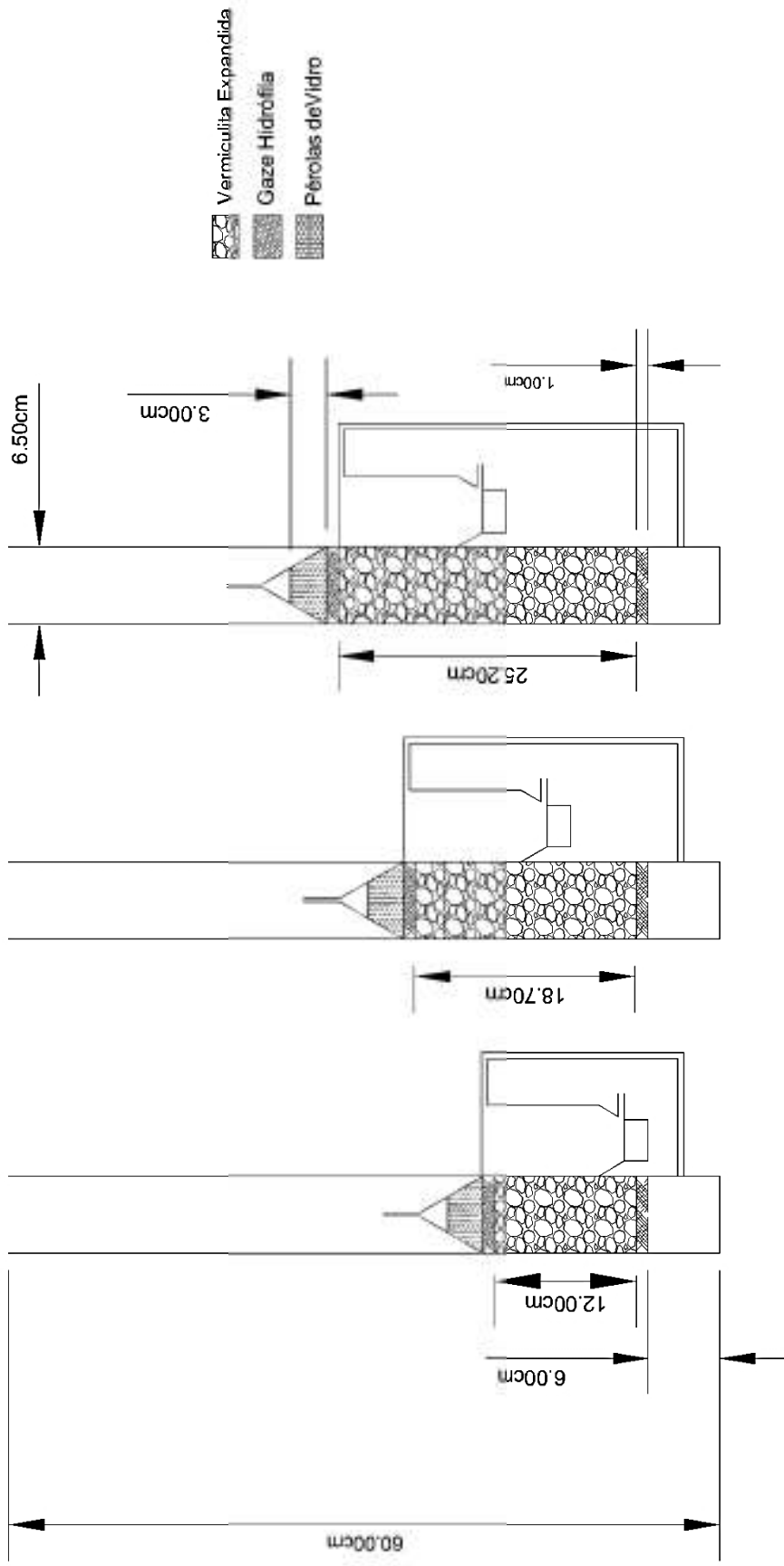


FIGURA 12 – CONSTITUIÇÃO E DIMENSÕES DAS COLUNAS DE ADSORÇÃO



FIGURA13 - COLUNAS DE ADSORÇÃO

3.4. CURVA DE RUPTURA E MUDANÇA DE ESCALA DAS COLUNAS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Para modelar a curva de ruptura e proceder à mudança de escala de bancada para escala piloto de 1m^3 foram utilizados os modelos de Thomas e BDST. Estes dois modelos foram adotados com o objetivo de comparar os resultados do aumento de escala.

Para o procedimento de modelagem da curva de ruptura e mudança de escala, foi considerado que o ponto de ruptura seria igual a 1% da concentração inicial e o ponto de exaustão igual a 40%, 60% e 80% da concentração inicial, para as colunas com cargas volumétricas aplicadas de $1\text{ kg/m}^3\text{d}$, $2,5\text{ kg/m}^3\text{d}$ e $5\text{ kg/m}^3\text{d}$,

respectivamente. As constantes do modelo de Thomas (K_{TH}) e do modelo BDST (K) foram determinadas pela aplicação do *software* Origin, versão 8.5.

Para adequação do modelo de Thomas (Equação 2, Seção 2.4.3.1), às condições experimentais, foi realizada a substituição da vazão pela carga volumétrica aplicada, conforme Equações 8 a 19.

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}}{Q}(qW - C_0 V_{out})\right]} \quad (8)$$

Isolando o denominador da Equação 8, obtém-se:

$$y = \frac{K_{TH}}{Q} \times [q \times W - (C_0 \times V_{out})] \quad (9)$$

Em que V_{out} é igual a:

$$V = Q \times t \quad (10)$$

Substituindo 10 em 9:

$$y = \frac{K_{TH}}{Q} \times [qW - (C_0 \times Q \times t)] \quad (11)$$

Simplificando a Equação 11 tem-se:

$$y = \frac{K_{TH} \times q \times W}{Q} - K_{TH} \times (C_0 \times t) \quad (12)$$

Em que Q é igual a:

$$Q = \frac{CVA \times V_L}{C_0} \quad (13)$$

Substituindo 13 em 12:

$$y = \frac{K_{TH} \times q \times W}{\frac{CVA \times V_L}{C_0}} - K_{TH} \times C_0 \times t \quad (14)$$

Reescrevendo a Equação 14:

$$y = \frac{K_{TH} \times q \times W \times C_0}{CVA \times V_L} - K_{TH} \times C_0 \times t \quad (15)$$

Isolando a constante de Thomas e a concentração inicial, tem-se:

$$y = K_{TH}C_0 \left(\frac{q \times W}{CVA \times V_L} - t \right) \quad (16)$$

Substituindo 16 em 8, tem-se:

$$\left(\frac{C}{C_0} \right) = \frac{1}{1 + \exp \left[K_{TH}C_0 \left(\frac{qW}{CVA V_L} - t \right) \right]} \quad (17)$$

Invertendo o numerador pelo denominador, tem-se:

$$\left(\frac{C_0}{C} \right) = \frac{1 + \exp \left[K_{TH}C_0 \left(\frac{qW}{CVA V_L} - t \right) \right]}{1} \quad (18)$$

Linearizando a Equação 18, tem-se:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \left[K_{TH}C_0 \left(\frac{qW}{CVA V_L} - t \right) \right] \quad (19)$$

Em que:

C_0 = concentração de adsorvato na entrada da coluna (mg/L)

C = concentração de adsorvato na saída da coluna (mg/L)

CVA = carga volumétrica aplicada (mg/L.min)

W = massa do adsorvente (g)

V_L = volume do leito (L)

t = tempo (min)

K_{TH} = constante de Thomas (L/mg.min)

q = capacidade adsortiva máxima (mg/g)

Para a adequação do modelo BDST (Equação 3, Seção 2.4.3.2), às condições experimentais, foi realizada a substituição da velocidade superficial pela carga volumétrica aplicada, conforme Equações 20 a 26.

$$t = \frac{N_0}{C_0 u} Z - \frac{1}{KC_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (20)$$

Em que a velocidade superficial u é igual a:

$$u = \frac{Q}{A} \quad (21)$$

E a vazão Q é igual a:

$$Q = \frac{CVA \times V_L}{C_0} \quad (22)$$

Pode-se substituir 22 em 21, para obter:

$$u = \frac{\frac{CVA \times V_L}{C_0}}{A} \quad (23)$$

Substituindo 23 em 22, tem-se:

$$t = \frac{N_0 Z}{\frac{CVA \times V_L}{C_0} \frac{C_0}{A}} - \frac{1}{KC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (24)$$

Simplificando,

$$t = \frac{N_0}{\frac{CVA \times V_L}{A}} Z - \frac{1}{KC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (25)$$

Isolando $\ln(C_0/C - 1)$, tem-se:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{N_0 KC_0}{\frac{CVA \times V_L}{A}} Z - (KC_0 t) \quad (26)$$

Em que:

C_0 = concentração de adsorvato na entrada da coluna (mg/L)

C = concentração de adsorvato na saída da coluna (mg/L)

A = Área da coluna (cm²)

CVA = carga volumétrica aplicada (mg/L.min)

N_0 = capacidade de adsorção (mg/g)

Z = altura do leito (cm)

K = constante de adsorção (L/mg.min)

V_L = volume do leito (L)

t = tempo (min)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO LIXIVIADO BRUTO (P1)

A caracterização do lixiviado bruto (P1) foi realizada em nove coletas, de novembro de 2011 a março de 2013. Para a avaliação dos parâmetros físicos e químicos, foram considerados os resultados da caracterização do lixiviado bruto da coleta 8.

TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO (P1)

Parâmetro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Média	Desvio Padrão
DQO (mg/L)	980,39	1234,57	1350,36	1945,88	4125,56	5786,83	3672,48	4170,19	5038,5	3144,97	1797,54
DQO dissolvida (mg/L)	-	-	1003,65	1558,38	3658,06	6420,17	2636,54	3895,58	3963,5	3305,13	1798,38
COTD (mg/L)	-	-	-	507	-	-	-	1010	-	758,50	355,67
Fósforo total (mg/L)	-	-	-	11,65	117,3	-	12,2	27,48	26,36	39,00	44,41
Nitrogênio total (mg/L)	-	-	-	-	-	-	1974,83	3110,36	2468,2	2517,80	569,39
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	2558,39	1867,59	888,88	1894,45	2800,39	3064,81	1904,77	2559,76	2352,66	2210,19	651,79
Nitrito (mg/L)	1,17	32,00	4,71	0,27	0,06	N.D	N.D	N.D	0,3	6,42	12,65
Nitrato (mg/L)	4,97	68,62	2,85	79,61	6,48	N.D	7,69	N.D	1,84	24,58	34,05
pH	8,00	8,00	8,10	8,20	8,00	8,81	8,42	8,78	8,11	8,27	0,33

4.2. ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

4.2.1 Porosidade do leito

Os resultados para a determinação da porosidade do leito das colunas são apresentados na Tabela 9. Estes resultados foram calculados em função das densidades da vermiculita expandida ($0,1322 \text{ g/cm}^3$) e do lixiviado ($1,01 \text{ g/cm}^3$).

Como pode ser observado, a porosidade do leito é semelhante para as alturas de leito de 12 cm, 18,7 cm e 25,2 cm, isto é necessário para que o volume de poros seja proporcional às alturas de leito, sendo obtidas as mesmas características de leito.

TABELA 9 - POROSIDADE DO LEITO

Altura do leito (cm)	Massa do leito (g)	Densidade do leito (g/cm ³)	Porosidade do leito
12	64,42	0,18	0,06
18,7	100,87	0,18	0,06
25,2	144,91	0,19	0,07

4.2.2. Curva de ruptura

Para análise das curvas de ruptura obtidas nos ensaios de adsorção foram mantidas as considerações feitas na Seção 3.5, em que o ponto de ruptura seria igual a 1% da concentração inicial e o ponto de exaustão igual a 40%, 60% e 80% da concentração inicial, as cargas volumétricas aplicadas de 1 kg/m³ d, 2,5 kg/m³ d e 5 kg/m³ d, respectivamente.

4.2.2.1 Efeito da altura do leito

Os dados apresentados na Tabela 10, permitem observar que, para a CVA de 1 kg/m³.d (Figura 14) a coluna com altura de leito de 18,7 cm foi aquela que apresentou o maior tempo para atingir o ponto de exaustão. Entretanto, os pontos de exaustão foram próximos para as três alturas de leito estudadas, indicando que a vazão e a velocidade superficial são proporcionais em relação à altura do leito. Para a CVA de 2,5 kg/m³.d (Figura 15), a coluna com altura de leito de 12 cm foi aquela que apresentou o tempo mais longo para atingir o ponto de exaustão. Enquanto para a CVA de 5 kg/m³.d (Figura 16) o tempo mais longo para atingir o ponto de exaustão foi obtido pela coluna com altura de leito de 25,2 cm apresentou maior tempo para atingir o ponto de exaustão, no entanto as colunas com altura de leito de 18,7 cm e 25,2 cm obtiveram resultados próximos para o ponto de exaustão.

Assim, considerando apenas o efeito da altura do leito, a coluna com altura de leito de 18,7 cm apresentou melhor resultado, em que apresentou o maior tempo para atingir o ponto de exaustão, proporcionando um tempo de vida útil maior do leito.

TABELA 10 – PONTO DE RUPTURA E PONTO DE EXAUSTÃO PARA AS CARGAS VOLUMÉTRICAS APLICADAS E ALTURAS DE LEITO

CVA (kg/m ³ .d)	Coluna	Altura de leito (cm)	Ponto de ruptura (h)	Ponto de exaustão (h)
1	C1	12	14	60
	C2	18,7	11	67
	C3	25,2	13	60
2,5	C1	12	8	72
	C2	18,7	8	62
	C3	25,2	8	58
5	C1	12	5	38
	C2	18,7	4	50
	C3	25,2	5	54

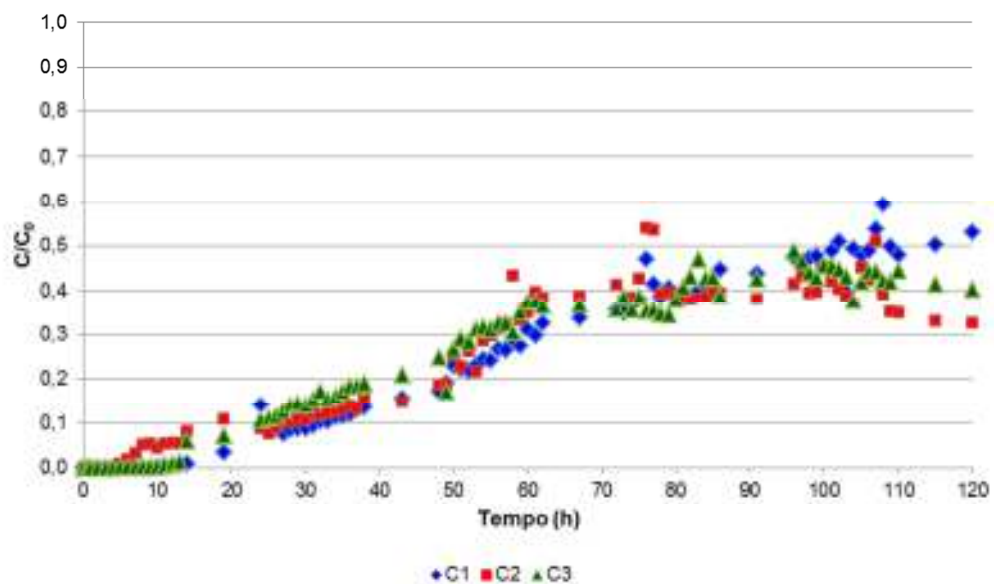


FIGURA 14 – CURVA DE RUPTURA PARA CVA DE 1 kg/m³.d PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm

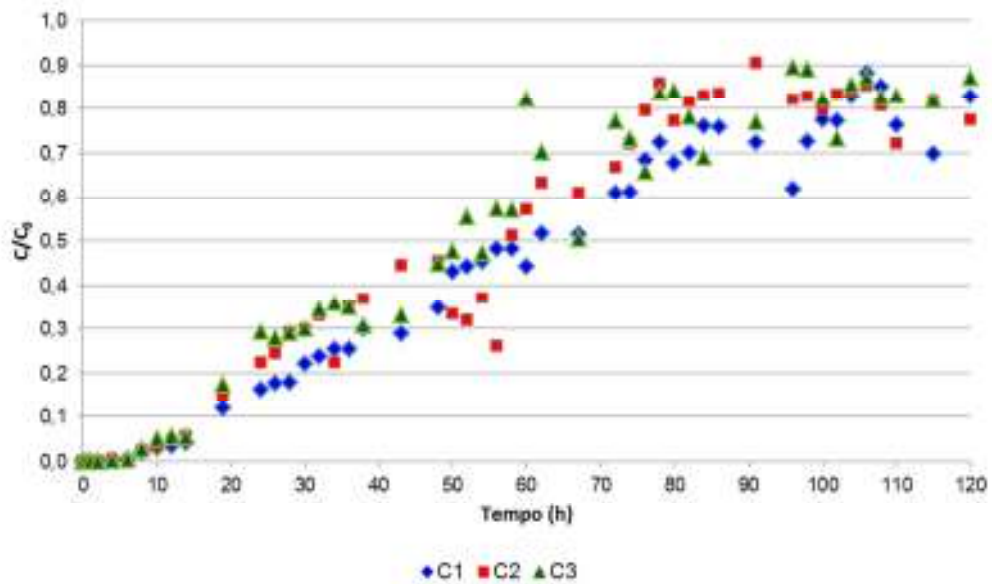


FIGURA 15 – CURVA DE RUPTURA PARA CVA DE $2,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm

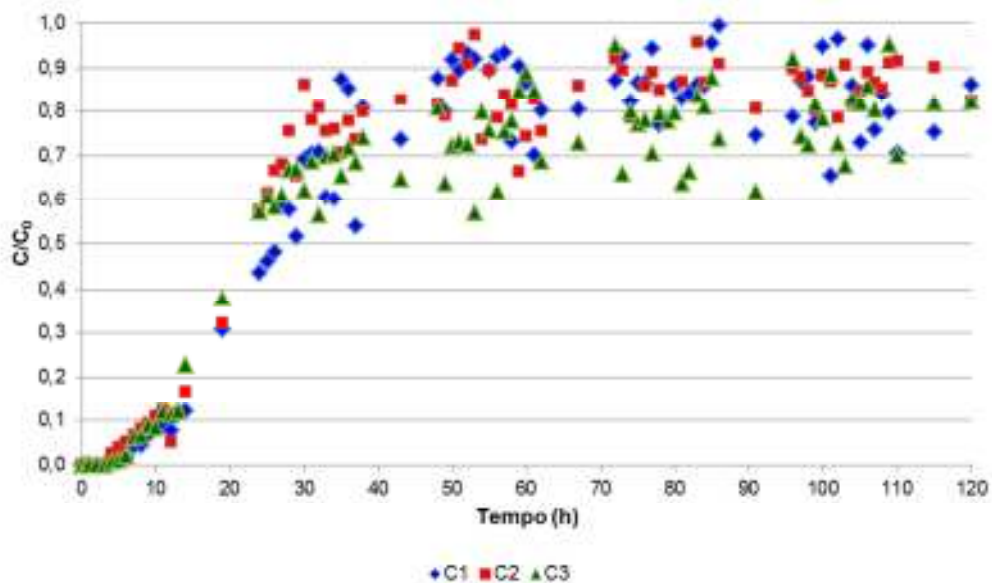


FIGURA 16 – CURVA DE RUPTURA PARA CVA DE $5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm

4.2.2.2. Efeito da carga volumétrica aplicada

Analisando as Figuras 17 a 19, pode-se observar que a coluna com altura de leito de 12 cm apresentou maior tempo para atingir o ponto de exaustão quando aplicada a carga volumétrica de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Para a coluna com 18,7 cm de leito, as

cargas que estiveram associadas ao maior tempo para atingir o ponto de exaustão foram as cargas de $1 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$ e $2,5 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$. Para a coluna com 25,2 cm de leito, a carga que obteve maior tempo para atingir o ponto de exaustão foi a CVA de $1 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$.

Assim, considerando apenas as curvas de ruptura em função da carga volumétrica aplicada, a carga volumétrica aplicada que obteve melhor resultado foi a de $1 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$. Este resultado se deve as vazões menores utilizadas para se obter a carga volumétrica aplicada e conseqüente velocidades menores, resultando em uma vida útil maior do leito.

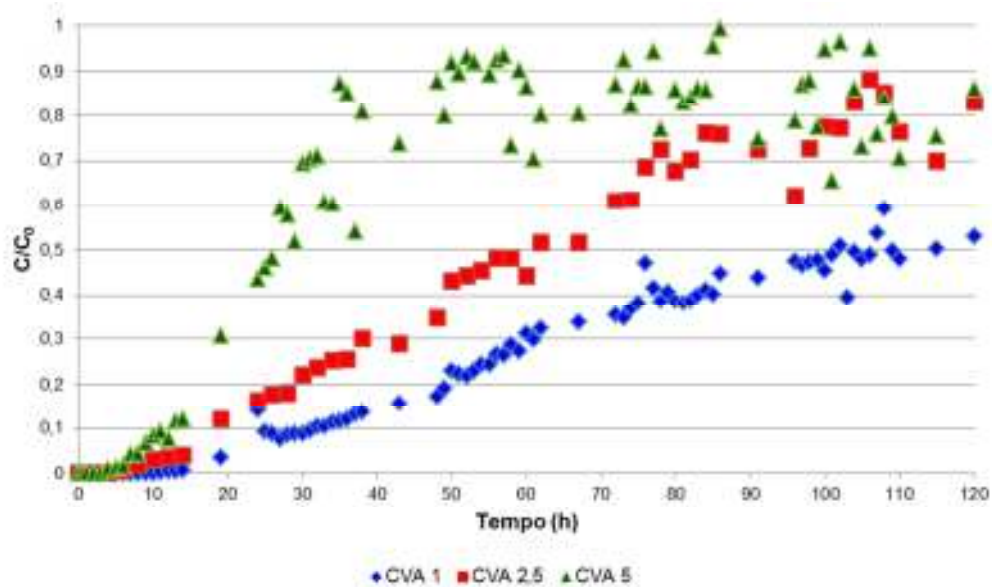


FIGURA 17 – CURVA DE RUPTURA PARA A ALTURA DE LEITO DE 12 cm COM CVA DE $1 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$, $2,5 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$ E $5 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$

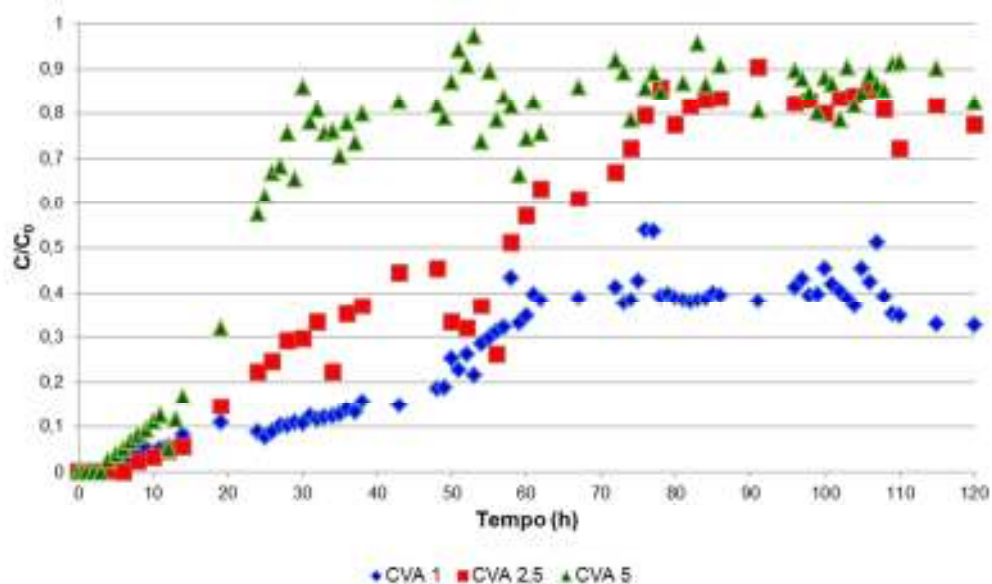


FIGURA 18 – CURVA DE RUPTURA PARA A ALTURA DE LEITO DE 18,7 cm COM CVA DE 1 kg/m³.d, 2,5 kg/m³.d E 5 kg/m³.d

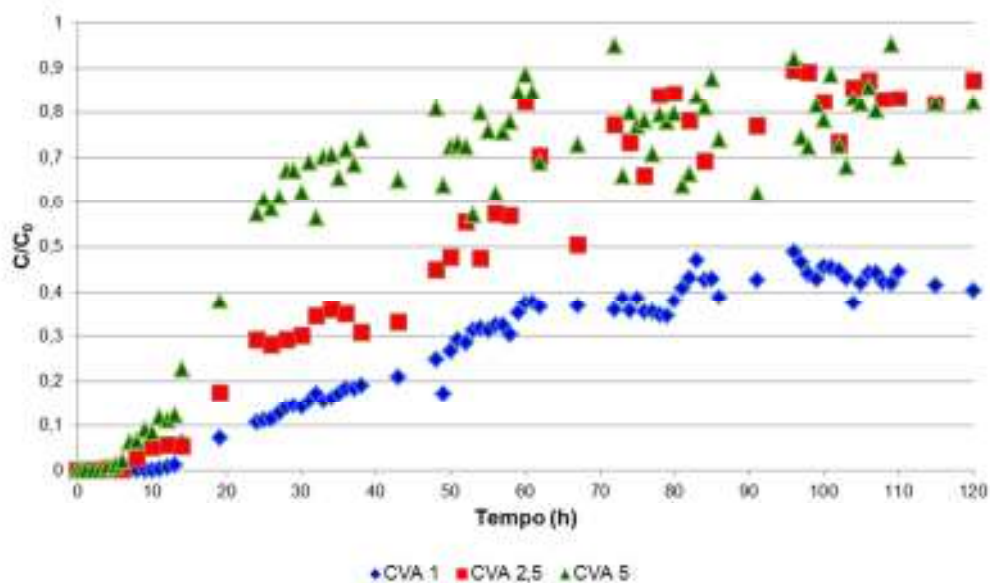


FIGURA 19 – CURVA DE RUPTURA PARA A ALTURA DE LEITO DE 25,2 cm COM CVA DE 1 kg/m³.d, 2,5 kg/m³.d E 5 kg/m³.d

4.2.2.3. Efeito da capacidade de adsorção

Analisando as Figuras 20 a 22, pode-se observar que para a CVA de 1 kg/m³.d a capacidade adsorptiva da vermiculita é crescente e proporcional ao aumento da altura do leito. Para a CVA de 2,5 kg/m³.d, a capacidade adsorptiva para as colunas com altura de

leito de 12 cm, 18,7 cm e 25,2 cm apresentaram a mesma tendência até 40 horas de adsorção, no entanto a coluna com 12 cm leito apontou uma capacidade de adsorção maior ao final das 120 horas de adsorção. Para a CVA de 5 kg/m³.d, a capacidade adsortiva apresentou a mesma tendência até 20 horas de adsorção para as três alturas de coluna estudadas, sendo que as colunas com 12 cm e 25,2 cm obtiveram maior capacidade de adsorção após 120 horas de adsorção.

Assim, com relação a altura do leito, a coluna de 25,2 cm apresenta maior capacidade de adsorção. Com relação a carga volumétrica aplicada, a CVA de 5 kg/m³.d apresenta maior capacidade de adsorção. Estes resultados mostram que a capacidade de adsorção aumenta de acordo com o aumento da carga volumétrica aplicada e conseqüentemente da concentração de nitrogênio amoniacal.

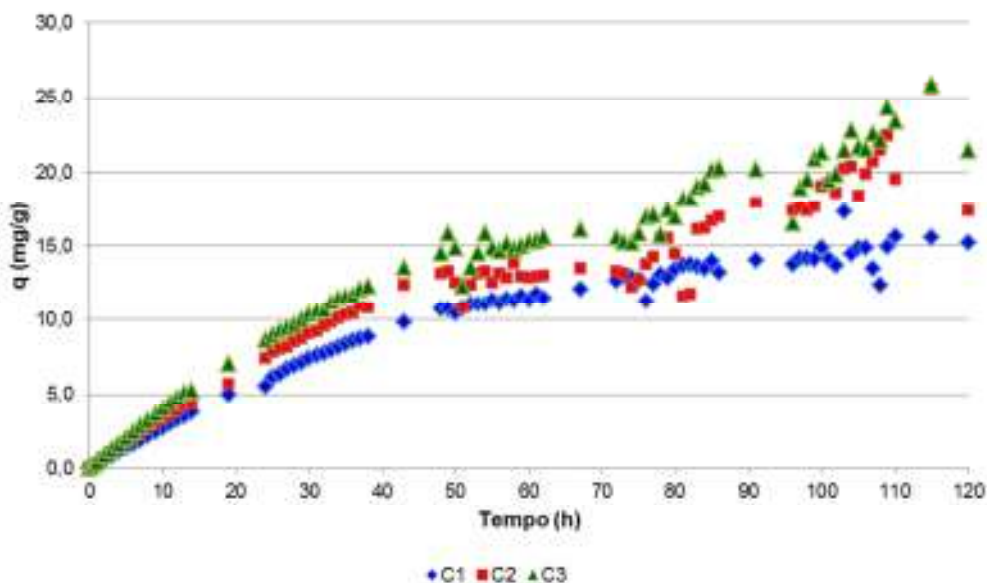


FIGURA 20 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA CVA DE 1 kg/m³.d PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm

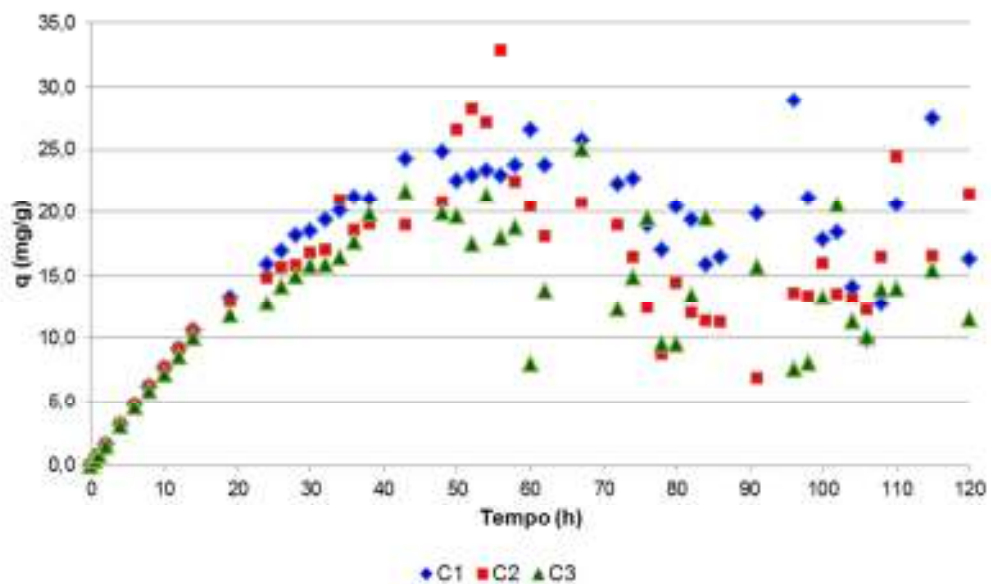


FIGURA 21 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA CVA DE $2,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm

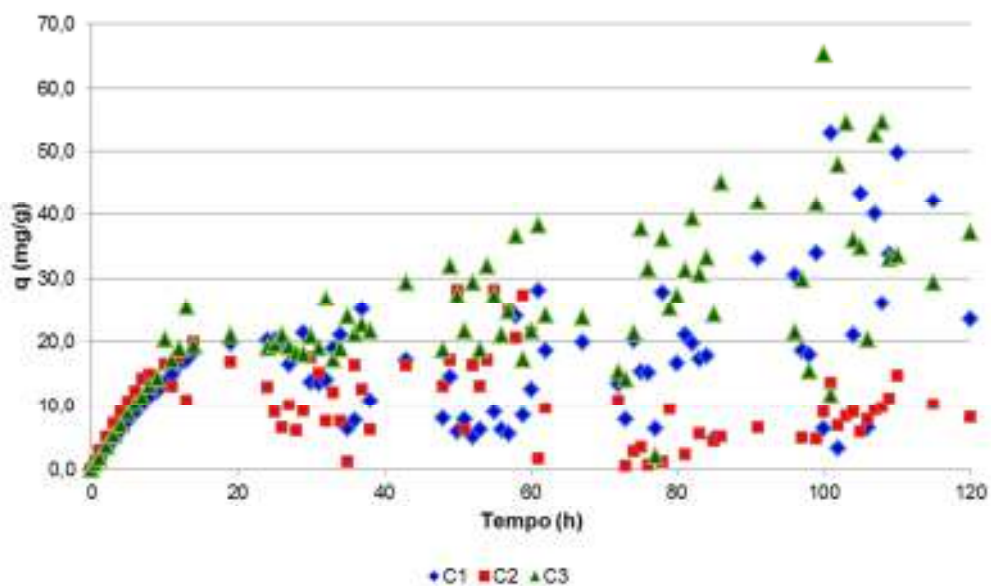


FIGURA 22 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA CVA DE $5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ PARA COLUNAS COM ALTURA DE LEITO DE 12 cm, 18,7 cm, E 25,2 cm

4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO LIXIVIADO APÓS ADSORÇÃO

4.3.1. Caracterização física e química do lixiviado

A caracterização do lixiviado bruto antes e após a adsorção é apresentado na Tabela 11. Para a avaliação dos parâmetros físicos e químicos, foram considerados os resultados da caracterização do lixiviado bruto da coleta 8, apresentados na Tabela 8.

TABELA 11 - CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO APÓS ADSORÇÃO

Parâmetro	Lixiviado antes da adsorção	Lixiviado após adsorção								
		CVA = 1 kg/m ³ .d			CVA = 2,5 kg/m ³ .d			CVA = 5 kg/m ³ .d		
		C 1	C2	C3	C 1	C2	C3	C 1	C2	C3
DQO (mg/L)	4170,19	3121,58	3911,17	2590,33	3054,92	3363,25	3382,00	3688,25	4159,08	3259,08
DQO dissolvida (mg/L)	3895,58	2161,17	1902,83	1913,25	2504,92	2561,17	2825,75	2225,75	3111,17	2300,75
COTD (mg/L)	1010	305,14	277,16	587,50	719,40	836,65	718,15	577,00	539,90	407,95
Fósforo total (mg/L)	27,48	34,63	20,86	25,06	37,31	36,13	40,57	37,89	35,65	34,89
Nitrogênio Total (mg/L)	3110,36	2046,98	1193,29	1400,20	2499,14	3039,76	3030,91	2979,31	3057,20	3134,61
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	2559,76	1253,09	793,20	867,84	2318,38	2168,19	2442,31	2285,87	2163,87	2145,78
Nitrito (mg/L)	N.D	1,17	0,88	1,01	1,51	1,27	1,36	1,12	0,97	1,17
Nitrato (mg/L)	N.D	0,81	3,28	1,25	0,37	0,38	0,70	0,47	0,48	0,37

NOTA: C1 = coluna de 12 cm, C2 = coluna de 18,7 cm e C3 = coluna de 25,2 cm

ND = não detectado

Analisando os resultados apresentados na Tabela 11, observa-se que houve redução da DQO total e dissolvida em todas as cargas volumétricas aplicadas e todas as alturas de leito estudadas. No entanto, houve maior redução da concentração de DQO total para a CVA de 1 kg/m³.d em C3 (38%) e de DQO dissolvida para a CVA de 1 kg/m³.d em C2 (51%) e C3 (51%). Isso é devido à menor vazão utilizada para a composição da carga volumétrica aplicada, à menor velocidade superficial, ao maior tempo de detenção (média de 31 h), tendo havido, conseqüentemente, maior tempo de contato entre o lixiviado e o leito de vermiculita expandida.

Para o nitrogênio total e amoniacal, houve redução da concentração quando aplicadas todas as cargas volumétricas avaliadas, sendo que a CVA de 1 kg/m³.d produziu a maior eficiência de remoção, tanto de nitrogênio total quanto de amoniacal, na ordem de 60% em C2 e C3. Este resultado pode ser devido à menor vazão utilizada e, conseqüentemente, à menor velocidade superficial. Para o nitrito e o nitrato, houve um aumento na concentração em todas as cargas volumétricas aplicadas e em todas as alturas de leito. Isso pode ser devido à oxidação do nitrogênio amoniacal, provavelmente em função da presença de ar acima do leito, arrastado no sentido de eluição do lixiviado.

Em relação às eficiências de remoção de COTD foi observado que houve redução da concentração em todas as cargas volumétricas aplicadas e em todas as alturas de leito avaliadas. Para a CVA de 1 kg/m³.d, a maior eficiência de remoção foi em C2 (73%). Para a CVA de 2,5 kg/m³.d as colunas C1 e C3 apresentaram eficiência de remoção de 29%. Quando aplicada a CVA de 5 kg/m³.d, a maior eficiência foi observada em C3 (60%). Portanto, esta última condição pode ser considerada a resposta mais adequada em função da carga aplicada em relação à altura do leito.

Deve ser salientado, que o valor médio do pH do lixiviado bruto foi igual a 8,78. De acordo (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003) este valor está associado à predominância do íon amônio. Para McCarty (1964), concentrações de N-NH₃ superiores a 3000 mg/L tornam o íon amônio (NH₄⁺) tóxico para os microorganismos anaeróbios, independentemente do pH. Entretanto, de acordo com McCarty (1964), é possível afirmar que a concentração de nitrogênio amoniacal de 793,20 mg/L, após adsorção, é não inibidora do processo anaeróbio, enquanto a concentração de 2.442,31 mg/L está próxima do limite máximo de inibição (3000 mg/L).

4.3.2. Metais

As concentrações dos metais cobre, manganês, ferro, zinco, cálcio, magnésio, sódio e potássio presentes no lixiviado bruto antes e após a adsorção são apresentadas na Tabela 12.

TABELA 12 – CARACTERIZAÇÃO DE METAIS DO LIXIVIADO

Metais (mg/L)	Vermiculita (% em massa)*	CVA de 1 kg/m ³ .d			CVA de 2,5 kg/m ³ .d			CVA de 5 kg/m ³ .d					
		Lixiviado bruto	C1	C2	C3	Lixiviado bruto	C1	C2	C3	Lixiviado bruto	C1	C2	C3
Cu	0,40	0,02	0,46	0,66	0,05	0,14	0,12	0,14	0,18	0,07	0,04	0,07	0,09
Mn	0,25	0,20	0,89	1,10	0,20	0,20	0,25	0,27	0,36	0,77	0,96	1,00	1,10
Fe	16,72	3,00	4,30	4,10	1,60	3,10	3,20	3,30	3,50	4,10	3,30	3,70	3,80
Zn	0,00	0,43	0,22	0,08	0,10	0,42	0,39	0,42	0,43	0,23	0,18	0,20	0,20
Ca	0,67	27	67	37	34	35	18	25	22	28	18	20	24
Mg	5,78	107	602	541	192	51	54	55	52	44	53	53	57
Na	0,00	1293	971	874	781	1091	1060	1132	1109	1036	832	1078	1271
K	0,42	1285	631	499	530	1076	1013	1137	1109	932	823	943	1286

NOTA: C1 = coluna de 12 cm, C2 = coluna de 18,7 cm e C3 = coluna de 25,2 cm

FONTE: *BRAGA et al. (2012)

Cobre

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que para a CVA de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ houve um aumento da concentração do lixiviado bruto de $0,02 \text{ mg/L}$ para o lixiviado após adsorção de $0,46 \text{ mg/L}$, $0,66 \text{ mg/L}$ e $0,05 \text{ mg/L}$ em C1, C2 e C3, respectivamente. Para a CVA de $2,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ em C3 houve aumento da concentração de cobre do lixiviado bruto de $0,14 \text{ mg/L}$ para o lixiviado após adsorção de $0,18 \text{ mg/L}$, no entanto em C1 e C2 a concentração de cobre foi reduzida e se igualou a concentração inicial. Os resultados obtidos para a CVA de $5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ apresentaram comportamento semelhante à CVA de $2,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, em que houve um aumento na concentração de cobre em C3 e redução da concentração em C1.

O aumento na concentração de cobre no lixiviado após a adsorção pode ser devido à dessorção do cobre presente na vermiculita expandida para o lixiviado.

Manganês

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que para todas as cargas volumétricas aplicadas e em todas as colunas houve o aumento da concentração de manganês do lixiviado bruto para o lixiviado tratado. No entanto, para a CVA de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ em C3 a concentração de manganês foi igual à inicial.

O aumento na concentração de manganês no lixiviado após a adsorção pode ser devido à dessorção do manganês presente na vermiculita expandida para o lixiviado.

Ferro

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que para as CVAs de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ e $2,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ houve um aumento da concentração de ferro presente no lixiviado bruto para o lixiviado após a adsorção em C1, C2 e C3. No entanto, para a CVA de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ em C3 e para a CVA de $5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ em C1, C2 e C3 houve uma redução na concentração de ferro do lixiviado bruto para o lixiviado tratado.

O aumento na concentração de ferro no lixiviado após a adsorção pode ser devido à dessorção do ferro presente na vermiculita para o lixiviado e devido às velocidades baixas das cargas volumétricas aplicadas de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ e $2,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

Zinco

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que para as cargas volumétrica aplicadas de 1 e 5 kg/m³.d houve redução na concentração de zinco e para CVA de 2,5 kg/m³.d a concentração inicial de zinco foi semelhante a concentração final após a adsorção. A redução da concentração de zinco pode ser devida a ausência de zinco na vermiculita expandida.

Cálcio

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que somente para a CVA de 1 kg/m³.d em C1, C2 e C3 houve um aumento na concentração de cálcio no lixiviado bruto para o lixiviado após a adsorção. Este acréscimo na concentração de cálcio pode ser devido as vazões menores utilizadas na CVA de 1 kg/m³.d e à presença de cálcio na vermiculita expandida.

Magnésio

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que para todas as cargas volumétricas aplicadas e todas as colunas estudadas houve aumento na concentração de magnésio no lixiviado após a adsorção. Isto se deve a presença de magnésio na composição da vermiculita.

Sódio

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que para a CVA de 1 kg/m³.d de 5 kg/m³.d em C1, C2 e C3 e para a CVA de 2,5 kg/m³.d em C1 houve uma redução na concentração de sódio presente no lixiviado bruto de 1293 mg/L para o lixiviado após a adsorção. Isto se deve ao fato do sódio ser ausente na composição da vermiculita. No entanto, houve um aumento na concentração para a CVA de 2,5 kg/m³.d em C2 e C3.

Potássio

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que houve redução na concentração do potássio no lixiviado após a adsorção. Esta redução

da concentração do potássio foi semelhante ao do sódio, exceto para a condição com CVA de 5 kg/m³.d em C2 e C3.

De acordo com Abollino et al. (2007), em relação à competição entre cobre, zinco e manganês, a capacidade de troca catiônica e de afinidade iônica destes metais ocorre na seguinte ordem: Cu < Zn < Mn. Da Tabela 12, pode-se observar que houve redução na concentração apenas da concentração do zinco quando aplicadas as CVAs de 1 kg/m³.d, 2,5 kg/m³.d e 5 kg/m³.d. Esta remoção pode ser devida à ausência de zinco na vermiculita expandida.

Na competição entre cálcio, magnésio, sódio e potássio, de acordo com Foscolos (1968), a adsorção destes metais ocorre na seguinte ordem: Mg < Ca < H < Na. Pode-se observar que houve redução da concentração, apenas de sódio presente no lixiviado bruto em relação ao lixiviado após a adsorção. Isso pode ser devido à ausência deste metal na vermiculita. Também houve uma remoção significativa de potássio quando aplicada todas as cargas volumétricas avaliadas.

4.3.3. Toxicidade do lixiviado

Na Tabela 13 são apresentados os resultados obtidos para o teste de toxicidade com *Lactuca sativa* em presença de lixiviado bruto e após adsorção. Como pode ser observado, o lixiviado bruto apresentou concentração letal (CL₅₀) de 6%, tendo sido obtida uma redução gradativa da CL₅₀ em função da carga volumétrica aplicada, que foi de 12% para CVA de 5 kg/m³.d e 35% para CVA de 1 kg/m³.d. Também, pode-se observar uma redução significativa da CL₅₀ de 6% para 12% para CVA de 5 kg/m³ e 35% para CVA de 1 kg/m³.d, o que significa uma eficiência de 2 vezes para CVA de 5 kg/m³ e de 3 vezes para CVA de 1 kg/m³.

TABELA 13 – TOXICIDADE DO LIXIVIADO BRUTO E APÓS ADSORÇÃO

Concentração (%)	Inibição para o lixiviado bruto (%)	Inibição para o lixiviado após adsorção com CVA de 1 kg/m ³ .d (%)			Inibição para o lixiviado após adsorção com CVA de 2,5 kg/m ³ .d (%)			Inibição para o lixiviado após adsorção com CVA de 5 kg/m ³ .d (%)		
		C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
1,5	19	0	0	0	2	0	2	0	0	0
3	25	2	5	0	3	2	0	3	0	0
6	54	3	10	2	0	0	0	0	0	0
12	100	2	2	2	5	2	2	0	2	2
25	100	8	3	37	45	33	68	35	92	65
35	-	22	5	82	45	70	100	72	100	88
50	100	83	58	98	98	100	100	98	100	85
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Para a coluna C3 foi observada maior CL₅₀ quando aplicada CVA de 1 kg/m³.d e 2,5 kg/m³.d e CL₅₀ semelhante a de C2, quando aplicada CVA de 5 kg/m³.d. Isto é devido à maior vazão e ao menor tempo de contato do lixiviado com o leito de vermiculita.

Também pode-se observar que a porcentagem de inibição para a CVA de 2,5 kg/m³.d em C1, C2 e C3 é coerente com os resultados obtidos para a concentração de nitrogênio amoniacal. Assim, é possível afirmar que a toxicidade do lixiviado está relacionada à concentração de nitrogênio amoniacal.

4.4. MUDANÇA DE ESCALA DAS COLUNAS DE LEITO FIXO

Para a modelagem da curva de ruptura e realização da mudança de escala foram obtidas a constante (K_{TH}) do modelo de Thomas e a constante (K) do modelo BDST, apresentadas nas Tabelas 14 e 15.

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 14 e 15, pode-se observar que a capacidade de adsorção real é aproximada aos valores da capacidade de adsorção ajustada quanto a ordem de grandeza quando aplicado o modelo de Thomas. No entanto, as constantes do modelo de Thomas e BDST possuem a mesma ordem de grandeza, incluindo as constantes para a coluna de 12 cm quando aplicada a carga de

5 kg/m³.d, que resultaram em uma ordem de grandeza menor que as outras cargas aplicadas e alturas de leito.

TABELA 14 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E CONSTANTE DE ADSORÇÃO DO MODELO DE THOMAS

CVA (kg/m³.d)	Altura do leito (cm)	Capacidade de adsorção (real)	Kth (inicial)	Capacidade de adsorção (ajustada)	R²	Kth (calculado)
1,0	12,0	17,2	1,00×10 ⁻³	16,0	± 0,81	4,35×10 ⁻⁷
2,5	12,0	25,6	1,00×10 ⁻³	35,0	± 0,89	3,43×10 ⁻⁷
5,0	12,0	25,8	1,00×10 ⁻³	30,0	± 0,93	1,07×10 ⁻⁶
1,0	18,7	28,9	1,00×10 ⁻³	20,0	± 0,53	2,35×10 ⁻⁷
2,5	18,7	32,9	1,00×10 ⁻³	30,0	± 0,76	3,93×10 ⁻⁷
5,0	18,7	25,0	1,00×10 ⁻³	30,0	± 0,87	8,14×10 ⁻⁷
1,0	25,2	52,7	1,00×10 ⁻³	15,8	± 0,82	3,31×10 ⁻⁷
2,5	25,2	28,1	1,00×10 ⁻³	25,0	± 0,84	4,48×10 ⁻⁷
5,0	25,2	65,4	1,00×10 ⁻³	35,0	± 0,74	5,92×10 ⁻⁷

TABELA 15 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E CONSTANTE DE ADSORÇÃO DO MODELO BDST

CVA (kg/m³.d)	Altura do leito (cm)	Capacidade de adsorção (real)	K (inicial)	Capacidade de adsorção (ajustada)	R²	K (calculado)
1,0	12,0	17,2	1,00×10 ⁻³	4	± 0,78	4,79×10 ⁻⁷
2,5	12,0	25,6	1,00×10 ⁻³	8	± 0,87	4,24×10 ⁻⁷
5,0	12,0	25,8	1,00×10 ⁻³	8	± 0,93	1,06×10 ⁻⁶
1,0	18,7	28,9	1,00×10 ⁻³	4	± 0,88	4,12×10 ⁻⁷
2,5	18,7	32,9	1,00×10 ⁻³	8	± 0,76	3,88×10 ⁻⁷
5,0	18,7	25,0	1,00×10 ⁻³	8	± 0,87	8,13×10 ⁻⁷
1,0	25,2	52,7	1,00×10 ⁻³	4	± 0,82	4,06×10 ⁻⁷
2,5	25,2	28,1	1,00×10 ⁻³	7	± 0,83	4,52×10 ⁻⁷
5,0	25,2	65,4	1,00×10 ⁻³	10	± 0,74	5,87×10 ⁻⁷

Com os valores das constantes de adsorção e capacidade de adsorção ajustadas obtidos por meio dos modelos de Thomas e BDST, foram realizados gráficos da constante de adsorção versus a carga volumétrica aplicada e da capacidade de adsorção versus a carga volumétrica aplicada, apresentados nas Figuras 23 e 24.

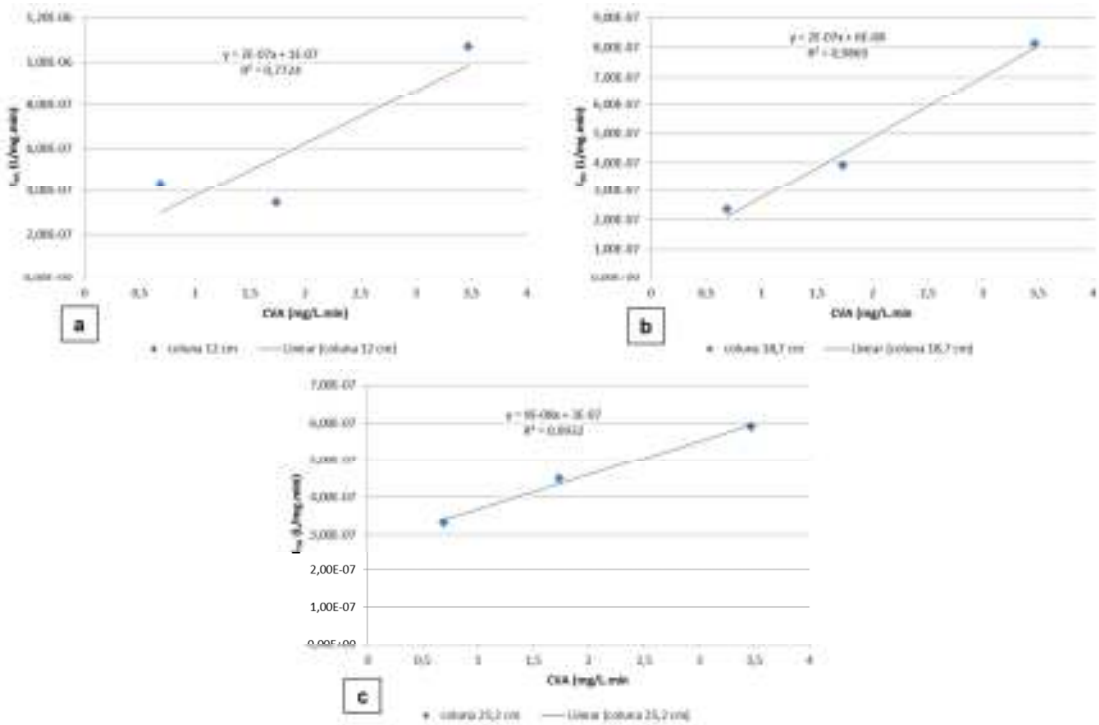


FIGURA 23 – REGRESSÃO LINEAR DAS CONSTANTES DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CARGA VOLUMÉTRICA APLICADA PARA O MODELO DE THOMAS: a) COLUNA 12 cm; b) COLUNA 18,7 cm, E c) COLUNA 25,2 cm

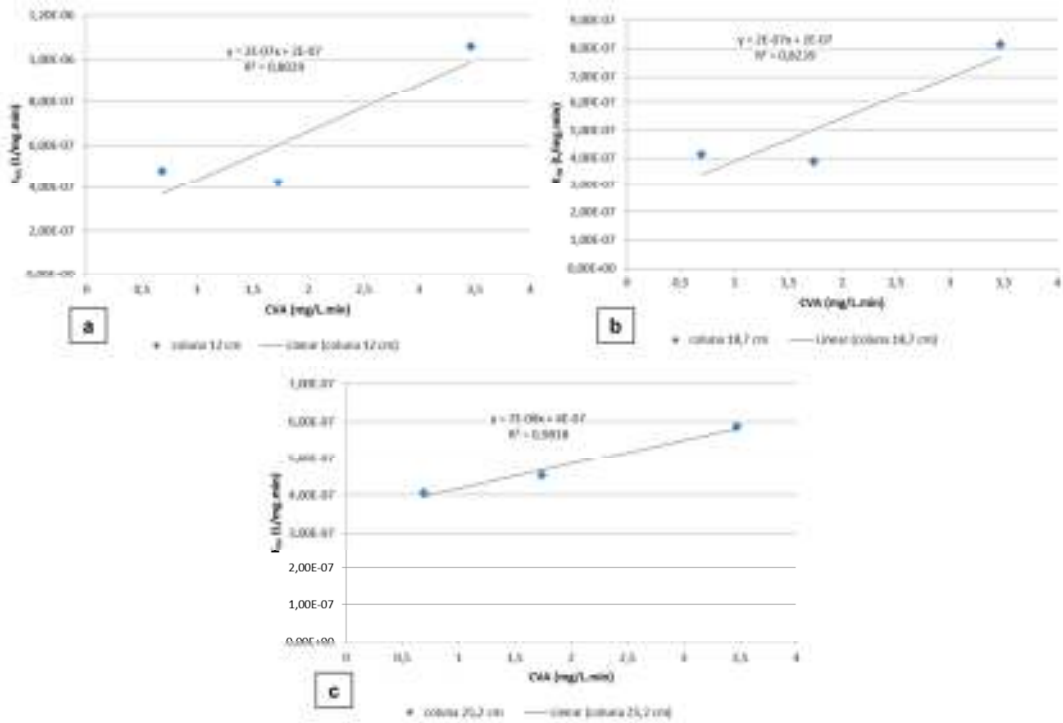


FIGURA 24 – REGRESSÃO LINEAR DAS CONSTANTES DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CARGA VOLUMÉTRICA APLICADA PARA O MODELO BDST: a) COLUNA 12 cm, b) COLUNA 18,7 cm, E c) COLUNA 25,2 cm

A partir das equações da reta obtidas, foi determinada a constante de adsorção e da capacidade adsorptiva para a coluna de 1 m³. Utilizando os modelos de Thomas e BDST e adotando valores de vazão de lixiviado, dimensões da coluna e concentração de nitrogênio amoniacal, foi determinada a massa de vermiculita expandida (modelo de Thomas) e a altura do leito (modelo BDST), apresentados na Tabela 16 e 17.

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 16 e 17, é possível afirmar que, quando calculada a massa de vermiculita por meio do modelo de Thomas e a altura do leito por meio do modelo BDST, o modelo BDST apresenta alturas de leito muito elevadas para uma coluna de 1m³, que tem aproximadamente 6 m de altura. Já o modelo de Thomas apresenta valores mais coerentes de massa de vermiculita, tendo sido este o resultado a ser utilizado no projeto da coluna de 1 m³.

TABELA 16 – PARÂMETROS PARA MUDANÇA DE ESCALA DE BANCADA PARA 1 M³ USANDO O MODELO DE THOMAS

Vazão de lixiviado (L/d)	Concentração de N-NH ₃ (mg/L)	Volume do leito (m ³)	Área da coluna (m ²)	Carga volumétrica aplicada (kg/m ³ .d)	K _{TH}	Capacidade de adsorção	Massa de vermiculita (kg)
500	2220,00	0,40	0,12	2,70	4,42×10 ⁻⁷	26,50	197,60
2500	2220,00	0,40	0,12	13,70	1,97×10 ⁻⁶	51,20	535,40

TABELA 17 – PARÂMETROS PARA MUDANÇA DE ESCALA DE BANCADA PARA 1 M³ USANDO O MODELO BDST

Vazão de lixiviado (L/d)	Concentração de N-NH ₃ (mg/L)	Volume do leito (m ³)	Área da coluna (m ²)	Carga volumétrica aplicada (kg/m ³ .d)	K	Capacidade de adsorção	Altura do leito (m)
500	2220,00	0,40	0,12	2,70	5,82×10 ⁻⁷	6,60	6,60
2500	2220,00	0,40	0,12	13,70	2,11×10 ⁻⁶	16,50	13,60

5. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Em função dos resultados obtidos, pode-se concluir que as condições operacionais avaliadas em relação à carga volumétrica aplicada de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ e à altura de leito de 18,7 cm apresentaram eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de 60% e eficiência de 73% de remoção de recalcitrantes na forma de carbono orgânico total dissolvido. Quanto aos metais, a remoção de zinco e de sódio pode ser devida a ausência deste metal na vermiculita expandida,

Quando considerada a toxicidade do lixiviado, esta pode estar relacionada à remoção da concentração de nitrogênio amoniacal, cuja CL50 foi de 6% para o lixiviado bruto e de 35% para o lixiviado após adsorção em coluna de 18,7 cm de leito e CVA de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

Para as curvas de ruptura, pode-se concluir que com relação ao efeito da altura do leito apresentou maior tempo para atingir o tempo de exaustão com a altura de leito de 18,7 cm. Com relação ao efeito da carga volumétrica aplicada, a CVA de $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ apresentou maior vida útil do leito. Com relação à capacidade de adsorção, foi obtida uma maior capacidade com altura de leito de 25, 2 cm e CVA de $5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

Quanto aos modelos utilizados para a mudança de escala, o modelo de Thomas apresentou melhor resultado em relação ao modelo BDST. Para a mudança de escala foi calculado pelo modelo de Thomas que a massa de vermiculita expandida para a coluna de 1 m^3 deverá ser de 197 kg para uma vazão de 500 L/d e de 535 kg para uma vazão de 2500 L/d.

Portanto, o estudo da adsorção de nitrogênio amoniacal em coluna de leito fixo preenchida com vermiculita expandida para o pré-tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário de Curitiba atingiu os objetivos propostos. Assim, a concentração de nitrogênio amoniacal de 793,20 mg/L, após adsorção, é não inibidora do processo anaeróbio, enquanto a concentração de 2.442,31 mg/L está próxima do limite máximo de inibição (3000 mg/L).

Para a continuidade de estudos nesta linha de pesquisa recomenda-se a realização de novos trabalhos com as seguintes sugestões:

- realização de ensaios de competição entre os metais componentes da estrutura da vermiculita e aqueles presentes no lixiviado;
- avaliação da vermiculita após a adsorção para aplicação na agricultura como fonte de nitrogênio amoniacal;
- utilização de outros modelos para a mudança de escala.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8419/92 – Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro, 1992.

ABELING, U.; SEYFRIED, C. F. Anaerobic–aerobic treatment of high strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite. **Water Sci Technol**. V. v. 26, p.1007 – 1015. 1992.

ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science**. v. 38, p. 227 – 236. 2008.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, 298 – 303. 2010.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19 ed. Washington: APHA, 1998

AYOOB, S.; GUPTA, A. K.; BHAKAT, P. B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As (V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB). **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 430 – 438. 2007.

BAÉZ, M.C.D.; GRANADOS, Y.P.; RONCO, A.; SOBRERO, C.; ROSSINI, G.B.; FEOLA, G.; FORGET, G.; SÁNCHEZ-BAIN, ^a **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. 179 p. 2004.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-AHMAD, R.; BNI-KHALID, F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3017 – 3025. 2007.

BARAL, S. S.; DAS, N.; RAMULU, T. S.; SAHOO, S. K.; DAS, S. N.; ROY CHAUDHURY, G. Removal of Cr (VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1427 – 1435. 2009.

BARLAZ, M. A. and HAM, R. K. Leachate and gas generation. In: DANIEL, D.E. (Ed.). **Geotechnical Practice for Waste Disposal**. London: Chapman and Hall, p. 113, 1993.

BARSHAD, I.; KISHK, F. M. Factors affecting potassium fixation and cation exchange capacities of soil vermiculite clays. **Clays and Clay Mineral**. v. 18, p. 127 – 137. 1970.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO. Prediction of the copper (II) ions dynamics with analytical solution. **Journal of Hazardous Material**, 366 – 372. 2008.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BRAGA, M.C.B.; BONETTO, E.R.G. Solid waste management in Curitiba, Brazil – alternative solutions. **Journal of Resource Management and technology**, v. 21, n. 1, p. 11-14, 1993.

BRAGA, M. C. B.; AISSE, M. M.; STEINER, P. A.; DIAS, N. C; BARÉS, M. E.; TANAKA, G. T.; RIBEIRO, C. B. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalitrantes**: caracterização de lixiviados. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.

CAPUTO, H. P. **Mecânica do solo e suas aplicações**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1988.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma do álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. v. 5, 246 p. Belo Horizonte, 1997.

CHIAN, E.S.K.; DEWALLE, F.B. Characterization of soluble organic matter in leachate. **Environmental Science and Technology**, n. 11, p. 158, 1977.

CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por Adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DIAS, N. C.; FURUKAWA, W.; BRAGA, M. C. B. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por vermiculita expandida**. In: XXXI Congresso Interamericano AIDIS, 2008, Santiago - Chile. Anais da XXXI Congresso Interamericano AIDIS, 2008. 1CD.

EHRIG, H.J., Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management and Research**, v.1, p. 53 - 68, 1983.

EVANGELOU, V. P.; LUMBANRAJA, J. Ammonium-potassium-calcium Exchange on vermiculite and hydroxy-aluminum vermiculite. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 66, p. 445 – 455. 2002.

FERNANDES, F. SILVA, S. M. C. P.; KURODA, E. K.; KAWAHIGASHI, F.; MALER, C. L.; FUJII, E. H.; POZZETTI, J. D. C.; GOMES, V. H.; MENDES, M. B.; SIMIONATO, L. R.; SANTOS, T. A. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalitrantes:** remoção de nitrogênio amoniacal por stripping. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.

FERREIRA, E. S. **Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica.** In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 2000.

FORD, D. L.; CHURCHWEL, R. L.; KACHTICK, J. W. Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewaters. **J Water Pollut Control Fed.** v. 52, p. 2726 – 2746. 1980.

FOSCOLOS, A. E. Cation-exchange equilibrium constants of aluminium-saturated montmorillonite and vermiculite clays. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.** v. 32, n. 3, p. 350 – 354. 1968.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. **Utilização de vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo.** In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife, 2002.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas.** Química Nova, v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2000.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F. Adsorption of dibenzothiophene by vermiculite in hydrophobic form, impregnated with copper ions and in natural form. **Water, Air and Soil Pollution (in Print)**, v. 209, 2010, 357-363.

GALLERT, C.; BAUER, S.; WINTER, J. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 50, n. 4, p. 495-501, 1998.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles.** Prentice Hall, 2003.

HOSSAKA, A. L. FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P.; ALVIM, C. A. N.; LOPES, D. D. **Avaliação da formação de nitritos em sistemas de lodos ativados em batelada no**

tratamento de lixiviados de aterro sanitário visando a desnitrificação de via curta. In: VII Simpósio Interamericano de Biossólidos, Campinas, 2010.

JAFFE, D. A. The nitrogen cycle. **Earth System Science**, v.72, 322 – 342, 2000.

JUANG, R.; KAO, H.; CHEN, W. Column removal of Ni (II) from synthetic electroplating waste water using a strong-acid resin. **Separation and Purification Technology**, 36 – 42. 2006.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 32, n. 4, p. 297 – 336, 2002.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5819 – 5829. 2000.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JUNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de fenton. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175 – 183, 2006.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.; MOURA, F. M.; DINIZ, L. M.; KOBAYASHI, C. Y.; ROCHA, E. P.; SANTOS, M. A. H.; OLIVEIRA, W. H.; PEREIRA, H. V. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes:** caracterização de lixiviados. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUZA, J. T.; PEARSON, H. W.; LUNA, M. L. D. **Estudo do processo de stripping de amônia em líquidos lixiviados.** In: XXXI Congresso Interamericano AIDIS, 2008, Santiago - Chile. Anais da XXXI Congresso Interamericano AIDIS, 2008.

LEITE, V. D.; VIEIRA, F. F.; BARROS, A. J. M.; SILVA, R. B.; FIGUEIREDO, A. L.; PAREDES, J. M. R. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes:** estudar o processo de stripping de amônia de lixiviado de aterro sanitário em reatores de escoamento horizontal aberto. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.

LO, I. M. C. Characteristics and Treatment of Leachates from Domestic Landfills. **Environment International**, v. 22, n. 4, p. 433 – 442, 1996.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. **Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância na química da atmosfera.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. n. 5, 34 – 36, 2003.

MALKOC, E. NUHOGLU, Y. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, 328 – 336. 2006.

McCARTY, P. L. Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. In: Toxic Materials and their Control. Part Three. **Public Works**, 123 – 126, set. 1964.

OLIVEIRA, Lucas Santos Menezes; UGARTE, José Fernandes de Oliveira. Utilização da vermiculita como adsorvente de óleo da indústria petrolífera. **Jornada de Iniciação Científica**, v. 12, 2004.

OROZCO, L. M. S.; FIERRO, S. A. C.; ARIAS, A. L.; BELLO, C. **Guías para Manejo Seguro y Gestión Ambiental de 25 Sustancias Químicas.** Ministério de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Consejo Colombiano de Seguridad, 2003, 97-113. Disponível em: < <http://www.minambiente.gov.co/documentos/Guia5.pdf> >. Acesso em: out. 2012.

REINHART, D. R.; GROSH, C. J. **Analisis of florida msw landfill leachate quality.** Final Report. University of Central Florida, Civil and Environmental Engineering Department. 1998.

RODRIGUES, A. E; DIAS, M. M. **Processos de adsorção em leito fixo: fundamentos.** Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo: Red Iberoamericana de adsorbentes para la Protección Ambiental. 1 – 15, 2004.

RODRIGUES, E. O. **Operações Unitárias I: escoamento em leitos porosos.** Material de aula (Graduação em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, 2012. Disponível em: <www.unicamp.br/fea/ortega/aulas/aula20_Fluidizacao_Alunos.ppt>. Acesso em: maio de 2012.

RODRIGUES, M. R. M. **Tratabilidade do lixiviado efluente da lagoa facultativa do Aterro de Curitiba por lodos ativados.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba, 2007.

RODRIGUES, M.T.T.; MELÍAN, M.G.; PERERA, N.M.H.; NOVO, M.F. Toxicidad aguda de lixiviados acuosos mediante un ensayo con *Lactuca sativa* L. **Higiene y Sanidad Ambiental**, 172-176 , 2006.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SARIN, V.; SINGH, T. S.; PANT, K. K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1986 – 1993. 2006.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. da. **Caracterização do Chorume do Aterro Sanitário de Bauru**. In: 27º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 2000.

SEGHEZZO, L. **Anaerobic treatment of domestic Wastewater in subtropical regions**. Ph.D thesis, Wageningen University, Wageningen, 2004.

SILVA, S. M. C. P.; HOSSAKA, A. L.; FERNANDES, F.; SOBRINHO, P. A. **Remoção prévia de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário visando posterior tratamento biológico**. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, 2007.

SILVEIRA, D. M.; MARTINS, J.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F. Avaliação da Capacidade de Adsorção de Vermiculita Hidrofóbica em Contato Direto com Óleo. **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 329 – 333, 2006.

SOBRINHO, M. A. M.; JUCÁ, J. F. T.; MARIANO, M. O. H.; SILVA, M. C. L.; FERREIRA, J. M.; LOUREIRO, M. A.; ROCHA, E. E. M.; PAULINO, P. M. S.; SANTOS FILHO, D. A.; ARAUJO, L. B.; VALE, G. B. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes**: remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviados, associado ou não à coagulação, por mudança de fase. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.

TAVARES, C. R. G.; FRANCO, J. M.; ABREU, E. T.; COSSICH, E. S.; ANGELIS NETO, G.; KAMINATA, O. T.; TOMIELLO, E. C. REIS, E. M. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes**: remoção de compostos recalcitrantes. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.

TCHOBANOGLIOUS, G., THEISEN, H., VIGIL, S. **Integrated Solid Waste Management: engineering principles and management issues**. McGraw–Hill: New York, 1993.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. Disposal of solid wastes and residual matter. In: _____. **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues**. p. 361 - 540. McGraw-Hill, 1993.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed. McGraw Hill, 2003.

THOMAS H. C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1664–1666, 1944.

TOZETTO, C. M. **Modelagem matemática de aterros sanitários com a simulação hidrológica da geração de lixiviado**: estudo de caso do aterro sanitário de Curitiba. 2008. 154f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba, 2008.

TRENNEPOHL, F. G. **Remoção biológica de nitrogênio em lixiviado de aterro de resíduos, em sistema piloto de lodos ativados com fonte externa de carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2009.

UGARTE, J. O; SAMPAIO, J. A; FRANÇA, S. C. A. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2005.

WONG-CHONG, G.M.; LOEHR, R.C. Kinetics of microbial nitrification: nitrite-nitrogen oxidation. **Water Res.** v. 12, p. 605 – 609. 1978.