

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**PATRÍCIA ARNS STEINER FERREIRA**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO**

**CURITIBA  
2014**

**PATRÍCIA ARNS STEINER FERREIRA**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental como requisito parcial ao Exame de Defesa de tese do Curso de Doutorado

Orientadora: Prof<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Cristina Borba Braga, Ph D

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Agnes de Paula Scheer

**Curitiba  
2014**

---

F383r

Ferreira, Patrícia Arns Steiner

Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção/ Patrícia Arns Steiner Ferreira. – Curitiba, 2014.  
145 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2014.

Orientador: Cristina Borba Braga – Co-orientador: Agnes de Paula Scheer.

Bibliografia: p. 119-133.

1. Nitrogenio - Adsorção. 2. Zeolitos. 3. Vermiculita. I. Universidade Federal do Paraná. II. Braga, Cristina Borba. III. Scheer, Agnes de Paula . IV. Título.

CDD: 363.7288

---

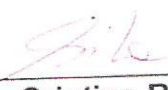
TERMO DE APROVAÇÃO

**PATRICIA ARNS STEINER**

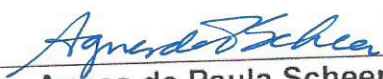
**“Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo de Adsorção”**


Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, 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:

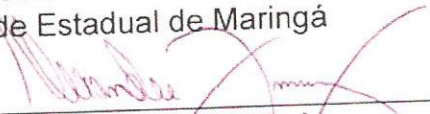
  
\_\_\_\_\_  
**Maria Cristina Borba Braga**  
Universidade Federal do Paraná  
Orientadora

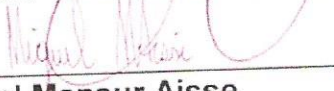
MEMBROS:

  
\_\_\_\_\_  
**Aghes de Paula Scheer**  
Universidade Federal do Paraná  
Co-Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
**Diana Cristina Silva de Azevedo**  
Universidade Federal do Ceará

  
\_\_\_\_\_  
**Célia Granhen Tavares**  
Universidade Estadual de Maringá

  
\_\_\_\_\_  
**Alexandre Knesebek**  
Universidade Federal do Paraná

  
\_\_\_\_\_  
**Miguel Mansur Aisse**  
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 23 de outubro de 2014

## DEDICATÓRIA

Para Lucas

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus. Dias e noites se passaram, obstáculos foram superados e conhecimentos foram adquiridos. E agora, alcanço meu objetivo e Te agradeço por me permitir viver cada dia de minha vida.

Aos meus pais, Pedro José Steiner Neto e Maria Teresinha Arns Steiner pelo estímulo incansável e por toda a compreensão, paciência e apoio.

Ao meu marido, Davi Dequêch Ferreira, meu amor, por toda a paciência e companheirismo e pelo apoio infinito.

Ao meu lindo filho Lucas que chegou no meio do caminho, trazendo amor, carinho, alegria e me dando mais força e determinação para finalizar o trabalho.

A minha orientadora Professora Maria Cristina Borba Braga, por todo apoio e incentivo durante a realização do trabalho.

A minha co-orientadora, Professora Agnes de Paula Scheer por ter me atendido sempre com muita atenção.

A todos os amigos pelo apoio: Márcia, Maria Carol Rocha, Mônica Eboly, Gustavo (Taka), Ana Carolina Domakoski, Luciane Prado, Danielle Carpiné, João Dagostin, Anderson Canteli, Thiago Takashina, Francielle Silva, Elaine Kurscheidt, Stéphanie Meyer, Guilherme Samways, Raquel Pompeo, Luiz Carlos Barbosa, Arthur Braga, Guilherme Tabor, Paola Hungerbühler, Cesar Destro, Thaís Sehenen, Érika Vasques, Luciana Mafra e Natália Dias.

Ao Professor Sérgio Braga, pois sem o seu conhecimento técnico, apoio, sua paciência e dedicação, não teria sido possível a realização da última e mais importante etapa desta Tese de Doutorado.

Aos professores que tive durante as disciplinas cursadas no doutorado, Professores: Miguel Aisse, Alexandre Knesebek, Urivald Pawlowsky, Luciana Mafra e Izabel Riegel, por todo o conhecimento transmitido.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica- CME da Universidade Federal do Paraná e, er especial, aos amigos Deonir, Rosângela e Luiz.

As Frans do LACTEC e do LAMIR pelo atendimento e realização dos testes solicitados.

Ao Departamento de Limpeza Pública da Secretaria Municipal de Meio Ambiente da Prefeitura de Curitiba, especialmente ao Sr. Luiz Celso, Sr. Meira e Sr. Levir, por todo apoio e atenção.

A Maria Judite, ao Ênio e ao Mariano, funcionários da CAVO, responsáveis pelo sistema de tratamento de lixo do aterro sanitário de Curitiba, por toda a atenção, apoio e amizade.

À Financiadora de Estudos e Projetos do Ministério da Ciência e Tecnologia-FINEP e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES, pelo suporte financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental-PPGERHA, da Universidade Federal do Paraná, pelos recursos e instalações essenciais para a realização deste estudo.

Neste trabalho:

**Alguns** colaboraram o tempo todo

**Outros** em algum intervalo de tempo

Também houve **aqueles** que em um breve momento me brindaram com alguma ideia, uma pergunta ou, simplesmente, um sorriso.

Muito Obrigada!!

(MORAIS, 2005)

## RESUMO

Lixiviados podem ser caracterizados como uma solução aquosa, contendo várias substâncias que podem apresentar características tóxicas e inibidoras, que prejudicam o tratamento biológico e os corpos hídricos, como, por exemplo, o nitrogênio amoniacal, tipicamente presente. Portanto, é necessário submeter esta água residuária a um processo de pré e/ou pós-tratamento, como a adsorção. O objetivo deste trabalho foi determinar a melhor condição operacional para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por adsorção, em coluna de leito fixo, em escala piloto de 0,5 m<sup>3</sup>. Assim foram realizados ensaios de adsorção em batelada e em fluxo contínuo para os lixiviados de P1 (bruto) e de P2 (após a lagoa facultativa), utilizando os adsorventes vermiculita expandida e zeólita. Dos resultados produzidos pelos ensaios em batelada, a isoterma de Langmuir foi aquela que apresentou o melhor ajuste dos dados para o lixiviado de P1 e vermiculita expandida. Por outro lado, para o mesmo lixiviado, utilizando como adsorvente a zeólita, foi a isoterma de Freundlich à qual os dados experimentais apresentaram o melhor ajuste. Com os resultados dos ensaios de termodinâmica foi possível observar a favorabilidade e a natureza endotérmica do processo de adsorção. Estes ensaios também permitiram observar que os adsorventes apresentam afinidade pelo adsorvato. Foi observada a eficiência de remoção de 45% para o nitrogênio amoniacal e 37% para a DQO, quando os experimentos em escala de bancada foram realizados utilizando zeólita e lixiviado bruto, (P1). Entretanto, quando o lixiviado usado nos ensaios em coluna de bancada foi coletado no ponto P2, os resultados para a remoção de nitrogênio amoniacal e de DQO foram de 35% e 85%, respectivamente, quando a vermiculita expandida foi utilizada como adsorvente, e 6% para nitrogênio amoniacal e 66% para DQO, quando a zeólita foi utilizada como adsorvente. Com base nos resultados da capacidade de adsorção, da altura do leito e da carga volumétrica aplicada, obtidos nos ensaios em fluxo contínuo em escala de bancada foram determinadas as condições experimentais para a mudança de escala para um reator de 0,5 m<sup>3</sup>. Para isso foram utilizados os métodos de Thomas e BDST, sendo que o último apresentou as melhores condições operacionais em termos de altura de leito da coluna em escala piloto. Dos resultados obtidos dos experimentos em coluna de leito fixo em escala piloto, foi possível observar que as melhores condições operacionais foram obtidas para o lixiviado de P1 e carga volumétrica aplicada de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d. Nestas condições, as eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal, de DQO e de COD foram de 71%, 48% e 22%, respectivamente. Vale a pena mencionar que nos experimentos em escala piloto as colunas de adsorção foram preenchidas apenas com vermiculita expandida.

**Palavras-chave:** Adsorção; Nitrogênio Amoniacal; Zeólita; Vermiculita Expandida; Termodinâmica da Adsorção; Coluna de Adsorção em Leito Fixo



## ABSTRACT

Leachate is an aqueous solution containing several substances with possible toxic and inhibitory characteristics, such as ammonium nitrogen, which may hinder the biological processes. In order to make this wastewater suitable for biological treatment or for disposal into receiving water bodies there is a need of pre-treatment, such as adsorption. The goal of this research was to determine the parameters and conditions of the adsorption process to remove ammonium nitrogen from landfill leachate using two adsorbents, expanded vermiculite and zeolite. Thus, to determine the order of the adsorption kinetics as well as the isotherms and the thermodynamic characteristics, batch and continuous tests were carried out using leachate collected from two different points in the Curitiba's Sanitary Landfill. Langmuir and Freundlich models were used to determine the isotherms. The results produced by the batch tests made possible to determine that the Langmuir isotherm was the one to which the data best fitted when expanded vermiculite was used as adsorbent. Nevertheless, when zeolite was used the data best fitted the Freundlich model. The results from the thermodynamic tests allowed concluding that there is a favorability of the adsorption onto both the expanded vermiculite and the zeolite. It was observed that the adsorption onto both adsorbents is endothermic and that there is affinity between the adsorbents and the adsorbate. It was observed a removal efficiency of 45% for ammonium nitrogen and 37% for COD when the bench scale experiments were carried out using zeolite and raw leachate, named P1. However, when the leachate used for the bench scale experiments was collected in one of the points of the treatment system, named P2, the results for the removal of ammonium nitrogen and COD were 35% and 85%, respectively, when expanded vermiculite was used, and 6% for ammonium nitrogen and 66% for COD, respectively, when zeolite was used as adsorbent. The results for the adsorption capacity, the bed height and the volumetric load obtained from the continuous flow bench scale adsorption columns allowed scaling up the experimental conditions. Thus, to fulfill the aim of this thesis related to the operation of a 0.5m<sup>3</sup> system of fixed bed adsorption columns the Thomas and the BDST methods were applied to the data previously collected. According to the results, the calculations resulted from the application of the BDST method presented the best operational conditions in terms of the height of the bed. The removal efficiencies for the volumetric load of 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d were 71% for ammonium nitrogen, 48% for COD and 22% for DOC. It is worth mentioning that the experiments with the pilot scale adsorption columns were carried out with expanded vermiculite only.

**Key words:** Adsorption; Ammonium Nitrogen; Zeolite; Vermiculite; Adsorption Thermodynamics; Fixed Bed Adsorption Column

## LISTA DE QUADROS

3.1	Composição físico-química de lixiviados gerados em aterros sanitários.....	21
3.2	Efeito do nitrogênio amoniacal no tratamento anaeróbio.....	23
3.3	Diferenças entre a adsorção física e química.....	30
4.1	Períodos de disposição de resíduos sólidos nas fases do aterro de Curitiba..	48
5.1	Relação dos parâmetros físico-químicos monitorados.....	52
5.2	Caracterização do lixiviado do aterro sanitário de Curitiba.....	53
5.3	Caracterização dos lixiviados de P1 e de P2 do aterro sanitário de Curitiba..	53
5.4	Condições operacionais dos experimentos realizados em coluna de leito fixo em escala de bancada.....	64
5.5	Condições operacionais dos experimentos realizados em coluna de leito fixo em escala piloto.....	67
6.1	Diâmetro médio geométrico para cada granulometria da vermiculita expandida.....	71
6.2	Áreas de superfície específica da vermiculita e da zeólita.....	73
6.3	Características dos poros da vermiculita expandida e da zeólita.....	73
6.4	Composição de elementos químicos presentes na vermiculita expandida determinados por EDS.....	75
6.5	Composição de elementos químicos presentes na zeólita determinados por EDS.....	76
6.6	Resultados de FRX da vermiculita expandida e da zeólita.....	78
6.7	Capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal com vermiculita expandida com a função do tempo.....	79
6.8	Capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal com zeólita com a função do tempo.....	79
6.9	Exemplos de tempos de equilíbrio obtidos na literatura utilizando a vermiculita como adsorvente.....	80
6.10	Exemplos de tempos de equilíbrio obtidos na literatura utilizando a zeólita como adsorvente.....	81
6.11	Parâmetros ajustados aos modelos cinéticos para a vermiculita expandida..	82
6.12	Parâmetros ajustados aos modelos cinéticos para a zeólita.....	83
6.13	Isoterma de adsorção do lixiviado de P1 .....	84
6.14	Isoterma de adsorção do lixiviado de P2 .....	84
6.15	Isoterma de adsorção do lixiviado sintético.....	85
6.16	Isoterma de adsorção do lixiviado de P1.....	85
6.17	Isoterma de adsorção do lixiviado de P2.....	86
6.18	Isoterma de adsorção do lixiviado sintético .....	86
6.19	Parâmetros dos modelos de isotermas dos lixiviados de P1, de P2 e do sintético para a vermiculita.....	90
6.20	Parâmetros dos modelos de isotermas dos lixiviados de P1, de P2 e do sintético para a zeólita.....	91
6.21	Valores de SS para cada um dos modelos e temperaturas estudados com a vermiculita.....	91
6.22	Valores de SS para cada um dos modelos e temperaturas estudados com a zeólita.....	92
6.23	Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do nitrogênio amoniacal em vermiculita expandida.....	93
6.24	Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do nitrogênio amoniacal em	

zeólita.....	93
6.25 Dados obtidos da curva de ruptura – Lixiviado de P2 e vermiculita expandida.....	94
6.26 Dados obtidos da curva de ruptura – lixiviado de P2 e zeólita.....	95
6.27 Dados obtidos da curva de ruptura - lixiviado de P1 e zeólita.....	96
6.28 Dados obtidos da curva de ruptura (efeito CVA) – lixiviado de P2 e vermiculita expandida.....	98
6.29 Dados obtidos da curva de ruptura (efeito CVA) – lixiviado de P2 e zeólita....	98
6.30 Dados obtidos da curva de ruptura (efeito CVA) – lixiviado de P1 e zeólita....	99
6.31 Eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos após a adsorção em coluna de leito fixo em escala de bancada.....	103
6.32 Massa de elementos químicos presentes nos adsorventes após a adsorção em coluna de leito fixo em escala de bancada.....	105
6.33 Capacidade de adsorção e constante de adsorção nos modelos de Thomas e BDST.....	106
6.34 Parâmetros para mudança de escala com modelo de Thomas e BDST.....	107
6.35 Parâmetros para mudança de escala com modelo de Thomas e BDST utilizando a densidade da vermiculita.....	107
6.36 Características operacionais da coluna em escala piloto.....	107
6.37 Dados obtidos da curva de ruptura em escala piloto.....	108
6.38 Eficiência de remoção de N-NH <sub>3</sub> nos ensaios com a coluna piloto.....	109
6.39 Eficiência de remoção de nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal após a adsorção em coluna de leito fixo em escala piloto.....	110
6.40 Eficiência de remoção de DQO após a adsorção em coluna de leito fixo em escala piloto.....	112
6.41 Dados obtidos da curva de ruptura – DQO.....	112
6.42 Eficiência de remoção de COD após a adsorção em coluna de leito fixo em escala piloto.....	114
6.42 Dados obtidos da curva de ruptura – COD.....	114

## LISTA DE FIGURAS

3.1	Esquema de degradação da fração orgânica em aterros sanitários.....	19
3.2	Zonas de inibição por amônia livre e ácido nitroso livre.....	23
3.3	Porcentagem de amônia livre em função do pH para diferentes temperaturas.....	26
3.4	Vermiculita.....	32
3.5	Unidades estruturais básicas de zeólitas.....	34
3.6	Etapas do mecanismo de adsorção.....	36
3.7	Classificação das isotermas por Brunauer.....	39
3.8	Isoterma de adsorção.....	39
3.9	Zona de transferência de massa em coluna de leito fixo.....	44
3.10	Curva de ruptura.....	45
4.1	Quantidades de resíduos dispostos no aterro de Curitiba.....	49
4.2	Diagrama simplificado do processo de tratamento existente no Aterro Sanitário de Curitiba até outubro de 2013.....	50
4.3	Localização do sistema de tratamento do lixiviado até outubro de 2013..	50
4.4	Diagrama simplificado do processo de tratamento do aterro sanitário de Curitiba a partir de outubro de 2013.....	51
4.5	Localização do sistema de tratamento do lixiviado a partir de outubro de 2013.....	51
5.1	Peneira utilizada na análise granulométrica da vermiculita expandida....	55
5.2	Representação do método do picnômetro.....	58
5.3	Detalhe do esquema do preenchimento da coluna em escala de bancada.....	62
5.4	Colunas de leito fixo em escala de bancada.....	64
5.5	Coluna em escala piloto.....	66
5.6	Fixação do leito das colunas de leito fixo em escala piloto.....	67
5.7	Diagrama esquemático do sistema operacional das colunas de leito fixo em escala piloto.....	68
5.8	Bomba autoaspirante.....	68
5.9	Detalhes da constituição do sistema.....	69
5.10	Descarte do efluente das colunas.....	69
5.11	Amostrador automático.....	69
6.1	Granulometrias da vermiculita.....	71
6.2	Porcentagem de vermiculita expandida por granulometria.....	72
6.3	Vermiculita expandida e zeólita.....	74
6.4	Modelagem das isotermas de adsorção para os lixiviados de P1, P2 e sintético a 288K – vermiculita expandida.....	87
6.5	Modelagem das isotermas de adsorção para os lixiviados de P1, P2 e sintético a 296K – vermiculita expandida.....	87
6.6	Modelagem das isotermas de adsorção para os lixiviados de P1, P2 e sintético a 303K – vermiculita expandida.....	88
6.7	Modelagem das isotermas de adsorção para os lixiviados de P1, P2 e sintético a 288K – zeólita.....	88
6.8	Modelagem das isotermas de adsorção para os lixiviados de P1, P2 e sintético a 296K – zeólita.....	89
6.9	Modelagem das isotermas de adsorção para os lixiviados de P1, P2 e sintético a 303K – zeólita.....	89

6.10	Curvas de ruptura para lixiviado de P2 e vermiculita expandida.....	94
6.11	Curvas de ruptura para lixiviado de P2 e zeólita.....	95
6.12	Curvas de ruptura para lixiviado de P1e zeólita.....	96
6.13	Curvas de ruptura para lixiviado de P2 e vermiculita expandida.....	98
6.14	Curvas de ruptura para lixiviado de P2 e zeólita.....	99
6.15	Curvas de ruptura para lixiviado de P1 e zeólita.....	99
6.16	Capacidade de adsorção para lixiviado de P2 e vermiculita expandida....	100
6.17	Capacidade de adsorção para lixiviado de P2 e zeólita.....	101
6.18	Capacidade de adsorção para lixiviado de P1 e zeólita.....	102
6.19	Curva de ruptura dos ensaios em coluna de adsorção em escala piloto...	108
6.20	Concentrações de nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal.....	111
6.21	Curva de ruptura para DQO dos ensaios em coluna de adsorção em escala piloto.....	113
6.22	Curva de ruptura para COD dos ensaios em coluna de adsorção em escala piloto.....	114

## LISTA DE SÍMBOLOS/SIGLAS

AGV – Ácidos Graxos Voláteis  
BDST - *Bed Depth Service Time*;  
BET (Brunauer – Emmet – Teller) – área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ );  
BJH - Barret, Joyner e Halenda – diâmetro médio e volume dos poros;  
 $C_e$  – concentração de adsorvato na solução no equilíbrio ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
 $C_0$  – concentração inicial de adsorvato na solução ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
 $C_t$  – concentração do adsorvato no tempo  $t$  ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
C1 – Coluna de adsorção em escala de bancada com altura de leito de 12 cm;  
C2 – Coluna de adsorção em escala de bancada com altura de leito de 18,7cm;  
C3 – Coluna de adsorção em escala de bancada com altura de leito de 25,2cm;  
CTC – Capacidade de Troca Catiônica ( $\text{meq}/100\text{g}$ );  
COD – Carbono Orgânico Dissolvido ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
COT – Carbono Orgânico Total ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
CP1 – 1ª Coluna de adsorção em escala piloto;  
CP2 – 2ª Coluna de adsorção em escala piloto;  
CVA – Carga Orgânica Volumétrica ( $\text{kg}/\text{m}^3\text{d}$ );  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
 $d_{mi}$  = diâmetro médio geométrico da malha inferior;  
 $d_{ms}$  = diâmetro médio geométrico da malha superior;  
DQO – Demanda Química de Oxigênio ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva;  
FRX - Fluorescência de Raio -X;  
 $k_1$  – constante cinética da adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  
 $k_2$  – constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  
 $K_a$  – constante de equilíbrio termodinâmico;  
 $K_F$  – constante do modelo de Freundlich ( $(\text{mg}/\text{g}) (\text{L}/\text{mg})^{1/n}$ );  
 $K_L$  – constante do modelo de Langmuir ( $\text{L}/\text{mg}$ );  
 $k_{TH}$  – constante do modelo de Thomas ( $\text{mL}/\text{min mg}$ );  
 $m$  – massa de adsorvente ( $\text{g}$ );  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;  
 $n$  – constante do modelo de Freundlich (adimensional);  
 $N_0$  – capacidade de adsorção ( $\text{mg}/\text{g}$ );  
 $\text{N-NH}_3$  – nitrogênio amoniacal ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
NT – nitrogênio total ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
 $\text{NO}_2^-$  – nitrito ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
 $\text{NO}_3^-$  – nitrato ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
PE – Ponto de Exaustão;  
pH – potencial hidrogeniônico (adimensional);  
PR – Ponto de Ruptura;  
PT – fósforo total ( $\text{mg}/\text{L}$ );  
P1 – Ponto de coleta do lixiviado bruto;  
P2 – Ponto de coletado do lixiviado após a lagoa facultativa;  
Q – vazão de alimentação da coluna ( $\text{mL}/\text{min}$ );  
 $q_e$  – quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg}/\text{g}$ );  
 $q_m$  – quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg}/\text{g}$ );

$q_t$  – quantidade adsorvida no tempo  $t$  por unidade de massa de adsorvente (mg/g);  
 $q_{TH}$  – quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente segundo (mg/g);  
R – constante dos gases ideais (8,314 J/mol K);  
RMC – Região Metropolitana de Curitiba;  
RSU – Resíduos Sólidos Urbanos;  
SS – *Sum of Squares (adimensional)*;  
ST – Sólidos Totais (mg/L);  
STF – Sólidos Totais Fixos (mg/L);  
STV – Sólidos Totais Voláteis (mg/L);  
SST – Sólidos Suspensos Totais (mg/L);  
SSF – Sólidos Suspensos Fixos (mg/L);  
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L);  
 $t_{st}$  – Tempo de ruptura (min ou h);  
T – temperatura (K ou °C);  
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais;  
UFPR – Universidade Federal do Paraná;  
V – volume de solução ou volume de efluente (mL);  
W – massa do adsorvente (g);  
Z – altura do leito da coluna de adsorção (cm);  
ZTM – Zona de Transferência de Massa;  
 $\Delta G^0$  – variação da energia livre de Gibbs na adsorção (kJ/mol);  
 $\Delta H^0$  – variação da entalpia de adsorção (kJ/mol);  
 $\Delta S^0$  – variação da energia entropia de adsorção (kJ/mol K);  
 $\bar{\delta}$  – densidade relativa (g/cm<sup>3</sup>)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
2.1	GERAL.....	16
2.2	ESPECÍFICOS.....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
3.1	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	18
3.1.1	Característica do lixiviado de aterro sanitário.....	20
3.2	REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE ATERROS SANITÁRIOS.....	23
3.2.1	Tratamento Biológico.....	24
3.2.2	Tratamento Físico-químico.....	25
<b>4</b>	<b>ÁREA DE ESTUDO.....</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>52</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS DE P1 E P2, DOS EXPERIMENTOS EM BATELADA E DAS COLUNAS DE ADSORÇÃO.....	52
5.1.1	Parâmetros de controle do lixiviado antes e após o processo de adsorção.....	52
5.2	ADSORVENTES.....	54
5.2.1	Caracterização dos adsorventes.....	54
5.3	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	58
5.3.1	Testes de adsorção em batelada.....	58
5.3.2	Experimentos em fluxo contínuo em escala de bancada.....	61
5.3.3	Experimentos em fluxo contínuo em escala piloto.....	65
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>71</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	71
6.1.1	Caracterização física e química da vermiculita expandida e da zeólita.....	71
6.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	79
6.2.1	Ensaio de adsorção em batelada.....	79
6.2.2	Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo de fluxo contínuo em escala de bancada.....	94
6.2.3	Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo de fluxo contínuo em escala piloto.....	108
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>116</b>
7.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>119</b>
	<b>APÊNDICE I – Tutorial para a realização de modelagem cinética de adsorção.....</b>	<b>134</b>
	<b>APÊNDICE II – Tutorial para a realização da isoterma de adsorção.....</b>	<b>137</b>
	<b>APÊNDICE III – Tutorial para a realização do parâmetro estatístico SS (<i>Sum of Squares</i>).....</b>	<b>140</b>
	<b>APÊNDICE IV – Tutorial para a realização da termodinâmica de adsorção.....</b>	<b>142</b>
	<b>ANEXO I – Laudo da composição química e física da zeólita.....</b>	<b>144</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A urbanização crescente e acelerada dos municípios brasileiros tem acarretado várias alterações ambientais que acabam prejudicando a qualidade de vida da população. O aumento da população e a sua maior concentração nas áreas urbanas fazem com que a produção de resíduos sólidos urbanos aumente levando, conseqüentemente, à necessidade de sistemas de disposição final adequados.

No Brasil, a forma mais comumente adotada para a disposição final de resíduos sólidos é o aterro sanitário. Suas características construtivas permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição oriundas dos resíduos sólidos, o gás e o lixiviado. O lixiviado é composto pela decomposição da parte orgânica dos resíduos, além de fontes líquidas externas como a drenagem superficial e a precipitação pluvial, que se infiltra no solo e percola através das células para o seu sistema de drenagem de lixiviado. O lixiviado possui diversos interferentes na sua formação, sendo caracterizado por valores elevados de pH e de metais; além de apresentar concentração de matéria orgânica e inorgânica.

Além disso, uma característica comumente observada nos lixiviados de aterros sanitários é a elevada concentração de nitrogênio, encontrado principalmente na forma amoniacal. Altas concentrações de nitrogênio amoniacal podem ser tóxicas e inibidoras dos processos biológicos de tratamento do lixiviado. Efluentes com alta concentração de nitrogênio amoniacal, quando descartados em cursos d'água, podem estimular o crescimento de algas, provocar depleção da concentração de oxigênio dissolvido e serem tóxicos à biota do ecossistema aquático. Conseqüentemente, existe a necessidade de pré e/ou pós-tratamento físico-químico ao tratamento biológico para a adequação do lixiviado a este tratamento ou para o seu lançamento no corpo hídrico receptor. Assim, é necessária uma visão mais direcionada aos estudos sobre a redução da concentração do nitrogênio, principalmente o amoniacal, dos lixiviados.

A forma mais comumente utilizada para a redução dos poluentes de lixiviados é o tratamento biológico, porém, este não é suficiente para remover o nitrogênio amoniacal, sendo recomendada a sua associação com processos físico-químicos. Os processos físico-químicos utilizados para a remoção de nitrogênio amoniacal são diversos, entre os quais podem ser citados o *stripping* de amônia, a precipitação química e a adsorção. A adsorção consiste no processo de transferência de massa na qual uma substância ou elemento presente numa fase fluida é concentrada em uma interface, em geral, fluido-sólido. Este processo pode ser útil principalmente, quando se deseja isolar compostos de interesse, de grande valor agregado ou não desejáveis.

São vários os adsorventes utilizados em adsorção para diversos usos como, por exemplo, o carbono ativado e as zeólitas. O que os diferencia são as suas propriedades físicas e químicas tais como área superficial, estrutura microporosa, capacidade de adsorção e sua reatividade superficial.

A necessidade de pré-tratamento é observada no aterro sanitário em estudo, o Aterro Sanitário de Curitiba, pois a concentração de nitrogênio amoniacal encontrada no lixiviado é, em média, igual a 1.800 mg NH<sub>3</sub>/L (ROCHA, 2011) o que, de acordo com a literatura (ANTHONISEN, 1976; TCHOBANOGLIOUS et al., 2003) está na faixa de toxicidade, acima de 1.500 mg/L, para os processos biológicos aeróbios e anaeróbios, portanto, faz-se necessária a sua adequação para posterior tratamento.

A necessidade do pós-tratamento também é observada no local, pois a concentração de nitrogênio amoniacal após o sistema de tratamento biológico de lixiviado é, em média, 600 mg/L, o que indica não conformidade com Artigo 16 da Resolução CONAMA nº 430/2011, que, estabelece a concentração de nitrogênio amoniacal em 20 mg/L como padrão de lançamento.

Considerando que o nitrogênio amoniacal pode tornar-se tóxico, prejudicando o tratamento biológico, e essas condições são as existentes no Aterro Sanitário de Curitiba, e, além disso, as concentrações desse parâmetro após o sistema de tratamento de lixiviado existente atualmente não o enquadram nos padrões de lançamento em corpos de águas receptores, torna-se necessária a sua remoção por um processo de pré e/ou pós-tratamento para adequação ao tratamento biológico e aos padrões de lançamento. Dessa forma, a justificativa deste trabalho fica bem definida mostrando a necessidade do desenvolvimento de um estudo do processo de adsorção com vermiculita e zeólita para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em escala piloto.

**HIPÓTESE:** Nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário pode ser reduzido às concentrações especificadas na legislação por processo de adsorção em vermiculita expandida e em zeólita.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 GERAL**

O objetivo principal desta pesquisa é determinar a melhor condição operacional de processo adsorativo em leito fixo para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário.

### **2.2 ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- caracterizar química e fisicamente os adsorventes vermiculita expandida e zeólita utilizados no processo adsorativos;
- realizar o estudo de equilíbrio de adsorção dos lixiviados reais e do lixiviado sintético;
- determinar as características termodinâmicas da adsorção de nitrogênio amoniacal em vermiculita expandida e em zeólita;
- avaliar a remoção do nitrogênio amoniacal por processo de adsorção em coluna de leito fixo em escala de bancada;
- determinar o melhor adsorvente (vermiculita expandida e zeólita) para remoção de nitrogênio amoniacal;
- avaliar a remoção do nitrogênio amoniacal por processo de adsorção em coluna de leito fixo em escala piloto.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

A destinação final de resíduos sólidos é uma preocupação mundial e deve levar em consideração fatores ambientais, sociais e, também, da saúde humana e animal. Além disso, é fundamental que seja estabelecido um plano adequado de controle e tratamento dos produtos da decomposição dos resíduos dispostos como, por exemplo, o lixiviado e o biogás, gerados durante os processos de degradação da matéria orgânica (EL-FADEL et al., 2002; MASSUKADO, 2004; TENGRUI et al., 2007; FARRE et al., 2008).

Por apresentarem controle operacional estrito, os aterros sanitários são tidos como uma alternativa adequada de disposição dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) (SUMATHI et al., 2008; KANAT, 2010; AZIZ et al., 2011). Segundo KURNIAWAN et al., (2006a) e RENOUE et al., (2008), das formas de disposição atualmente praticadas, o aterro sanitário continua sendo a mais utilizada em diversos países como, por exemplo, na França (RENOUE et al., 2008), na Espanha (BOVEA et al., 2010), na China (LI et al., 1999; IDRIS et al., 2004), na Turquia (EKMEKÇIOGLU et al., 2010; KANAT, 2010), no Brasil (WARAH, 2001), no Canadá (LI et al., 2002) e no Estados Unidos (REDDY et al., 2009).

Entre as principais preocupações ambientais associadas a aterros sanitários, destaca-se a geração do lixiviado, líquido de coloração escura e odor forte que pode poluir as águas superficiais e subterrâneas, além de contaminar o solo. A sua composição físico-química é muito variável, pois depende de vários fatores como as condições climáticas, o regime de chuvas, o tempo de decomposição, a idade do aterro, as características culturais da população e a disposição no aterro (JEONG-HONN et al., 2001; BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Entre as substâncias encontradas no lixiviado, o nitrogênio amoniacal deve receber especial atenção, pois está associado à toxicidade em ambientes naturais e sistemas de tratamento biológico (SHULTZ e KJELDSEN, 1986; LI et al., 1999; LI e ZHAO, 1999; LI e ZHAO, 2001; KJELDSEN et al., 2002; JOKELA et al., 2002). De acordo com Ruffler et al., 1981, a faixa de concentração letal 50 desse componente varia de 0,32 a 3,10 mg/L, para diferentes espécies de peixes, quando submetidos a mais de 90 horas de exposição. Para algas, os valores situam-se entre 31 a 49 mg/L (CHEUNG et al., 1997). No caso dos processos biológicos constituintes dos sistemas de tratamento, as concentrações inibitórias variam de 1.500 a 3.000 mg/L para processos anaeróbios (MCCARTY, 1964) e acima de 150 mg/L de amônia livre para processos aeróbios, com a inibição da oxidação do nitrogênio amoniacal (ANTHONIESEN et al., 1976).

Visando maior eficiência nos processos de tratamento do lixiviado, que leve em consideração as variações na composição química e a oscilação da vazão ao longo do dia e do ano, diferentes processos físicos, químicos e biológicos podem estar associados ao tratamento desse resíduo (CHEUNG et al., 1997; KURNIAWAN et al., 2006a). Por exemplo, processos físicos e químicos têm sido utilizados em complementação às linhas de tratamento biológicos existentes, como pré ou pós-tratamento (KILIÇ et al., 2007; COTMAN e GOTVAJN, 2010; DIAS, 2013). Os processos biológicos são mais adequados para o tratamento do lixiviado jovem, que contém concentrações significativas de ácidos voláteis. Já os processos físico-químicos são mais efetivos para o tratamento do lixiviado mais estabilizado, que contém concentração mais elevada de compostos refratários, em especial de substâncias húmicas, além de elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (TATSI et al., 2003; KARGI e PAMUKOGLU, 2004).

### 3.1. LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Após o aterramento, ocorrem alterações físicas, químicas e biológicas na porção orgânica dos resíduos sólidos urbanos. A degradação da fração orgânica em combinação com a infiltração de águas pluviais, que solubilizam componentes orgânicos e inorgânicos, leva à geração não uniforme e intermitente de um líquido altamente contaminado, denominado lixiviado, e uma mistura de gases, denominada biogás (KURNIAWAN et al., 2006b; CALACE et al., 2008; RENOU et al., 2008).

São dois parâmetros importantes de avaliação do lixiviado: aspectos quantitativos (vazão) e aspectos qualitativos (características físico-químicas). O fator determinante da vazão dos lixiviados em aterros sanitários é o volume de águas pluviais infiltradas, enquanto o fator determinante das características físicas, químicas e microbiológicas são aquelas associadas ao tipo de resíduos aterrados (LEMA et al., 1988; LUGOWSKI et al., 1990; KULIKOWSKA E KLIMIUK, 2008).

A vazão do lixiviado está relacionada à precipitação pluvial, ao escoamento superficial, à evaporação e à infiltração das águas pluviais, com eventual influxo de água subterrâneas nas células do aterro, além de estar associado à umidade inicial contida nos resíduos de acordo com a sua composição e grau de compactação (EL-FADEL et al., 1997; KJELDSEN et al., 2002; REICHERT et al., 2002; RENOU et al., 2008).

As características físico-químicas do lixiviado também são específicas para cada local, pois muitos fatores interferem na sua composição, tais como o padrão de vida da população; os tipos de resíduos dispostos; o grau de compactação dos

resíduos no aterro e a idade do aterro (LEMA et al., 1988; RENOUE et al., 2008; COMSTOCK et al., 2010). Embora a interação entre esses fatores resulte na composição dos lixiviados, toda a matéria presente na composição dos resíduos sólidos dispostos sofre decomposição parcial ou total por processo anaeróbico, o que significa que todos os lixiviados contêm produtos intermediários do processo de degradação, juntamente com outros materiais solúveis de difícil biodegradação (LEMA et al., 1988; LUGOWSKI et al., 1990).

Segundo McCarty (1966) a decomposição anaeróbia pode ser definida como uma sequência de processos metabólicos complexos que ocorrem durante a oxidação da matéria orgânica em ambientes anaeróbios (Figura 3.1). Estes processos são realizados por três principais grupos de microorganismos: bactérias hidrolíticas ou acidogênicas; bactérias acetogênicas e as arqueas metanogênicas (acetoclásticas e hidrogenotróficas) (WOESE e FOX, 1977; LEMA et al., 1988 e RENOUE et al., 2008).

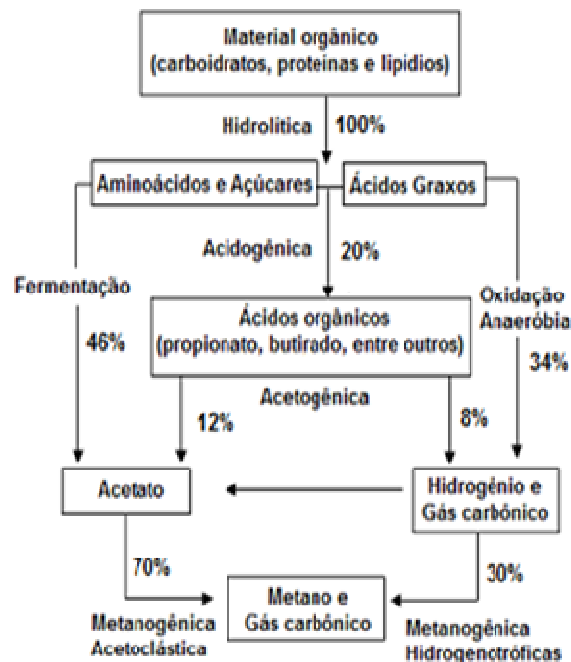


FIGURA 3.1. ESQUEMA DE DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA EM ATERROS SANITÁRIOS.

FONTE: adaptado de LEMA et al. (1988) e RENOUE et al. (2008)

As espécies hidrolíticas convertem os materiais orgânicos em materiais dissolvidos, moléculas menores, como os ácidos orgânicos de cadeia curta, denominados Ácidos Graxos Voláteis (AGV) (MCCARTY, 1966; GHOSH et al., 1975). Os produtos solúveis, oriundos da fase da hidrólise (açúcares, aminoácidos e ácidos graxos), são transformados pelo metabolismo fermentativo dos microorganismos

acidogênicos em compostos mais simples, como, por exemplo, ácidos orgânicos (HARSEM, 1983; WANG et al., 2003; VAVILIN et al., 2008). Simultaneamente à produção de AGV, ocorre a conversão dos ácidos orgânicos intermediários em acetato, hidrogênio e gás carbônico pelas bactérias acetogênicas (HARSEM, 1983). A etapa final da conversão anaeróbica de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é realizada pelas arqueas metanogênicas, que podem ser divididas em dois grupos, acetoclásticas e hidrogenotróficas. As primeiras utilizam o acetato como fonte de carbono e energia, gerando gás carbônico e metano, e as últimas utilizam o gás carbônico e o hidrogênio como fonte de energia, ambas gerando metano (GHALY, 1996).

Apesar da digestão anaeróbia proporcionar a degradação de moléculas complexas em compostos mais simples, parte da matéria orgânica, em geral formada pelos ácidos húmicos e fúlvicos, é refratária aos processos de digestão (SPEECE, 1983; CUETOS et al., 2010). Compostos inorgânicos, como nitrogênio amoniacal, sulfetos e metais pesados, presentes em grandes quantidades no lixiviado, não são completamente degradados durante o processo de digestão, e sua permanência confere toxicidade ao lixiviado de aterro sanitário (McBEAN et al., 1995; KJELDSEN et al., 2002).

### **3.1.1. Característica do lixiviado de aterro sanitário**

Como os aterros sanitários recebem uma grande quantidade e variedade de materiais de uso domiciliar e comercial, os lixiviados podem ser caracterizados como uma solução aquosa com quatro grupos de poluentes: (i) material orgânico dissolvido, ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos refratários como ácidos húmicos e fúlvicos; (ii) macro componentes inorgânicos,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ; (iii) metais pesados,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ; e (iv) compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, entre outros (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDSEN et al., 2002; PAPADOPOULOU et al., 2007).

Esses poluentes que caracterizam o lixiviado de aterro sanitário podem ser quantificados indiretamente pela análise dos parâmetros DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), relação DQO/DBO, pH, nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ) e metais pesados (LEMA et al., 1988; ABBAS et al., 2009). A composição do lixiviado apresenta grande variação em relação a aterros sanitários de áreas/regiões diferentes ou mesmo em relação à própria região e, também, em função da idade do aterro (RENOU et al., 2008; TREUBOUET et al.,

1999; TATSI et al., 2003; WU et al., 2004; SILVA et al., 2004). No Quadro 3.1 são apresentados os valores médios encontrados para os parâmetros DQO, DBO, relação DQO/DBO, pH e N-NH<sub>3</sub> em aterros sanitários localizados em diferentes países.

QUADRO 3.1 - COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE LIXIVIADOS GERADOS EM ATERROS SANITÁRIOS

Local do aterro	França	Itália	Grécia	Taiwan	Brasil
DQO (mg/L)	500	19.900	70.900	6.500	3.460
DBO (mg/L)	7,1	4.000	26.800	500	150
DQO/DBO	70,42	4,98	2,65	13,00	23,07
pH	7,5	8	6,2	8,1	8,2
N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	430	3.917	3.100	5.500	800
Idade (anos)	> 10	< 5	< 5	5 a 10	> 10
Referência	TREUBOUET et al. (1999)	PALMA et al. (2002)	TATSI et al. (2003)	WU et al. (2004)	SILVA et al. (2004)

Dos valores apresentados no Quadro 3.1 pode-se observar que a idade do aterro e, conseqüentemente, o grau de estabilização dos resíduos sólidos apresentam efeito significativo nos valores da composição físico-química. Valores da DQO podem variar de 500 mg/L (França), para um aterro com mais de 10 anos de idade a 70.900 mg/L (Grécia), para um aterro sanitário novo, com menos de 5 anos de operação (TATSI et al., 2003; TREUBOUET et al., 1999). A variação do pH de 6,2 (Grécia) a 8,2 (Brasil), deve-se à diferença na fase de degradação anaeróbica que se encontram os resíduos sólidos (TATSI et al., 2003; SILVA et al., 2004; RENOUE et al., 2008). Além disso, cabe salientar a diferença na concentração de nitrogênio amoniacal, de 430 mg/L (França) a 5.500 mg/L (Taiwan) (TREUBOUET et al., 1999; WU et al., 2004). Essa variação provavelmente está associada à diferente composição dos resíduos dispostos nos aterros e às condições climáticas características de cada região (WITHAN et al., 2005).

Também é possível observar que a relação DQO/DBO aumenta com o envelhecimento do aterro. Por exemplo, para o lixiviado de um aterro com menos de 5 anos, o valor da relação é 2,65 (Grécia), enquanto para o lixiviado de um aterro com mais de 10 anos, o valor da relação é 70,42 (França). Isso pode ser justificado em função da composição do lixiviado, cuja concentração de matéria orgânica biodegradável diminui, aumentando a presença de matéria orgânica refratária com a idade do aterro (KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2008).

Um aterro pode ainda produzir lixiviado com elevada concentração de nitrogênio amoniacal se comparado, durante vários anos, com componentes orgânicos (CHU et al., 1994; CHEUNG et al., 1997; LI et al., 1999; LI e ZHAO, 2002; KJELDSEN et al., 2002; PAPADOPOULOU et al., 2007; KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2008;



WILKINSON et al., 2010; ZHAO et al. 2012). A principal fonte de produção do nitrogênio amoniacal durante a decomposição anaeróbia é a degradação de proteínas, além de fertilizantes, produtos de limpeza e produtos para preservação de madeira (BOYER et al., 2002; KJELDSEN et al., 2002; JOKELA et al., 2002; LOPES et al., 2009; DAWSON e HILTON, 2011). As proteínas são macromoléculas orgânicas formadas pela união de um grande número de aminoácidos. Na decomposição biológica, as proteínas são primeiro quebradas nos seus aminoácidos, os quais sofrem então desaminação (remoção do grupo amino, segundo Painter, 1970). Parte da amônia produzida é incorporada no crescimento celular e o seu excesso é liberado na forma de íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) (BARNES e BLISS, 1983).

Efluentes com alta concentração de nitrogênio amoniacal, quando descartados em cursos da água sem prévio tratamento, podem estimular o crescimento de algas, provocar depleção da concentração de oxigênio dissolvido e apresentar toxicidade à biota do ecossistema aquático (FATTA et al., 1999; KJELDSEN et al., 2002; JOKELA et al., 2002; DU et al., 2005). Segundo Giordano et al. (2002), a amônia é um importante traçador da contaminação do lixiviado nos corpos hídricos.

O tratamento adequado de lixiviados, visando à remoção de nitrogênio amoniacal, tornou-se uma questão crítica, nas últimas décadas, pois a amônia pode persistir por um longo período de tempo, enquanto houver material depositado sendo decomposto (CHEUNG et al., 1997; LOUKIDOU e ZOUBOULIS, 2001; KJELDSEN et al., 2002; JOKELA et al., 2002; BERGE et al., 2006; ABBAS et al., 2009; LIU et al., 2012).

Também cabe salientar que o nitrogênio amoniacal possui efeito inibitório dos processos biológicos aeróbios e anaeróbios. Dependendo do pH, o nitrogênio amoniacal pode causar inibição nos processos de nitrificação (Figura 3.2). Segundo ANTHONISEN et al. (1976) para as bactérias que oxidam o nitrogênio amoniacal, a inibição tem início em, aproximadamente, 150 mg/L de amônia livre (zona 1). Com concentrações de amônia livre entre 10 mg/L e 150 mg/L, ocorre a condição de inibição das bactérias oxidadoras do nitrito, podendo ocorrer o acúmulo de nitrito (zona 2). A zona 3, com concentrações de amônia livre entre 0,1 e 1,0 mg/L não representa zona de inibição para ambas as bactérias, podendo ocorrer a nitrificação completa. Na zona 4 ( $\text{pH} < 5,5$ ) pode ocorrer inibição por ácido nitroso livre ( $\text{HNO}_2$ ), com concentrações variando de 0,2 a 2,8 mg/L.

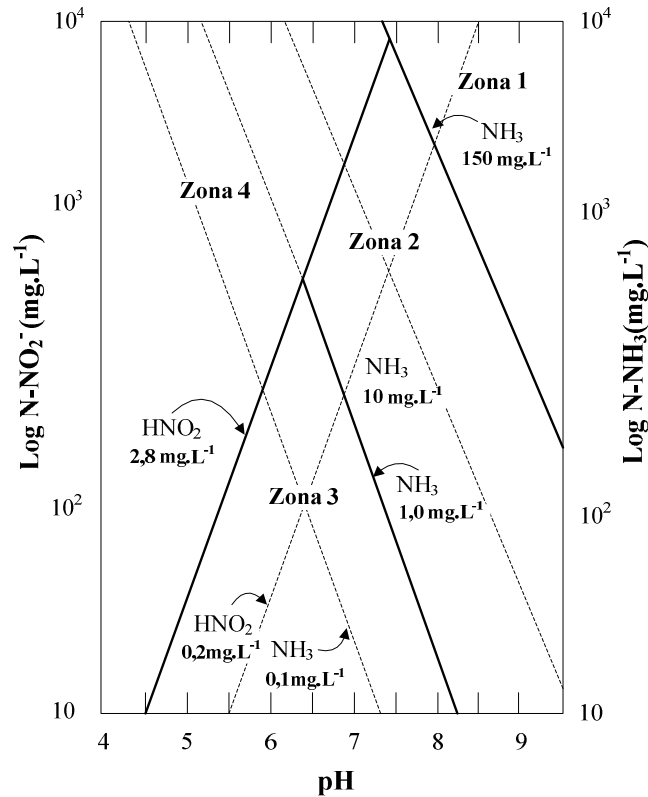


FIGURA 3.2 - ZONAS DE INIBIÇÃO POR AMÔNIA LIVRE E ÁCIDO NITROSO LIVRE  
 FONTE: adaptado de Anthonisen et al. (1976)

Já para os processos anaeróbios, o nitrogênio amoniacal se torna inibidor a partir da concentração de 1.500 mg/L, com pH maior que 7,4, conforme é apresentado no Quadro 3.2 (McCARTY, 1964).

QUADRO 3.2 – EFEITO DO NITROGÊNIO AMONICAL NO TRATAMENTO ANAERÓBIO

Concentração de nitrogênio amoniacal em mg/L	Efeito
200 – 1.000	Não tem efeito adverso
1.500 – 3.000	Inibidor para pH > 7,4
Acima de 3.000	Tóxico

Fonte: MCCARTY (1964)

### 3.2. REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

A tratabilidade do lixiviado depende da sua composição e características, da natureza da matéria orgânica presente, das oscilações de vazão ao longo do dia e ano bem como da idade do lixiviado (CHEUNG et al., 1997). Recentemente, diferentes tecnologias, incluindo tratamentos biológicos e físico-químicos, têm sido aplicadas não somente para minimizar a geração dos contaminantes tóxicos do lixiviado, como

também para enquadrar o efluente aos padrões de lançamento em corpos receptores (VERHOEVEN e MEULEMAN, 1999; PALA e ERDEN, 2004).

Os processos biológicos são mais efetivos para o tratamento do lixiviado jovens, que contêm concentrações significativas de ácidos voláteis. Os compostos refratários, em especial as substâncias húmicas e as elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal do lixiviado estabilizado, dificultam o tratamento biológico, sendo que nestas condições os tratamentos físicos e químicos, devem ser utilizados como refinamento do tratamento biológico (QASIM e CHIANG, 1994; McBEAN et al., 1995; TATSI et al., 2003; KURNIAWAN et al., 2006a).

### 3.2.1. Tratamento Biológico

Os processos biológicos representam as alternativas mais comumente utilizadas para a remoção de amônia (LI e ZHAO, 2001; JOKELA et al., 2002; SPAGNI e MARSILI-LIBELLI, 2009). Entretanto, em sistemas de tratamento biológico, as elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal podem causar problemas de odor, além de serem tóxicas às bactérias do tratamento biológico (LI et al., 1999; LI e ZHAO, 2001, SUN et al. 2010). A inserção de uma etapa de pré-tratamento para viabilizar o tratamento biológico pode ser uma boa alternativa. De qualquer forma, é necessária uma avaliação da viabilidade econômica de tal associação (BAE et al., 1997).

A remoção biológica do nitrogênio amoniacal é realizada em duas etapas: nitrificação aeróbica da amônia a nitrito (nitrosação) e nitrato (nitração) (Reação 1):



E, subsequente desnitrificação anóxica do nitrato a gás nitrogênio (Reação 2) (KNOX, 1985; JOKELA et al., 2002; SPAGNI e MARSILI-LIBELLI, 2009; VILAR et al., 2011).



KNOX (1985), utilizando o lixiviado da cidade de Pitsea, Inglaterra, realizou o experimento de nitrificação em um sistema de lodos ativados. Com uma concentração inicial de nitrogênio amoniacal na faixa de 184 a 487 mg/L, obteve uma eficiência de 98%, aproximadamente. O tempo de retenção hidráulico foi de 8 dias no tanque de aeração e 4,5 dias no filtro biológico.

Li e Zhao (2001) estudaram a inibição da atividade microbiana do lodo ativado pelo nitrogênio amoniacal. Deste modo, observaram que a elevada concentração de

nitrogênio amoniacal (5.000 mg/L) inibiu a atividade microbiana, sendo necessário reduzir a concentração abaixo de 100 mg/L.

Jokela et. al. (2002) mostraram que o nitrogênio pode ser removido efetivamente do lixiviado de aterro sanitário utilizando um biofiltro de fluxo ascendente para a nitrificação combinado com uma etapa de desnitrificação. Na temperatura de 25°C, foi observada uma eficiência da nitrificação de, aproximadamente, 90%, para concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal entre 100 a 130 mg/L, e 90% de redução a 5°C, para a concentração inicial de 50 mg N/L, sem que tenha sido observado efeito inibitório sobre os microorganismos. Provavelmente, neste caso não houve inibição devido à baixa concentração inicial, o que diferiu das observações de Li e Zhao (2001).

Spagni e Marsili-Libelli (2009) também observaram inibição do processo biológico pelo nitrogênio amoniacal. Estes autores estudaram a remoção de nitrogênio amoniacal em reatores sequenciais em escala de bancada e constataram a completa nitrificação e remoção do nitrogênio amoniacal, para uma concentração inicial 1200 mg/L. Este autores observaram a inibição quase completa dos microorganismos oxidativos.

Silva (2007) desenvolveu um sistema experimental, em escala piloto, composto por três lagoas de estabilização (anaeróbia + facultativa + maturação). Com a concentração inicial de nitrogênio amoniacal de 1246 mg/L, a remoção média foi de 94,3% da carga volumétrica aplicada média de  $93,40 \pm 31,10$  gN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.dia para a lagoa anaeróbia,  $38,70 \pm 26,01$  gN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.dia para a lagoa facultativa e  $17,10 \pm 13,64$  gN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.dia para a lagoa maturação.

### 3.2.2. Tratamento Físico-químico

Tratamentos físico-químicos têm sido utilizados não somente para a remoção de substâncias refratárias do lixiviado estabilizado, mas também como um complemento à linha de tratamento biológico (pré ou pós-tratamento) (KJELDSEN et al., 2002; KURNIAWAN et al., 2006a).

Entre os processos físico-químicos utilizados para a remoção de nitrogênio amoniacal podem ser citados o *stripping* de amônia (DIAMADOPOULOS, 1994; CHEUNG, et al., 1997; OZTURK, et al., 2003; SILVA et al., 2004; COTMAN e GOTVAJN, 2010; FERRAZ et al., 2013), a precipitação química (LI, et al., 1999; OZTURK, et al., 2003; CALLI, et al., 2005) e a adsorção (AZIZ, et al., 2004; KARGI e PAMUKOGLU, 2004; KARADAG et al., 2008).

a) Stripping de amônia (Arraste de amônia com ar)

O *stripping* de amônia tem sido o tratamento mais amplamente utilizado para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado (DIAMADOPOULOS, 1994; CHEUNG, et al., 1997; OZTURK, et al., 2003; SILVA et al., 2004; COTMAN e GOTVAJN, 2010; FERRAZ et al., 2013). De acordo com Liao et al. (1995) e Bonmat e Flotats (2003), o processo de arraste por ar da amônia ocorre pela transferência do íon amônio ( $NH_4^+$ ) para gás amônia ( $NH_3$ ). Para que essa transferência aconteça, ou seja, para que o íon amônio se converta em gás amônia, é necessário o deslocamento do equilíbrio da reação para a esquerda (Reação 3). A conversão pode ocorrer tanto pela elevação do pH, o que reduz a concentração dos íons  $H^+$ , quanto pelo deslocamento do equilíbrio pelo contato com o gás de arraste (Figura 3.3).

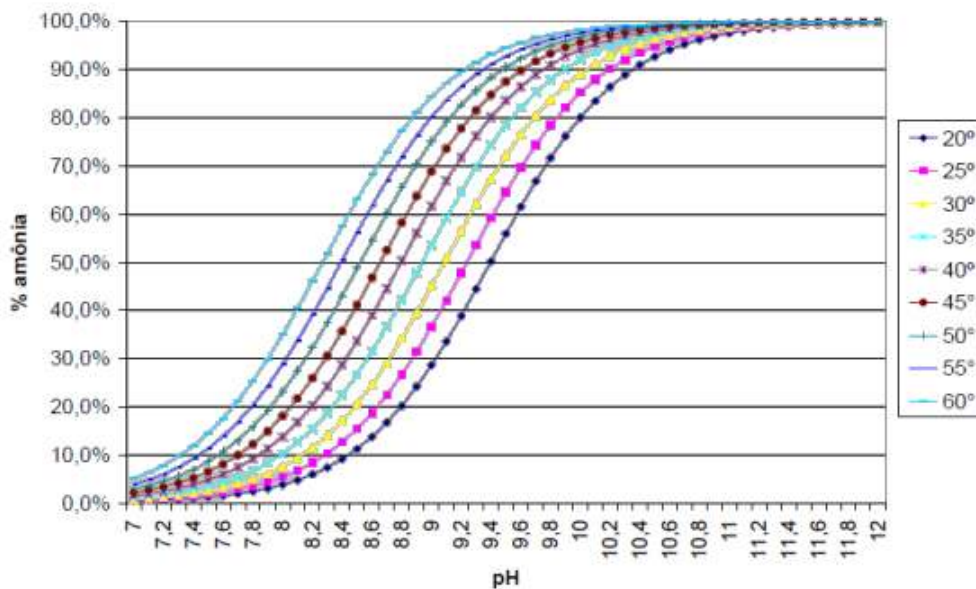


FIGURA 3.3 - PORCENTAGEM DE AMÔNIA LIVRE EM FUNÇÃO DO pH PARA DIFERENTES TEMPERATURAS

Fonte: SILVA et al. (2007)

Como a forma de  $NH_3$  predomina em pH elevado, a toxicidade por amônia será tão mais severa quanto mais elevado for o pH do líquido em questão, para uma mesma concentração de nitrogênio amoniacal (USEPA, 1989). Segundo Silva (2007), o aumento da temperatura também aumenta a toxicidade da amônia, devido ao deslocamento do equilíbrio químico a favor da amônia não ionizada (Figura 3.3).

O gás resultante do *stripping* de amônia deve ser absorvido em ácido forte, como ácido clorídrico ou sulfúrico, devido ao seu alto potencial poluidor (LI et al., 1999; BONMAT e FLOTATS, 2003; KURNIAWAN et al., 2006a; PIVELI e KATO, 2006; RENOU et al., 2008). O impacto pelo lançamento do gás amônia na atmosfera é prejudicial tanto ao homem quanto ao meio ambiente. A liberação da amônia na atmosfera gera, entre outros, a formação de aerossóis, e a “eutrofização” do solo (Environmental Canada, 2001). Quanto à saúde humana, os efeitos resultantes de contato acidental com amônia variam em função da duração e a intensidade das exposições. Para exposições leves a moderadas, concentrações entre 40 e 700 mg/L podem estar associadas à irritação das vias respiratórias, dos pulmões e dos olhos, além de náusea, dores de cabeça e garganta. Exposições mais severas provocam edema pulmonar, broncoespasmo, graves queimaduras nos olhos e pele; em casos extremos, como concentração superior a 5000 mg/L, o contato com a amônia pode ser letal (USEPA, 1989).

Diamodoupoulos (1994), com o objetivo de remover amônia, na concentração inicial de 2215mg/L, utilizou o processo de arraste por ar para o tratamento do lixiviado efluente de uma etapa de coagulação-floculação. Em um recipiente de 20L, o autor ajustou o pH a 11,5 pela adição de hidróxido de cálcio e, sob adição de ar de 1220L/h a 1800L/h, por um período de 24 horas, obteve eficiência de remoção de 95%.

Cheung et al. (1997) também utilizaram o arraste por ar para tratar uma concentração inicial de nitrogênio amoniacal de 700 mg/L, e obtiveram uma eficiência de 93%. Neste caso foi utilizado um recipiente de PVC de 3L, o pH foi corrigido para 12 e a aeração foi mantida em 300 L/h, por 24 horas.

O experimento de Ozturk et al. (2003) para o tratamento de lixiviado com o processo de arraste por ar foi realizado em um béquer de 1L. Os autores ajustaram o pH para 12 e mantiveram a aeração de 456 L/h, por 17 horas. Com a concentração inicial de 8.000 mg/L, obtiveram 85% de remoção de nitrogênio amoniacal, aproximadamente.

Silva et al. (2004) trataram lixiviado oriundo do tratamento de coagulação e floculação por arraste por ar em um balão de 10 L com um difusor de ar na parte inferior para promover bolhas. O pH foi elevado a 11 com solução de hidróxido de sódio (2N). A concentração inicial de nitrogênio amoniacal era de 800 mg/L e foi operado até que fosse obtida uma concentração inferior a 5 mg/L, que foi obtida com o tempo de 96 horas de operação.

Cotman e Gotvajn (2010) trataram 1 litro de lixiviado na concentração inicial de 1400mg/L por arraste por ar com aeração de 120 L/h, por 24 horas. O pH foi ajustado para 11 com hidróxido de sódio (1M). Neste caso a eficiência de remoção obtida foi de

95%. Ferraz et al. (2013) realizaram *air stripping* em um tubo de PVC de volume de 39 L. Empacotado até uma altura de 1,8m com anéis de Raschig. A aeração variou de 1600 a 4500 L/h. A concentração inicial foi de 1213 mg/L, ajustaram o pH para 11 e obtiveram 99% de remoção de nitrogênio amoniacal.

Na maioria dos ensaios realizados, apesar de ter sido obtido mais de 90% de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, as desvantagens principais do processo são o custo de energia para a aeração e o de impacto ambiental devido à liberação de nitrogênio amoniacal (gasoso) para a atmosfera. Assim, existe a necessidade de tratamento posterior dos gases com HCl ou com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o que aumenta o custo operacional do tratamento de resíduos, devido aos produtos químicos. Outras limitações desta técnica são as quantidades de CaCO<sub>3</sub> da torre de arraste, quando o calcário é utilizado para ajuste de pH; a necessidade de ajuste de pH dos efluentes tratados antes da descarga e a dificuldade na remoção de amônia em concentrações inferiores a 100 mg/L (LI e ZHAO, 1999).

#### b) Precipitação química

Durante a precipitação química, os íons dissolvidos sofrem especiação física passando para a fase particulada insolúvel. Normalmente, a substância precipitada na solução está na forma de hidróxido. Estruvita (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) ou cal são geralmente empregados como precipitantes, dependendo do alvo da remoção, nitrogênio amoniacal ou metal pesado (KURNIAWAN et al., 2006a).

Devido à simplicidade do processo e ao baixo custo dos equipamentos empregados, a precipitação química tem sido empregada para a remoção de compostos orgânicos não-biodegradáveis, nitrogênio amoniacal e metais pesados do lixiviado de aterro sanitário (LI et al., 1999; LI e ZHAO, 2001; CALLI et al., 2005; RENOU et al., 2008).

A remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado do aterro Odayeri (Turquia) foi estudada pela precipitação com estruvita (OZTURK et al., 2003). Por meio desta técnica, a partir de concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal iguais a 4.024mg/L e DQO igual a 2.240g/L, os autores obtiveram uma eficiência de redução da concentração de nitrogênio amoniacal de 90%, e da DQO de 50%, aproximadamente. Os resultados indicam que a precipitação com estruvita foi mais efetiva para a remoção de nitrogênio amoniacal do que para a remoção de matéria orgânica. Estes resultados estão de acordo com os de outro estudo realizado por Calli et al. (2005), no qual a estruvita foi utilizada para reduzir a concentração de nitrogênio amoniacal em lixiviados jovens do aterro Komurcuoda (Turquia). Neste caso, a partir de uma concentração inicial de nitrogênio amoniacal igual a 3.260 mg/L e pH 7,5, a eficiência

de remoção foi de, aproximadamente, 98%. Entretanto, em relação a este procedimento, existem desvantagens que incluem basicamente a alta dose de precipitante necessário e a geração de lodo.

Yangin et al. (2002) e Altinbas et al. (2002) estudaram a precipitação com estruvita após tratamento anaeróbio da mistura de efluentes domésticos com lixiviado de aterros sanitário. A máxima remoção de nitrogênio amoniacal obtida foi de 66% em pH 9,3.

Li et al. (1999) também utilizaram estruvita, em pH 9, para remover nitrogênio amoniacal a partir de uma concentração inicial igual a 5.618 mg/L, e obtiveram uma eficiência de remoção de 98%, após 15 minutos de reação com agitação em um béquer de 500 mL. De acordo com os autores, a vantagem do uso da estruvita é que o resíduo gerado após o tratamento pode ser utilizado como fonte de nitrogênio para a aplicação no solo, caso o lixiviado não contenha metais pesados.

### c) Adsorção

Como a adsorção é o tratamento físico-químico utilizado nesta pesquisa, ele será descrito mais detalhadamente.

Basicamente, a adsorção é um processo de transferência de massa por meio do qual uma substância é a concentração das moléculas de um fluido na interface fluido-sólido, e fica vinculada a interações físicas e/ou químicas (KURNIAWAN et al., 2006a). Os componentes que se ligam à superfície são denominados adsorvatos e a fase sólida que retém o adsorvato é denominada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é denominada dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de potencial químico entre soluto no fluido e a superfície do adsorvente. A interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido (RUTHVEN, 1984; MYERS, 1999; DERMIBAS et al., 2008).

Muitos fatores podem influenciar a capacidade de adsorção de um composto sobre uma superfície porosa, entre eles a temperatura, a natureza do solvente, o pH da solução, a velocidade do fluido, a natureza do adsorvente, a estrutura do poro e a área superficial do adsorvente (MYERS, 1999; CURBELO, 2002).

Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) (Quadro 3.3).

Conforme apresentado no Quadro 3.3, o processo de adsorção física não possui energia de ativação e ocorre essencialmente tão rápido quanto a velocidade de aproximação das moléculas de vapor ou de líquido aproximam-se da superfície. O



processo pode ser reversível e, neste caso, o equilíbrio é atingido rapidamente. Devido às forças envolvidas serem de mesma grandeza daquelas que envolvem a condensação, a adsorção física geralmente é um processo de multicamadas. A quimissorção, por outro lado, envolve interações muito específicas entre as superfícies sólidas e as moléculas adsorvidas. Outro resultado importante da especificidade da quimissorção é função da natureza limitada da formação de camada monomolecular adsorvida. A adsorção química necessita, geralmente, de uma energia de ativação e pode ser mais lenta que a adsorção física, sendo irreversível (MYERS, 1999).

QUADRO 3.3 – DIFERENÇAS ENTRE A ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

	<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
<b>Tipos de forças</b>	Van der Waals	Comparáveis às ligações químicas
<b>Calor de adsorção</b>	Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes < que o calor latente de vaporização ~10 kJ/mol; 5-40 kJ/mol)	Elevado calor de adsorção (2 ou 3 vezes > que o calor latente de vaporização- comparáveis aos calores de reação – 80 a 200 kJ/mol até 800 kJ/mol)
<b>Especificidade</b>	Não específica	Altamente específica
<b>Número de camadas</b>	Camada única ou multicamada	Somente camada única
<b>Dissociação</b>	Espécies adsorvidas não se dissociam	Pode envolver dissociação
<b>Temperaturas</b>	Somente significativas a relativamente baixa T	Possíveis em uma larga faixa de T
<b>Reatividade química</b>	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível.

FONTE: RUTHVEN (1984)

Na adsorção física, podem ser formadas camadas mononucleares sobrepostas e a força de adsorção diminui à medida que o número de camadas aumenta. Na adsorção química apenas uma única camada molecular adsorvida é formada (monocamada ou camada mononuclear) e as forças de adsorção diminuem à medida que a superfície ocupada aumenta (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). O fato da adsorção física ser reversível torna possível a regeneração do adsorvente e, conseqüentemente, recuperação da substância adsorvida (RUTHVEN, 1984).

#### c.1) Adsorventes

Para que ocorra o processo de adsorção é necessária a utilização de um adsorvente adequado, que tenha alta seletividade e capacidade de adsorção. Existem vários tipos de adsorventes, entre os quais podem ser citados os microporosos tradicionais como o carbono ativado, os aluminossilicatos cristalinos (zeólitas) e a vermiculita (RUTHVEN, 1984; CUBELO, 2002).

### **Vermiculita expandida**

A vermiculita é um mineral da família das argilas micáceas hidratadas magnesianas. Trata-se de um silicato hidratado contendo magnésio, alumínio, cálcio e ferro (em proporções variáveis, dependendo da origem e do processo geológico de formação). Apresenta uma estrutura cristalina micáceo-lamelar e clivagem basal, contendo cátions trocáveis em posições interlamelares (URGATE et al, 2005). A principal vantagem da vermiculita é ser um material inorgânico e resistente a temperaturas elevadas (CURBELO, 2002).

A estrutura cristalina comporta uma camada de molécula de água. A saída dessa água por aquecimento rápido a uma temperatura elevada (até 1.100°C) provoca expansão ou esfoliação das palhetas, o que pode provocar um aumento de até 30 vezes o volume original, ainda que o minério normalmente lavrado expanda em média de 8 a 12 vezes. O produto expandido é de baixa condutividade térmica, acústica e elétrica, não se decompõe nem se deteriora, não é prejudicial à saúde, é inodoro, pode absorver até cinco vezes o seu peso em água, é lubrificante e tem características necessárias aos materiais filtrantes. Durante o processo de expansão da vermiculita natural, a água interlamelar é expulsa de modo irreversível. O processo de expansão do minério tem como resultado a produção de um sólido poroso, com proporção relativamente alta entre os vazios e a superfície total (PARENTE e OLIVEIRA, 1986). Na Figura 3.4 é apresentada a estrutura unitária da vermiculita.

A vermiculita possui uma faixa de composições, que depende da composição da mica que a originou, da variação química durante o intemperismo e da troca iônica durante o processo de formação. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos (URGATE et al., 2005).

A vermiculita natural apresenta poder de trocas aniônica e catiônica. Essa sua capacidade de troca torna a vermiculita importante na elaboração de formulações químicas organominerais, pois a localização das sedes das trocas catiônicas nas superfícies internas torna possível sua utilização para ligação de cátions orgânicos e inorgânicos. As capacidades de troca de ânions normalmente estão em até 50% das respectivas capacidades de trocas catiônicas, dependendo das diferentes capacidades e troca de íons que sejam objeto de comparação (PARENTE e OLIVEIRA, 1986; PANUCCIO et al., 2009; PADILLA-ORTEGA et al., 2014).

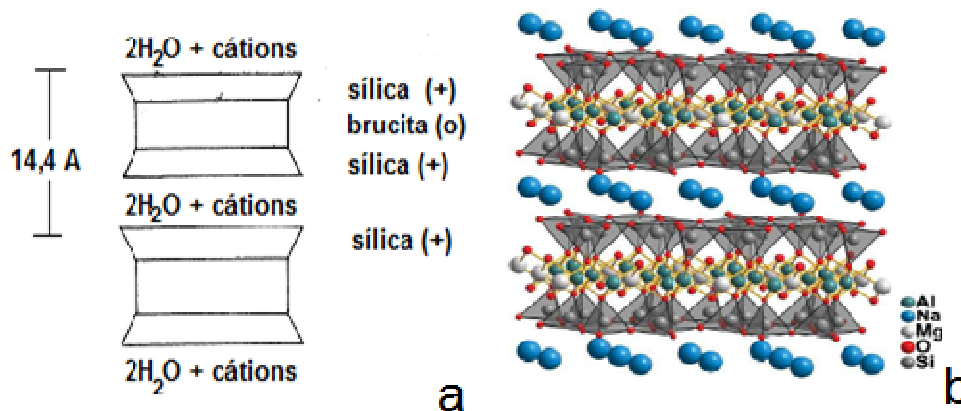


FIGURA 3.4 –VERMICULITA (a) ESTRUTURA UNITÁRIA E (b) ESTRUTURA COM A REPRESENTAÇÃO DE ÍONS DE SÓDIO NO ESPAÇO INTERLAMELAR  
 FONTE: Parente e Oliveira (1986); Alves (2009)

As jazidas de vermiculita ocorrem em abundância no Brasil, com reservas no Piauí, Goiás, Paraíba, Paraná, Minas Gerais e Bahia. O Brasil detém 10% das reservas mundiais de vermiculita e ocupa, atualmente, a quarta posição mundial na produção, com 5% do total (CURBELO, 2002).

Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador. A sua capacidade de troca iônica é estimada em valores na faixa entre 100 e 130 meq/100 g. Sua baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção permitem que a vermiculita também seja utilizada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados (URGATE et al., 2005).

O mineral comercializado na forma expandida apresenta propriedades como baixos valores de massa específica aparente e de condutividade térmica. Essas características, associadas à granulometria, tornam o produto de vermiculita bastante atrativo para sua utilização em diversas áreas, entre as quais, na construção civil (como concreto isolante, isolante térmico e acústico), na agricultura (como fertilizante, pesticidas), na indústria química de tintas, na horticultura (como germinador de sementes e semeador), indústrias em geral (em filtração, e dispersão, como adsorvente e isolante de temperaturas altas e baixas) entre outros.

Uma aplicação atrativa para a vermiculita é como material adsorvente, devido às propriedades de troca iônica, semelhante a algumas argilas e zeólitas, podendo ser utilizada em processos de remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos (CURBELO, 2002; URGATE et al., 2005; PANUCCIO et al., 2009).

A vermiculita com função adsorvente é muito utilizada na purificação de fluidos. Podem ser citados como exemplo o trabalho de CURBELO (2002) que utilizou a vermiculita na separação de óleo e água na purificação do óleo, FROEHNER et al. (2008) utilizaram a vermiculita para descontaminação da água e ABATE et al. (2006) para remoção de ácido fúlvico de meio aquoso.

Dias, Furukawa e Braga (2008), em teste de bancada, utilizando adsorção em vermiculita expandida, observaram uma eficiência de 59% na remoção de nitrogênio amoniacal em amostras do lixiviado bruto de aterro sanitário; diluídas a 50%. Desta forma, apresenta-se uma possibilidade de utilização da vermiculita expandida como pré-tratamento para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado do aterro sanitário. Consequentemente, este método é uma alternativa aos outros métodos utilizados como pré-tratamento, principalmente quando se considera a sequência do tratamento por processo anaeróbio, como é o caso do aterro de Curitiba, localizado no bairro da Caximba.

Dias (2013) utilizou a vermiculita para remover nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em colunas de leito fixo de volume 1L. Obteve uma remoção aproximada de 69%.

### **Zeólita**

A zeólita tem a composição química geral ( $M_xD_x[Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}]mH_2O$ ), em que M são cátions monovalentes e D são cátions divalentes) é um alumino-silicato com estrutura caracterizada por tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo de silício ou alumínio (Figura 3.5a). As cargas negativas dos tetraedros de  $Al_2(O_4)_3$  são compensadas por cátions intersticiais ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ ) formando uma estrutura aberta, com grandes canais, onde a água e outras moléculas podem se alojar, permitindo a troca iônica e hidratação reversível (Figura 3.5b) (MONTE e RESENDE, 2005; SARIOGLU, 2005).

Quanto à composição química, as zeólitas são consideradas alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos. Apesar da conceituação de zeólitas ter-se ampliado, admitindo outros elementos que não apenas Si e Al, esses ainda prevalecem (SHINZATO, 2007).

A estrutura da zeólita pode apresentar porosidade regular, com dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, com aberturas dos poros variando de 3 a 10 Å, conforme o tipo de estrutura. Cabe ressaltar que a uniformidade no tamanho e na forma dos anéis de oxigênio das zeólitas contrasta, por sua vez, com a relativa

variedade de tamanho dos poros de outros materiais adsorventes como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado (SHINZATO, 2007).

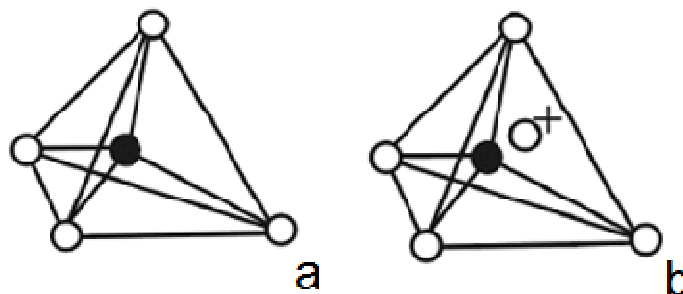


FIGURA 3.5 –UNIDADES ESTRUTURAIS BÁSICAS DE ZEÓLITAS  
 FONTE: MONTE e RESENDE (2005)

Uma propriedade intrínseca das zeólitas é a elevada capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é definida como uma medida do número de cátions, por unidade de massa, disponíveis para troca por outros cátions, normalmente expressa em miliequivalentes por 100 g de material (MONTE e RESENDE, 2005).

Existem zeólitas naturais e sintéticas. Mais de 30 tipos de cristais de zeólitas já foram encontrados em minas naturais. Alguns tipos podem ser sintetizados industrialmente (SUZUKI, 1990). A zeólita natural da espécie clinoptilolita tem a sua fórmula simplificada  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ .

Com relação ao uso da zeólita, a variedade da aplicação deve-se à composição química e à estrutura cristalina dessa grande família de minerais. Na área ambiental, a elevada CTC e o elevado poder de adsorção habilitam as zeólitas, entre outros usos, à recuperação de áreas afetadas por derrames de petróleo, óleo combustível e gasolina; à descontaminação de águas por metais pesados como mercúrio, níquel, zinco, cádmio, prata, cromo, chumbo, cobalto, molibdênio e urânio; ao tratamento de drenagens ácidas de minas e à solidificação e estabilização de rejeitos venenosos. Outra utilização está associada à redução da lixiviação de fertilizantes nitrogenados para o subsolo. Especialmente no campo da proteção ambiental, já existem diversas usinas de produção de zeólitas em escala industrial para remover amônia de águas poluídas por resíduos urbanos, ou cério/estrôncio radiativos de águas de usinas nucleares (MONTE e RESENDE, 2005).

Liu e Lo (2001) utilizaram 1g da zeólita natural (clinoptilolite) de três granulometrias diferentes em 100 mL de solução sintética ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e efluente real em concentrações conhecidas. Mantiveram em uma incubadora de agitação orbital na

velocidade de 150 rpm por 1 hora. Com a concentração inicial do efluente sintético a 200 mg/L e do efluente real a 190,3 mg/L de nitrogênio amoniacal, a remoção obtida foi de 92% e 93%, respectivamente, após 48 horas de experimento para todas as três granulometrias utilizadas.

Kargi e Pamukoglu (2004) compararam o carvão ativado em pó e a zeólita para a redução de DQO e de nitrogênio amoniacal de lixiviados de aterros sanitários. Após vários experimentos, concluíram que o carvão ativado é mais eficiente, 87%, contra 77% pela zeólita, para a remoção de DQO, porém a zeólita foi mais eficaz, com 40% contra 30% do carvão ativado para a remoção de nitrogênio amoniacal com 30 horas de experimento.

Wang et al.(2006) determinaram o estado de equilíbrio da adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em zeólita utilizando erlemeyers de 250mL com 5 g de zeólita e 100 mL de lixiviado nas concentrações de 23,3 a 115,16 mg/L. Os frascos foram dispostos em uma incubadora de agitação orbital a 20°C por 4 horas, até alcançar o equilíbrio. A quantidade de amônia adsorvida variou de 0,3 a 2 mg/g, respectivamente, sendo que, deste modo, os autores puderam verificar que a capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal aumenta com o aumento da concentração inicial de nitrogênio amoniacal no lixiviado.

Karadag et al. (2008) utilizando solução sintética de lixiviado, representada por  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , obtiveram redução da concentração de nitrogênio amoniacal superior a 80% por adsorção em zeólita clinoptilolita. Estes autores utilizaram a solução para eliminar possíveis interferentes no processo de competição. Assim, determinaram, por meio de outras soluções, como  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{MgCl}_2$ , que o potássio, o sódio e o magnésio são justamente íons que competem com o nitrogênio amoniacal pelos sítios ativos do adsorvente.

Çelik et al. (2010) realizaram uma pesquisa com a finalidade de remover nitrogênio amoniacal em um reservatório de água contaminada. Os autores utilizaram uma coluna de 100 cm de altura e 3 cm de diâmetro. Esta foi preenchida com 50 cm de altura de zeólita e obtiveram uma eficiência de remoção de 95 a 99%.

Halim et al. (2010) realizaram um estudo com coluna de leito fixo de 36 cm de altura e 6,4 cm de diâmetro para remover nitrogênio amoniacal e DQO de lixiviado de aterro sanitário. Como adsorvente utilizaram uma mistura de carvão e zeólita alcançando 86,4% e de 92,6% de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e de DQO, respectivamente. As concentrações iniciais foram de 1.640 mg/L para o nitrogênio amoniacal e de 2.257 mg/L par a DQO.

Alshameri et al (2014) utilizando a zeólita natural e a modificada para remover  $\text{NH}_4^+$  de águas residuárias, obtiveram 99% de remoção com a zeólita modificada com NaCl. A concentração inicial era de 80 mg/L e o tempo de contato foi de 40 minutos.

### c.2) Cinética de adsorção

A cinética da adsorção determina a influência do tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do interior da fase fluida para a região interfacial (difusão externa); difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna); difusão das moléculas na superfície (difusão superficial) e o processo elementar de adsorção-dessorção conforme descrito mais detalhadamente a seguir (DABROWSKI, 2001).

Dessa forma, a cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre etapas sucessivas (Figura 3.6). A dessorção ocorre no sentido inverso das quatro etapas do mecanismo de adsorção.

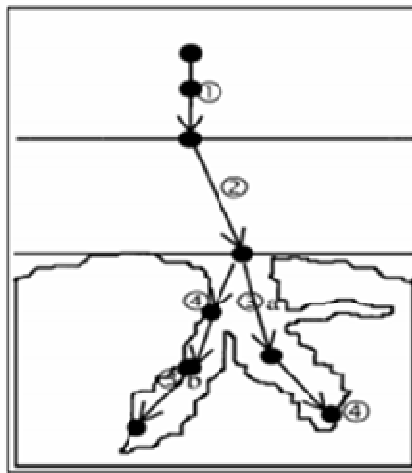


FIGURA 3.6 – ETAPAS DO MECANISMO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

De acordo com Weber e Smith (1986) e Tchobanoglous, et al.( 2003), existem quatro etapas relacionadas ao processo de adsorção:

**1.transporte no seio da solução:** envolve o movimento do adsorvato, do interior da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;

**2.transporte por difusão através da camada limite:** corresponde ao transporte por difusão do adsorvato através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);

**3. transporte entre os poros da partícula:** envolve o transporte do adsorvato a ser adsorvido através dos poros pela combinação entre difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);

**4. adsorção, ligação do adsorvato:** essa etapa ocorre em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

Os modelos cinéticos envolvem a relação da concentração do adsorvato com o tempo de agitação. A concentração do adsorvato em solução decresce com o tempo, até alcançar um valor constante; neste ponto, a quantidade do adsorvato que está sendo adsorvida pelo adsorvente encontra-se em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está desorvendo. O tempo requerido para alcançar este estágio é denominado tempo de equilíbrio e a quantidade do adsorvato retido neste tempo reflete a capacidade de adsorção no equilíbrio, em condições de operação estabelecidas. A massa de adsorvato retido por unidade de massa de matéria adsorvente ( $q_t$ ) no tempo  $t$  (mg/g), obtida em reatores em batelada é calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a Equação (1).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (1)$$

em que:

$C_0$  = concentração inicial de adsorvato (mg/L);

$C_t$  = concentração de adsorvato no tempo  $t$  (mg/L);

$V$  = volume da batelada (L);

$m$  = massa do material adsorvente (g).

Segundo Ho e Mckay (1998), os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (1898). O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença da concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudo-primeira ordem, para a adsorção em um sistema líquido/sólido baseado na capacidade do sólido (OZTURK e KAVAC, 2005). A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente expressa conforme a Equação (2).



$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_{eq} - q_t) \quad (2)$$

em que:

$q_{eq}$  = quantidade de soluto por massa de adsorvente (mg/g) no equilíbrio;

$q_t$  = quantidade de soluto por massa de adsorvente (mg/g) no tempo  $t$ ;

$k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) = constante cinética de primeira ordem.

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren, na maioria dos casos, é aplicável somente nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO e MCKAY, 1998).

Tanto O modelo de pseudo-primeira, quanto o modelo de pseudo-segunda ordem consideram que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO e MCKAY, 1998). A Equação (3) apresenta o modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que:

$k_2$  = constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem  $g$  ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Este modelo é aplicável durante todo o processo de adsorção.

### c.3) Isotermas de adsorção

Em processos de adsorção, o estudo de equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade e a capacidade de adsorção de um adsorvato por um adsorvente. Os modelos de equilíbrio de adsorção podem ser utilizados para descrever o desempenho do processo sob determinadas condições operacionais (YANG, 2005). A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (McCABE et al., 1993).

Segundo Castilla (2004), isotermas de adsorção geralmente são medidas para avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente por uma determinada molécula e constituem uma ferramenta para discriminar, entre diferentes adsorventes, qual é o mais adequado para uma aplicação em particular.

Brunauer et al. (1938), citado por Ruthven (1984) dividiram as isotermas de adsorção de vapores condensáveis em cinco classes (Figura 3.7). A isoterma mais simples é do Tipo I, que corresponde à adsorção monomolecular em materiais microporosos, caracterizada por um limite máximo de quantidade adsorvida. A isoterma do tipo II é associada a uma adsorção multimolecular do tipo BET (Brunauer – Emmet – Teller). As isotermas do Tipo I, II e IV são desejáveis, pois exibem forte capacidade de adsorção. A isoterma do Tipo III, com natureza convexa, não é desejável devido à baixa extensão da adsorção exceto a altas pressões (SEADER E HENLEY, 2006).

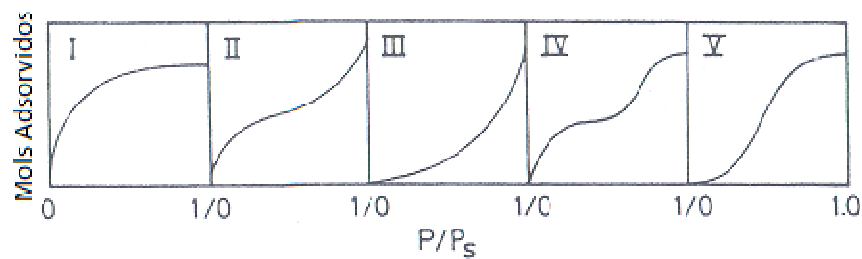


FIGURA 3.7 –CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS POR BRUNAUER  
 FONTE: RUTHVEN(1984)

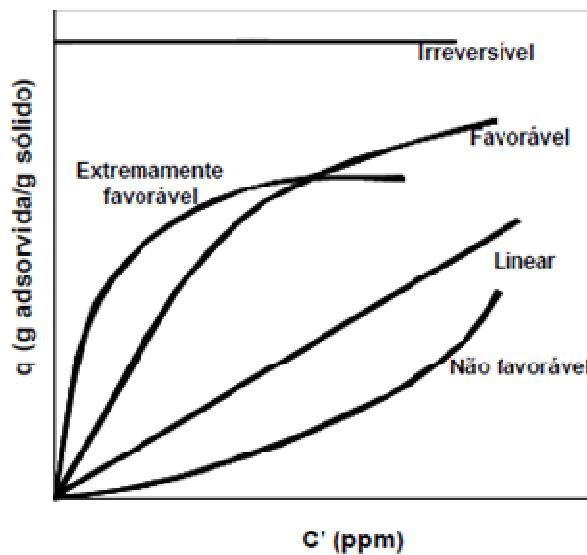


FIGURA 3.8–ISOTERMAS DE ADSORÇÃO  
 Fonte: McCABE, et al. (1993)

A Figura 3.8 apresenta mais alguns tipos de isotermas de adsorção, em que  $q$  refere-se à massa adsorvida por unidade de massa do sólido, no equilíbrio, e  $C'$  refere-se à concentração da solução, no equilíbrio. Na isoterma linear a quantidade

adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são consideradas favoráveis, pois uma quantidade relativamente grande de adsorvato pode ser adsorvida a baixas concentrações no fluido. Isotermas côncavas são consideradas não favoráveis, uma vez que quantidades relativamente baixas de soluto são adsorvidas. Estas isotermas são raras, mas auxiliam no entendimento do processo de dessorção (McCABE et al., 1993).

Dentre os modelos de isotermas de adsorção mais encontrados na literatura, destacam-se os modelos de Langmuir e de Freundlich.

### **Modelo de Isoterma de Langmuir**

O modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada é o Langmuir (Tipo I, Figura 3.7). Segundo Myers (1999) devido a sua simplicidade e larga utilização, a isoterma de Langmuir tem encontrado larga aplicabilidade em um número grande de situações. Por exemplo, em Oliveira e Franca (2009) (torta de crambé para remoção de corante); Silva et al. (2010) (alga *Sargassum sp.* para remoção de cromo e cobre); Fagundes-Klen et al. (2010) (alga marinha para remoção de cobre) e Carpiné (2011) (carvão ativado para remoção do aroma álcool feniletílico).

O modelo da isoterma de Langmuir é baseado na consideração que a adsorção é restrita à monocamada em que a adsorção está localizada, isto é, um número fixo de sítios acessíveis estão disponíveis na superfície adsorvente, sendo que todos os sítios possuem a mesma energia. Ou seja, cada sítio pode reter uma única molécula do adsorvato. Cabe salientar que todos os sítios são equivalentes energeticamente, a probabilidade de adsorção em um sítio independe de sítios vizinhos estarem ou não ocupados e que o calor da adsorção é independente da quantidade de material adsorvido. Além disso, assume-se que a superfície dos poros do adsorvente é homogênea e que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são negligenciáveis. Dessa forma, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada completa (RUTHVEN, 1984; TCHOBANOGLOUS et al., 2003; SEADER e HENLEY, 2006).

A isoterma de Langmuir, aplicada à adsorção de líquidos, tem forma geral apresentada na Equação (4).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

em que:

$C_e$  (mg/L) = concentração do soluto presente na solução em equilíbrio;

$q_{eq}$  (mg/g) = quantidade adsorvida no equilíbrio, por unidade de massa de adsorvente.

Os parâmetros  $K_L$  (L/mg) e  $q_{max}$  (m/g) dependem do material adsorvente e podem ser utilizados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro  $q_{max}$  (limite de saturação) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  (constante de Langmuir) com as forças de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do fator de separação  $R_L$ , que é uma constante adimensional definida conforme Equação (5) (MAGDY e DIFULLAB, 1998).

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (5)$$

em que:

$C_0$ = concentração inicial do soluto;

$K_L$ = constante relacionada à energia de adsorção (constante de Langmuir).

Os valores de  $R_L$  indicam a natureza da isoterma. Se  $R_L > 1$  indica que a adsorção é desfavorável; se  $R_L = 1$  sugere que a adsorção é linear; se  $0 < R_L < 1$  a adsorção provavelmente é favorável e se  $R_L \approx 0$  sugere que a adsorção é irreversível (MAGDY e DIFULLAB, 1998).

### **Modelo de Isotherma de Freundlich**

A isoterma de Freundlich, uma expressão empírica, foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. É possível observar na equação da isoterma (Equação 6), que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende a infinito quando a concentração da solução aumenta (SUZUKI, 1990). É, frequentemente, o mais utilizado para descrever as características de adsorção de tratamento de efluentes (RUTHVEN, 1984; TCHONOBANGLIOUS, et al., 2003; SEADER e HENLEY, 2006).

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

Em que:

$K_F$ = representa o coeficiente de distribuição de Freundlich  $((mg/g)(L/mg)^{1/n})$

$n$ = Indica a intensidade da adsorção.

De acordo com PANUCCIO et al., (2009), valores de  $n$  menores que uma unidade sugere que o aumento da adsorção pode modificar o adsorvente e que a

adsorção química predomina em vez da adsorção física. Quando o valor de  $n$  é maior que uma unidade, sugere que ocorre a adsorção física, caso contrário há a indicação de adsorção química (CHAND et al., 2014).

#### Método Sum of Squares (SS)

Para determinar a isoterma que melhor se ajusta, Oliveira e Franca (2009) utilizaram o método estatístico de *Sum of Squares* (Soma dos Quadrados) (Equação 7). Este método fornece um forte critério de ajuste de cada modelo à descrição dos dados. Quanto menor o valor de SS, melhor é o ajuste.

$$SS = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (q_{teórico} - q_{experimental})^2} \quad (7)$$

em que:

SS = Soma dos quadrados

$n$  = número de medidas utilizadas no cálculo

$q_{teórico}$  =  $q$  do ajuste

$q_{experimental}$  =  $q$  obtido experimentalmente

#### c.4) Termodinâmica de adsorção

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção, como a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), a variação da entalpia ( $\Delta H^0$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S^0$ ), é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato (HO et al., 2003). A variação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção é relacionada com a constante de equilíbrio  $K_a$  pela Equação (8):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_a \quad (8)$$

em que:

$T$  = temperatura (em Kelvin, K),

$R$  = constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e

$K_a$  = constante de equilíbrio termodinâmico.

A Equação 9 fornece a relação entre  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$ .

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (9)$$

A Equação de Van'tHoff (Equação 10) utilizada para o cálculo de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  é obtida por meio da combinação das Equações (8) e (9).

$$\ln(K_a) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são obtidos por meio do coeficiente angular e coeficiente linear da relação entre  $\ln K_a$  versus  $1/T$ .

Assim sendo, valores positivos de  $\Delta S$  indicam a irreversibilidade e estabilidade do processo de adsorção, refletem a afinidade entre adsorvente e adsorbato, além de sugerir um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. Valores negativos de  $\Delta G$  confirmam a viabilidade e espontaneidade do processo de sorção. Valores positivos de  $\Delta H$  indicam uma natureza endotérmica do processo de sorção, ou seja, a adsorção aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que valores negativos confirmam natureza exotérmica. Valores positivos de entalpia ( $\Delta H$ ) sugerem que a entropia seja responsável por valores negativos de  $\Delta G$  (KARADAG, 2007; ISLAM e PATEL, 2010; TU et al., 2012; CHEN e LU, 2013; LIU et al., 2013; ALSHAMERI et al., 2014; YANG et al., 2014).

#### c.5) Adsorção em leito fixo

No processo de adsorção em coluna de leito fixo, o adsorbato a ser tratado passa através de um leito empacotado a uma taxa de fluxo constante. Parâmetros como a velocidade de escoamento do líquido pela coluna, zona de transferência de massa, capacidade de adsorção e o tempo de residência são avaliados a fim de determinar as melhores condições operacionais de modo a garantir a máxima eficiência do processo de separação (TREYBAL, 1980; GEANKOPLIS, 1998). Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção em leito fixo é determinar quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de concentrações da solução.

A dinâmica de equilíbrio em colunas de adsorção é determinada pela distribuição do soluto entre o fluido e a superfície sólida. Esse equilíbrio geralmente é expresso em termos de concentração ou através do “carregamento” do adsorvente, que nada mais é do que o preenchimento dos sítios ativos com o adsorbato, expresso em termos mássicos, molares ou volume de adsorbato por unidade de superfície de área de adsorvente (SEADER e HENLEY, 2006)

No início uma zona saturada se forma próximo à entrada da coluna, formando uma zona com aumento de concentração, denominada zona de transferência de massa (ZTM), a qual começa a ser formada, a partir do instante em que a alimentação é estabelecida e toma forma definitiva a partir do instante em que o adsorvente da entrada do leito alcança o equilíbrio com o fluido que entra. As concentrações na fase sólida variam de acordo com o tempo e com a posição no leito (SUZUKI, 1990; GEAKOPLIS, 1998). A ZTM caminha ao longo do leito até que toda a coluna fique saturada.

Inicialmente o fenômeno de transferência de massa é predominante na entrada do leito, em que o fluido entra em contato com o adsorvente (Figura 3.9). Enquanto o fluido passa através do leito, a concentração do soluto no fluido cai rapidamente com a distância do leito até zero, muito antes do final do leito. Pouco tempo depois, o adsorvente próximo à entrada da coluna se encontra saturado, e a transferência de massa passa a ocorrer em um ponto pouco além da entrada. A concentração na saída permanece próxima de zero até que a ZTM alcance a saída do leito (TREYBAL, 1980; GEANKOPLIS, 1993; McCABE et al., 1993).

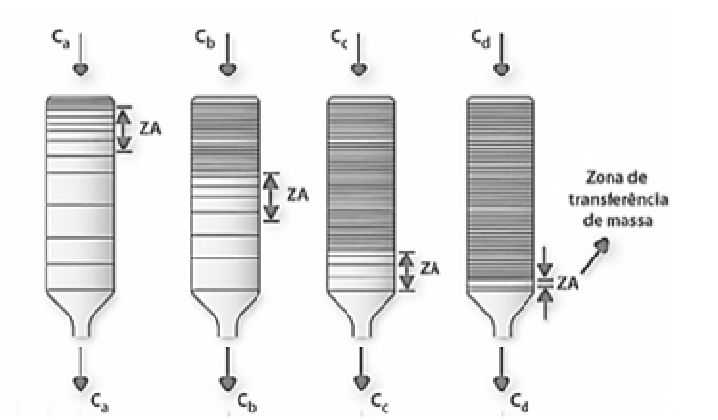


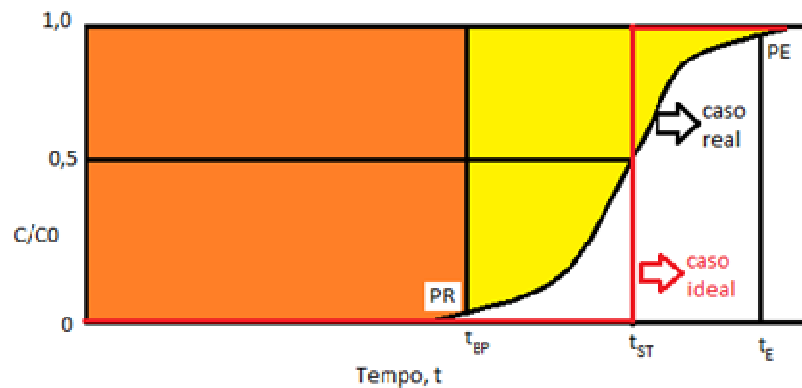
FIGURA 3.9. ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM COLUNA DE LEITO FIXO

FONTE: Carpiné (2011)

A curva de ruptura na condição ideal ( $t = t_{ST}$ ), na ausência de resistência a transferência de massa pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, ou seja, há um salto instantâneo da concentração do efluente zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada como apresentado na Figura 310 (HINES e MADDOX, 1985; McCABE et al., 1993).

O acompanhamento das ZTM é realizado através do monitoramento da concentração do adsorvato na saída da coluna de adsorção. A curva de ruptura ou de efluência representa o movimento progressivo da ZTM no leito, ou seja, o

desempenho da coluna de leito fixo (Figura 3.10). O tempo e a forma da curva de ruptura são parâmetros importantes para a determinação da operação e resposta dinâmica da coluna de adsorção (AKSU e GÖNEN, 2004).



Nota: C = concentração;  $C_0$  = concentração inicial; PR = ponto de ruptura; PE = Ponto de exaustão

FIGURA 3.10. CURVA DE RUPTURA

Fonte: Adaptado de Tchobanoglous et al (2003)

As curvas de ruptura são representadas por gráficos de tempo *versus*  $C_t/C_0$ , em que  $C_t/C_0$  se refere à razão entre a concentração do soluto na saída da coluna em um dado tempo  $t$  e a concentração inicial do soluto na alimentação do sistema.

A concentração do ponto de ruptura (PR) é considerada como de 1% a 5% da concentração inicial, ou seja, instante em que o soluto é detectado na saída da coluna. Após um intervalo de tempo em que se aumenta a relação  $C/C_0$  até o ponto de exaustão (PE), caracteriza-se o tempo de exaustão no qual a concentração é tomada como a 95% da concentração inicial do fluido e/ou quando o leito está saturado e deve passar pela regeneração (GEANKOPLIS, 2003).

### **Modelos de adsorção em 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 (DIAS, 2013).

A seguir são apresentados dois modelos (de Thomas e BDST), que são baseados no modelo de Bohart e Adams, o qual se baseia na teoria de reação de superfície e assume que o equilíbrio não é instantâneo (BARAL et al., 2009).



### Modelo de Thomas

O modelo de Thomas (1944) é um dos modelos mais gerais e tem sido amplamente utilizado para representar o desempenho das colunas de adsorção. O modelo assume algumas considerações, entre elas: (1) a difusão intrapartícula e a resistência externa à transferência de massa são desprezíveis; (2) a adsorção é descrita pelo princípio da reação de pseudo-segunda ordem; (3) propriedades físicas constantes do adsorvato e do adsorvente e; (4) as condições isobáricas e isotérmicas no processo são desprezíveis.

O modelo tem solução analítica e está representado pela Equação (11) (MALKOK e NIHOGLU, 2006; JUANG et al., 2006; HAN et al., 2007).

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}}{Q}(q_{TH}W - C_0V_{out})\right]} \quad (11)$$

em que:

$C_0$ = concentração do adsorvato na solução de entrada (mg/L);

$C$ = concentração do adsorvato na saída da coluna (mg/L);

$Q$ = vazão volumétrica (mL/min);

$W$ = massa do adsorvente (g);

$V_{out}$ = volume do efluente (mL);

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

$q_{TH}$ = capacidade máxima de sorção do adsorvente (mg/g).

### Modelo de *Bed Depth Service Time* (BDST)

O modelo BDST é simples e prediz a relação entre a altura do leito  $Z$  (cm) e o tempo de operação,  $t$  (min). Fornece a relação linear entre o tempo necessário para alcançar a concentração desejada e a altura do leito (BANAT et al., 2007). Considera que a taxa de adsorção é controlada pela reação de superfície entre o adsorvato e a capacidade não utilizada do adsorvente. Este modelo 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). Assim, 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 (12) (AYOOB et al., 2007; BANAT et al., 2007; BARAL et al., 2009).

$$t = \frac{N_0}{C_0 u} Z - \frac{1}{k C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (12)$$

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)

Baseado na revisão de literatura apresentada, o presente trabalho verificou a possibilidade de associação de processos de adsorção, como parte de um pré ou pós-tratamento, de processo biológico, para garantir redução da concentração do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado gerado no Aterro Sanitário de Curitiba.

#### 4. ÁREA DE ESTUDO

Para o desenvolvimento deste projeto a área de estudo foi o Aterro Sanitário de Curitiba, Paraná (25°37'29"S; 49°20'01,66"O), cujas atividades foram encerradas em 31 de outubro de 2010, após 21 anos de operação. Após esse período, os resíduos sólidos gerados pelos municípios, que a dispunham resíduos no aterro passaram a ser dispostos em um aterro particular no município de Fazenda Rio Grande, Região Metropolitana de Curitiba (RMC).

Após o esgotamento da vida útil do aterro controlado Lamenha Pequena, o Aterro Sanitário de Curitiba, localizado no bairro Caximba na região sul do município, iniciou sua operação em 20 de novembro de 1989 para receber os resíduos de Curitiba, Almirante Tamandaré e de São José dos Pinhais. Durante sua operação, outros 16 municípios da Região Metropolitana de Curitiba passaram a dispor seus resíduos na Caximba (CURITIBA, 2011).

A operação do Aterro Sanitário de Curitiba ocorreu em três fases operacionais distintas (Fase I, Fase II e Fase III), conforme apresentado no Quadro 4.1, em uma área total de 410.000 m<sup>2</sup>.

QUADRO 4.1 – PERÍODOS DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NAS FASES DO ATERRO DE CURITIBA

PERÍODO	FASE	VOLUME ATERRADO (TONELADAS)
Novembro/1989 a Outubro/2002	Fase I	6.346.486,10
Novembro/2002 a Abril/2004	Fase II	1.029.704,40
Maio/2004 a Junho/2005	Fase III	757.819,86
Julho/2005 a Novembro/2005	Fase I	283.605,96
Dezembro/2005 a Março/2006	Fase III	235.379,09
Abril/2006	Fase II	52.809,78
Maio/2006 a Janeiro/2010	Fase III	2.860.378,22
Fevereiro/2010 a Outubro/2010	Fase I	443.076,91
TOTAL		12.009.260,32

FONTE: Curitiba (2011)

**Fase I** - O projeto original do aterro sanitário, com 2.920.000 m<sup>3</sup> de volume disponível, foi calculado prevendo 11 anos e 5 meses de vida útil. Alguns programas Municipais como o Lixo que não é lixo e o Câmbio Verde, desenvolvidos no Município de Curitiba possibilitaram um ganho de vida útil no aterro sanitário, que operou de novembro de 1989 a outubro de 2002, com a disposição de resíduos na chamada Fase I. Posteriormente houve duas sobreposições ao maciço da Fase I, que ocorreram nos períodos de julho a novembro de 2005 e de fevereiro a outubro de 2010.

**Fase II** - No ano de 2002, executou-se uma ampliação do aterro em caráter emergencial. Esta Fase começou a receber resíduos em novembro de 2002 e operou

até o mês de abril de 2004 (CURITIBA, 2011). Em abril de 2006 houve uma sobreposição na Fase II.

**Fase III** - As obras de ampliação para a Fase III foram iniciadas em dezembro de 2003, após a desapropriação de terrenos vizinhos. Esta Fase iniciou sua operação em maio de 2004 até junho de 2005. (CURITIBA, 2011). Posteriormente houve duas sobreposições ao maciço da Fase III, que ocorreram nos períodos de dezembro de 2005 a março de 2006 e de maio de 2006 a janeiro de 2010.

Durante a vida útil do Aterro Sanitário de Curitiba foram dispostas aproximadamente 12 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos. A Figura 4.1 apresenta as quantidades de resíduos sólidos dispostos no aterro desde o início das operações em novembro de 1989 até o encerramento em outubro de 2010.

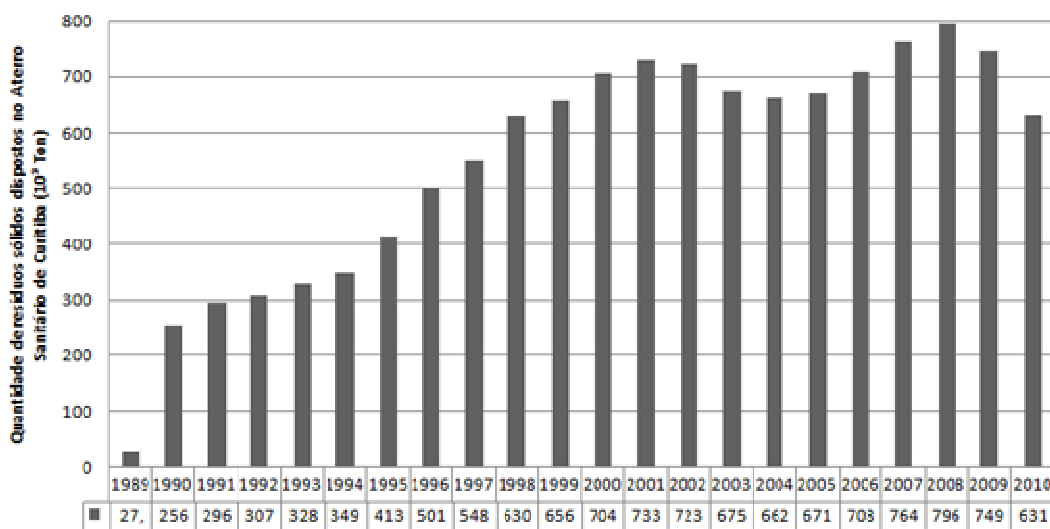


FIGURA 4.1 – QUANTIDADE DE RESÍDUOS DISPOSTOS NO ATERRO DE CURITIBA

FONTE: Curitiba (2011)

O lixiviado gerado nas três fases do Aterro Sanitário de Curitiba é conduzido a estação de tratamento de lixiviado localizado no próprio aterro (Figura 4.2 e 4.3). Os pontos de coleta de lixiviado Ponto 1 (P1 (25°,37',18"S; 49°,20',18"O)) e Ponto 2 (P2 (25°,37',30"S; 49°,20',10"O)) são ilustrados nas Figuras 4.2 e 4.3.

O lixiviado de P1 é o lixiviado que está entrando no sistema de tratamento, representando assim, o lixiviado coletado visando o pré-tratamento para adequação ao tratamento biológico. Já o lixiviado de P2 é o lixiviado que já passou por três etapas do tratamento, desta forma, representa o lixiviado coletado visando o pós-tratamento, tendo em vista a sua adequação ao lançamento em corpo hídrico receptor, neste caso, o rio Iguaçu.

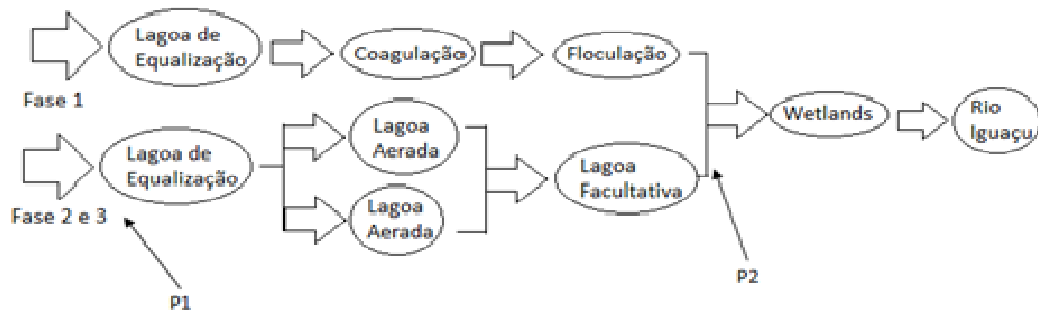


FIGURA 4.2 - DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DO ATERRO SANITÁRIO DE CURITIBA ATÉ OUTURO DE 2013  
 FONTE: Concepção a partir de informações da CAVO, contato pessoal (2014)



FIGURA 4.3 – LOCALIZAÇÃO DO SISTEMA DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO ATÉ OUTUBRO DE 2013  
 FONTE: adaptado de GOOGLE EARTH-MapLink/Tele Atlas (2012)

Cabe salientar que devido à presença de elevada concentração de algas cianofíceas, em outubro de 2013, o sistema de tratamento do lixiviado foi modificado. Consequentemente, o ponto de coleta P2 (25°37',24"S; 49°20',14"O) foi necessário ser alterado, para possibilitar menor interferência possível nos resultados, conforme apresentado nas Figuras 4.4 e 4.5. A Figura 4.5 mostra também o local de instalação das colunas em escala piloto (cor azul).

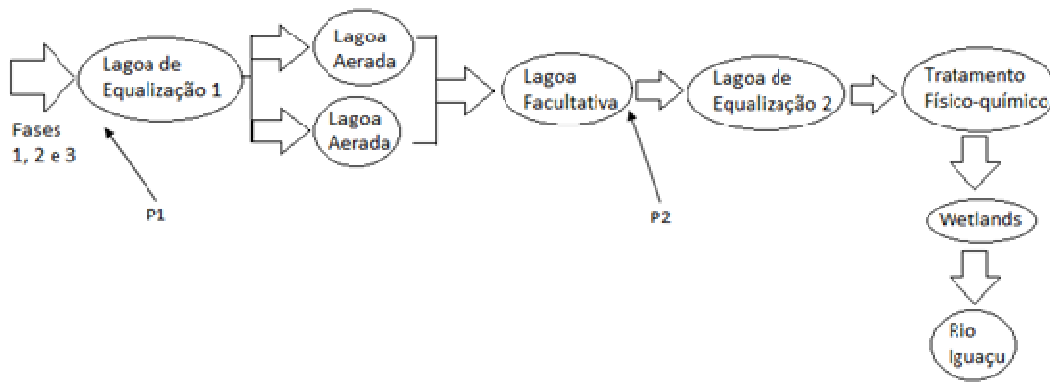


FIGURA 4.4 - DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DO ATERRO SANITÁRIO DE CURITIBA A PARTIR DE OUTURO DE 2013  
 FONTE: Concepção a partir de informações da CAVO, contato pessoal (2014)

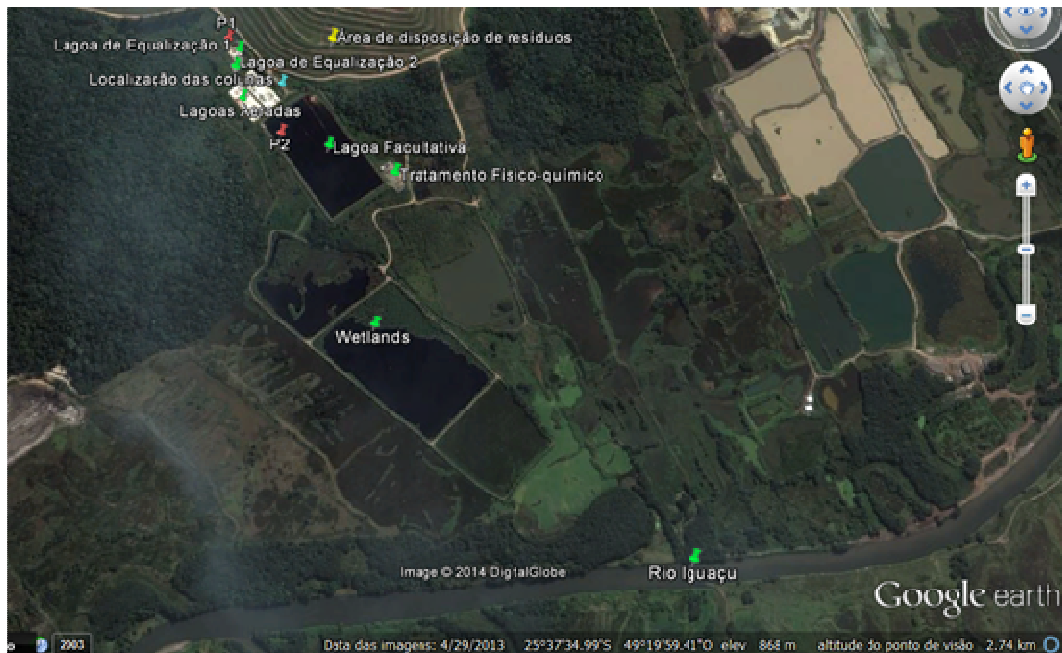


FIGURA 4.5 –LOCALIZAÇÃO DO SISTEMA DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO A PARTIR DE OUTUBRO DE 2013  
 FONTE: adaptado de GOOGLE EARTH-MapLink/Tele Atlas (2014)

A vazão média de lixiviado varia conforme a época do ano. Como exemplo, é possível dizer que a vazão média do mês de Julho de 2014 foi de 7,65 m<sup>3</sup>/h (CAVO, contato pessoal, 2014).

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS DE P1 E DE P2, DOS EXPERIMENTOS EM BATELADA E DAS COLUNAS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

As análises para a caracterização dos lixiviados de P1 e de P2 do aterro sanitário, assim como do lixiviado resultante dos experimentos em batelada e das colunas de adsorção em leito fixo foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsari Netto (LABEAM), do Departamento de Hidráulica e Saneamento, da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

#### 5.1.1. Parâmetros de controle do lixiviado antes e após o processo de adsorção

As análises foram realizadas de acordo com métodos apresentados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998), com exceção das análises de carbono orgânico dissolvido que foi analisado de acordo com metodologia especificada pelo fabricante do equipamento (SHIMADZU, 2003). No Quadro 5.1 é apresentada a relação dos parâmetros físico-químicos de controle do processo de adsorção.

QUADRO 5.1 –RELAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS-QUÍMICOS MONITORADOS

PARÂMETROS	APARELHO	MÉTODO DE ANÁLISE
Carbono orgânico dissolvido (mg/L)	Equipamento analisador de carbono orgânico Shimadzu, modelo TOC-Vcph	Método de combustão à alta temperatura
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Espectrofotômetro de luz visível Shimadzu, modelo UV 1601PC	Método do Fenato/Azul de Indofenol
Nitrato (mg/L)	Espectrofotômetro de luz visível Shimadzu, modelo UV 1601PC	Redução em coluna de cádmio
Nitrito (mg/L)	Espectrofotômetro de luz visível Shimadzu, modelo UV 1601PC	Método da sulfanilamida / N-1-Naftil
pH	pHmetro (marca Qualxtron, modelo QX 1500 Plus)	Imediato
Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	Digestão em aparelho de refluxo fechado	Método colorimétrico

Obs: a determinação da DQO dissolvida era feita pelo mesmo método de determinação da DQO total, porém para a determinação da DQO dissolvida filtrava-se a amostra com membrana de acetato de celulose antes de proceder a análise.

#### a) Caracterização dos lixiviados de P1 e de P2

No Quadro 5.2 são apresentados os resultados de caracterização do lixiviado do Aterro Sanitário de Curitiba em quatro períodos diferentes (2004, 2010, 2012 e 2013).

QUADRO 5.2 – CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DE P1 DO ATERRO SANITÁRIO DE CURITIBA

PARÂMETROS	UNIDADES	MORAIS (2005)	ROCHA (2011)	LAB. DE RESÍDUOS SÓLIDOS (UFMG)	DIAS (2013)
		28/04/2004	09/2010	14/03/2012	-
DATAS DE COLETA					
DQO Total	mg/L	5100 ± 265	9369 ± 1.159	2782,6	4170,2
DQO Dissolvida	mg/L	-	-	2219,5	3895,6
pH	-	8,3 ± 0,2	8,3 ± 0,2	8,3	8,8
N-NH <sub>3</sub>	mg/L	734 ± 16	1800 ± 175	1424,0	2559,8
Fósforo Total	mg/L	6,6 ± 0,1	3,2 ± 0,3	15,7	27,5
Nitrito	mg/L	-	-	-	-
Nitrato	mg/L	-	-	-	-
Alcalinidade	mg/L	5960 ± 125	860 ± 219	7417,0	-
Cloretos	mg/L	2590 ± 40	-	3077,0	-
ST	mg/L	1212 ± 107	-	5770,0	-
STF	mg/L	-	-	4262,0	-
STV	mg/L	-	-	1508,0	-
SST	mg/L	-	431 ± 72	49,3	-
SSF	mg/L	-	79 ± 12	22,0	-
SSV	mg/L	-	352 ± 29	27,3	-
Chumbo	mg/L	0,3 ± 0,01	-	< 0,2	-
Cádmio	mg/L	-	-	<0,02	-
Cromo	mg/L	0,5 ± 0,02	-	0,6	-
Ferro	mg/L	13,1 ± 0,1	-	13,8	-
Zinco	mg/L	1,1 ± 0,02	-	0,9	-
Lipídeos	mg/L	-	-	374,6	-
Carboidratos	mg/L	-	-	196,1	-
Turbidez	NTU	-	-	52,3	-
COT	mg/L	1058 ± 14,2	2300 ± 380	942,0	1010
Condutividade	mS/cm	-	-	16,4	-

No Quadro 5.3 são apresentados uma média dos resultados de caracterização dos lixiviados de P1 e de P2 utilizados durante esta pesquisa.

QUADRO 5.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS DE P1 E DE P2 DO ATERRO SANITÁRIO DE CURITIBA

Parâmetro	Lixiviado P1	Desvio padrão (P1)	Lixiviado P2	Desvio padrão (P2)
DQO (mg/L)	2928,6	± 1782,8	2095,2	± 784,4
DQO dissolvida (mg/L)	3195,4	± 1944,2	1974,9	± 784,7
COT dissolvido (mg/L)	507,0	-	271,3	-
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	2220,1	± 701,9	698,0	± 180,9
Nitrogênio Total (mg/L)	2542,6	± 802,9	1735,3	± 23,7
Nitrato (mg/L)	28,4	± 35,6	334,9	± 261,7
Nitrito (mg/L)	7,6	± 13,7	216,0	± 128,9
Fósforo total (mg/L)	42,2	± 50,6	27,3	± 26,8
Cloreto (mg/L)	2553,0	± 1132,0	1929,1	± 1208,0
Cor verdadeira (Hz)	2337,2	± 3048,4	1616,4	± 1968,6
Cor aparente (Hz)	2597,1	± 3339,6	1780,9	± 2138,9
pH	8,3	± 0,3	8,3	± 0,3

Fonte: BRAGA et al. (2012)



Como o aterro sanitário de Curitiba passou por diversas modificações em sua concepção original de disposição de resíduos sólidos, é possível afirmar que as características do lixiviado deste aterro não se comportem de forma esperada. Nessas modificações podem ser incluídas, a disposição de resíduos em áreas mais recentemente encerradas (Fases II (2004) e III (2005)), bem como aquela encerrada em 2002 (Fase I), com a finalidade de nivelar as três áreas para o seu encerramento.

## 5.2. ADSORVENTES

Como materiais adsorventes nesta pesquisa foram utilizadas a vermiculita expandida e a zeólita, da espécie clinoptilolita (Zn-410), obtidos comercialmente.

### 5.2.1. Caracterização dos adsorventes

A caracterização dos adsorventes é uma etapa importante, pois fornece informações necessárias para esclarecer os mecanismos que podem interferir no processo de adsorção do nitrogênio amoniacal. Assim, a caracterização dos adsorventes selecionados engloba uma série de análises físicas e químicas, tais como: determinação da granulometria, diâmetro médio geométrico, área superficial específica, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), fluorescência de raio  $\gamma$  (FRX), densidade relativa e densidade aparente.

#### a) Análise granulométrica

A análise granulométrica da vermiculita foi realizada no Laboratório Didático de Engenharia Química (LABENGE), da UFPR. O equipamento utilizado foi peneira agitada mecanicamente, marca Viatest GmbH, Stainless Steel Test Sieve (Figura 5.1).

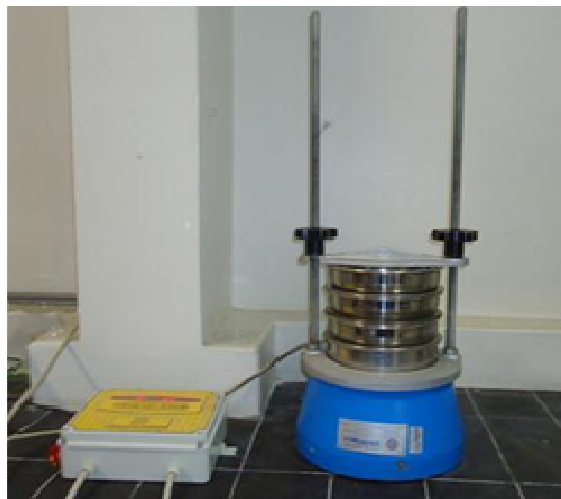


FIGURA 5.1–PENEIRA UTILIZADA NA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA VERMICULITA EXPANDIDA

A análise da granulometria consistiu em passar a vermiculita expandida por três peneiras de aberturas diferentes (3,35 mm; 1,70mm e 850  $\mu\text{m}$ ), por um período de 15 minutos.

Em relação à zeólita não foi necessário determinar a granulometria, pois os dados foram informados pelo fornecedor (ANEXO I).

b) Determinação do diâmetro médio geométrico

Com a análise da granulometria realizada foi possível determinar o diâmetro médio geométrico de cada classe da vermiculita, segundo a Equação (13).

$$\text{diâmetro médio geométrico} = \sqrt{dms - dmi} \quad (13)$$

em que:

$dms$ = diâmetro médio geométrico da malha superior

$dmi$ = diâmetro médio geométrico da malha inferior.

c) Processo de lavagem dos adsorventes

O processo de lavagem dos adsorventes (vermiculita e zeólita) teve a finalidade da retirada de partículas finas e de possíveis impurezas. Este processo foi realizado com água destilada e deionizada. Após a lavagem foi realizada a secagem em estufa a 100°C por três dias, quando o peso foi estabilizado.

d) Área superficial específica (BET), o volume total dos poros e o diâmetro médio dos poros (BJH):

O método mais comumente adotado para determinar a área superficial emprega a molécula de  $N_2$ , que é adsorvida à superfície externa da partícula (adsorvente) em baixa temperatura ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , ou 77K (ponto de ebulição do nitrogênio líquido)), obtendo-se como resultado a área de superfície específica por meio de uma isoterma de adsorção, conforme a teoria de Brunauer - Emmett -Teller (BET). Dessa forma, o método BET (BRUNAUER *et al.*, 1938) foi utilizado para determinar a área superficial específica da vermiculita expandida e da zeólita. Este ensaio foi realizado no LACTEC (Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento).

A determinação do volume dos poros e do diâmetro médio dos poros é muito importante, pois permite compreender as características da difusão intrapartícula do soluto, além de permitir o entendimento em relação às aberturas e dimensões dos poros. Para essa determinação foi utilizado o método BJH (BARRET, JOYNER E HALENDA) também realizada no LACTEC.

O equipamento utilizado é da marca QUANTACHROME, modelo NOVA 1200, sendo estas interpretadas utilizando o *software Auto sorb for Windows - Version 1.24*.

e) Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (FRX)

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica multielementar, bastante versátil e de caráter não destrutivo, que possibilita a determinação da composição química de amostras sólidas diversas. Esta técnica baseia-se na separação e detecção de raios x característicos emitidos por cada elemento constituinte da amostra quando irradiados com um feixe de raios x primário, produzido pelo equipamento. A intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra, permitindo, dessa forma, a sua quantificação (SANCHES *et al.*, 2009).

Para a determinação do FRX, pulverizou-se uma quantidade de adsorvente em um recipiente revestido por Carbetto de Tungstênio. Com a amostra pulverizada, pesou-se 7 gramas da amostra e 1,4 gramas de cera orgânica para pastilha. Em seguida a amostra e a cera pesadas foram prensadas em forma de pastilhas e realizadas as suas leituras em equipamento Philips/Panalytical, modelo PW 2400, operando com fonte de raios x (tubo) de Rh de 3 kW. Essa análise foi realizado no LAMIR.

f) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS):

Os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos adsorventes possuem como finalidade auxiliar na compreensão dos resultados dos experimentos de adsorção com imagens e composição químicas dos mesmos. Estes ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, utilizando um microscópio eletrônico da marca Jeol, modelo JSM - 636 OLV acoplado a um detector de energia dispersiva de raio X.

O procedimento para as análises consistiu em fixar amostras em suporte de alumínio com fita de cobre. Em seguida, para a realização da MEV, as amostras foram colocadas em um metalizador da marca Balzer Union FL 9496 (SCD 030), à pressão de 0,1 mB.

A análise química (EDS) dos adsorventes antes e após o processo de adsorção em batelada e em coluna em escala de bancada e após o processo de lavagem foi determinada utilizando o *software Noran System Six®*, que possibilita detectar os átomos presentes nas amostras analisadas, de acordo com a porcentagem atômica de cada um. Neste método os raios-X são distribuídos no espectro em função da sua energia. A partir das informações contidas no espectro de raios-X é possível obter dados qualitativos e quantitativos sobre a composição da amostra em escala microscópica.

g) Densidade dos adsorventes

A densidade ( $\delta$ ) das partículas é a razão entre a massa da parte sólida e a massa de igual volume de água (20°C). Sua determinação é realizada pelo método do picnômetro (Figura 5.2), que se resume na aplicação da Equação 14 (CAPUTO, 1988). Para a determinação da densidade da vermiculita expandida e da zeólita, o método do picnômetro foi adaptado, tendo sido utilizado um balão volumétrico de 100 mL.

$$\delta = \frac{P_S \delta_{aT}}{P_S + P_2 - P_1} \quad (14)$$

Em que:

$P_1$  = massa do picnômetro, adsorvente e água (g)

$P_2$  = massa do picnômetro com água pura (g)

$P_S$  = massa do adsorvente seco (g)

$\delta_{aT}$  = densidade da água a temperatura T°C do ensaio

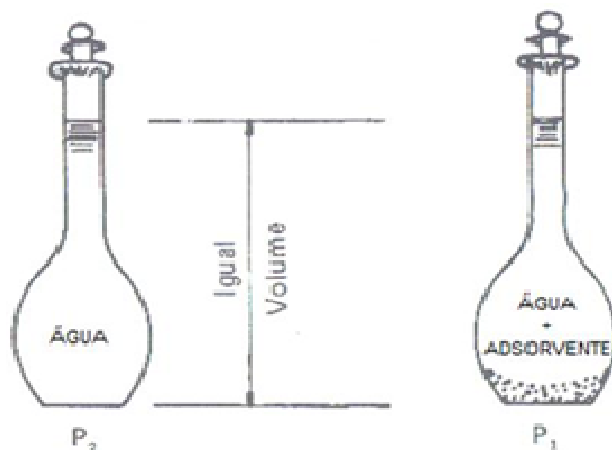


FIGURA 5.2–REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO DO PICNÔMETRO  
 FONTE: CAPUTO (1988)

Para a determinação das massas necessárias para o cálculo das densidades relativas foi utilizada uma balança analítica (marca Del Mark; modelo M254ai). Para retirar o ar dos poros dos adsorventes, estes foram pesados e dispostos em um Becker com água destilada e deionizada. Este foi fervido por 5 minutos e o resultado foi disposto em um balão volumétrico de 100 mL. Foi aferida com água destilada e deionizada e pesada novamente ( $P_1$ ). Posteriormente foi calculada a densidade relativa dos adsorventes pela equação 17. O ensaio foi repetido dez vezes e, então, calculada a média aritmética dos valores obtidos para vermiculita expandida e para a zeólita.

#### h) Densidade aparente (ou de empacotamento) dos adsorventes

A densidade aparente dos adsorventes foi determinada pela adição de uma quantidade do sólido a uma proveta e posterior leitura do volume ocupado (CURBELO, 2002). O ensaio foi repetido dez vezes, calculando-se a média aritmética dos valores obtidos.

### 5.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1. Testes de adsorção em batelada

Os experimentos de adsorção em batelada foram realizados no Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS) do Departamento de Engenharia Química da UFPR.

#### a) Determinação da cinética de adsorção

Para a determinação da cinética de adsorção foram realizados experimentos com o lixiviado bruto (P1) e tratado (P2), além do efluente sintético (cloreto de amônio), nas concentrações de 1600 e 800 mg/L, a 20°C. Os ensaios com efluente sintético tiveram a finalidade de determinar uma possível interferência (competição por sítios ativos) de outros componentes no processo de adsorção.

O procedimento experimental consistiu na transferência de um volume de 100 mL do lixiviado e do efluente sintético, simulando a concentração de N-NH<sub>3</sub> do lixiviado, para frascos Erlenmeyer contendo, aproximadamente, 3,33 g de cada um dos adsorventes estudados (vermiculita e zeólita). Os frascos foram vedados com três camadas de Parafilm® e, em seguida, colocados em incubadora com agitação orbital, marca Tecnal, modelo TE-421, a 298 K sob agitação de 50 rpm.

Nos tempos de 15 min, 30 min, 1 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h e 48 h, os Erlenmeyers foram retirados do equipamento e alíquotas de 50 mL foram filtradas em papel filtro qualitativo (espessura de 0,205 mm, gramatura de 80 g/m<sup>2</sup> e diâmetro médio de 12,5 cm).

A massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente em cada tempo ( $q_t$ ) foi determinada por balanço de massa, por meio da Equação 1 apresentada anteriormente. As alíquotas retiradas nos tempos indicados foram analisadas para a determinação da concentração de nitrogênio amoniacal de acordo com metodologia especificada anteriormente (item 5.1.1).

A eficiência da remoção do nitrogênio amoniacal pelo processo de adsorção foi calculada utilizando a Equação 15.

$$Eficiência (\%) = \frac{C_{lix.bruto} - C_{lix.efluente}}{C_{lix.bruto}} \times 100 \quad (15)$$

em que:

$C_{lix.bruto}$ : concentração do lixiviado bruto (mg/L)

$C_{lix.adsorv}$ : concentração do lixiviado efluente (mg/L)

O tutorial para a realização da modelagem cinética está apresentado no Apêndice I. Para determinar a ordem da reação da adsorção de nitrogênio amoniacal foi realizada a modelagem cinética dos dados experimentais. Esta modelagem foi realizada por regressão não linear empregando-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren, conforme as Equações 2 e 3, apresentadas anteriormente.

## b) Determinação das isotermas

Os experimentos para a obtenção das isotermas de adsorção do nitrogênio amoniacal foram realizados em triplicata, a 288K, 296K e 303 K. Alíquotas de 100 mL de lixiviado P1 diluídas (1700 mg/L, 1200 mg/L, 760 mg/L, 340 mg/L e 130 mg/L) e P2 diluídas (700 mg/L, 550 mg/L, 450 mg/L, 350 mg/L e 200 mg/L) foram adicionados a frascos Erlenmeyer contendo 3,33 g de cada um dos adsorventes estudados previamente pesados e, então, submetidas à agitação constante a 50 rpm, em incubadora com agitação orbital, marca Tecnal, modelo TE-421, no tempo de equilíbrio determinado pela cinética de adsorção. A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ), em mg/g, foi determinada por balanço de massa conforme Equação 16.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (16)$$

em que:

$C_{eq}$  : concentração final do adsorvato em solução no equilíbrio (mg/L)

$C_0$  : concentração inicial do adsorvato em solução (mg/L)

$V$  : volume de solução utilizada (L)

$m$  : massa de adsorvente utilizada (mg)

Os dados experimentais das isotermas foram modelados por meio de regressão não linear empregando-se os modelos de Langmuir e Freundlich (Equações 4 e 6, respectivamente), apresentados anteriormente. O tutorial para a realização da modelagem das isotermas está apresentado no Apêndice II.

O valor obtido para K, a partir dos procedimentos apresentados anteriormente, representa o valor de  $K_L$  da isoterma de Langmuir (equação 7). Os valores obtidos para K e n, a partir dos procedimentos apresentados anteriormente, representam os valores de  $K_F$  e n da isoterma de Freundlich (Equação 6).

Após a determinação dos dados de equilíbrio foi aplicado o parâmetro estatístico SS (*Sum of Squares*), para determinar a isoterma que melhor se ajusta, calculado pela Equação 7. Este parâmetro fornece uma forte indicação da adequação de cada modelo à descrição dos dados. Quanto menor o valor de SS, melhor será o ajuste. O tutorial para a realização da modelagem dos modelos de isotermas está apresentado no Apêndice III.

### c) Termodinâmica de adsorção

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção de nitrogênio amoniacal, os dados da isoterma a 288K, 296K e 303K, de quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) em mg/g foram convertidos em mol/g e os dados da concentração no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) em mg/L foram convertidos para mol/mL. Para isso, considerou-se a massa molar do nitrogênio amoniacal como 17 g/mol ( $N-NH_3$ ).

Após esta etapa, foi necessário plotar gráficos  $q_e/C_e$  em função de  $q_e$ . Com as equações das retas, foi realizada a sua extrapolação resultando no valor das constantes de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) do processo de adsorção do nitrogênio amoniacal, isto é, as constantes de distribuição do soluto entre as fases líquida e sólida no equilíbrio.

A partir dos valores de  $K_{eq}$  e das temperaturas em Kelvin, calculou-se os valores de  $\Delta G_{ads}$  pela equação 11. Para o cálculo de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  utilizou-se a equação 13. Plotou-se um gráfico de  $\ln K_{eq}$  em função de  $1/T$  e efetuou-se uma regressão linear. Pela reta obtida foram calculados os valores de  $\Delta H$  ( $\Delta H = -a * R$ ) e  $\Delta S$  ( $\Delta S = b * R$ ), em que  $a$  é o coeficiente angular e  $b$  é o coeficiente linear da reta obtida e  $R$  é a constante universal dos gases. O tutorial para a realização da termodinâmica está apresentado no Apêndice IV.

### 5.3.2. Experimentos em fluxo contínuo em escala de bancada

Os experimentos em fluxo contínuo em escala de bancada foram desenvolvidas de acordo com a descrição a seguir.

#### a) Concepção da coluna de bancada

Seis colunas de leito fixo de fluxo descendente foram construídas em polipropileno, com diâmetro médio interno de 6,5 cm, altura de 60 cm, fundo falso com volume aproximado de 50 mL e saída lateral (Figura 5.3), conforme descrito por Dias (2013).

O preenchimento de cada coluna foi realizado, de baixo para cima, conforme especificado nas etapas a seguir:

1-) 1 cm na altura de gaze hidrófila, com 11 fios/cm<sup>2</sup> e 91m x 91mm, para impedir o escape do adsorvente;

2-) massa de adsorvente:

Vermiculita: 64,42 g, 100,87 g, e 144,91 g, o que equivaleu às alturas de leito de 12cm, 18,7cm e 25,2cm, respectivamente.

Zeólita: 392,25 g, 622,05 g e 846,17 g, o que equivaleu às alturas de leito de 12cm, 18,7cm e 25,2cm, respectivamente.



3-) para favorecer a distribuição de fluxo do lixiviado sobre a camada de adsorvente foi adicionada uma camada de 3 cm, aproximadamente, de pérolas de vidro.

4-) em cada coluna, sobre o leito composto pelo adsorvente e pelas pérolas de vidro foi instalado um funil invertido, que auxiliou na distribuição do fluxo de lixiviado sobre o leito.

Na saída da coluna, para retirar as alíquotas das amostras e manter o nível de lixiviado, ou seja, para manter a coluna afogada, foi instalado um sifão.

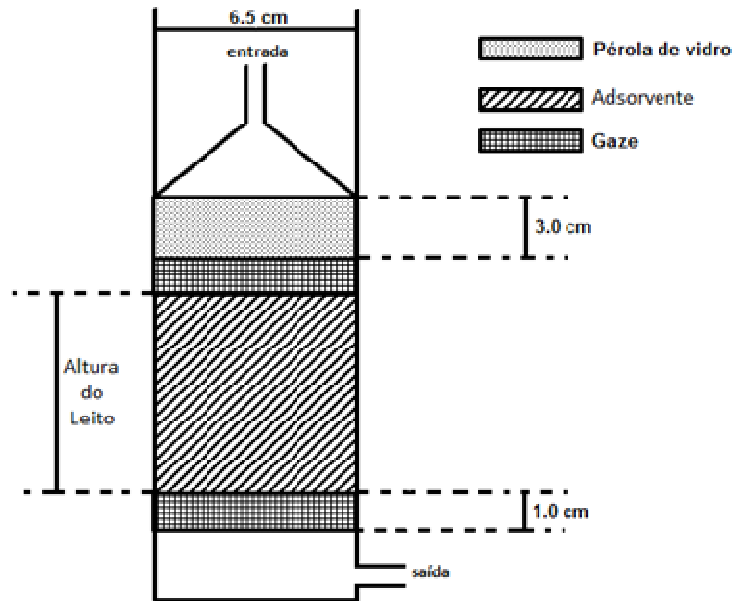


FIGURA 5.3 – DETALHE DO ESQUEMA DO PREENCHIMENTO DA COLUNA EM ESCALA DE BANCADA

Fonte: o autor

#### b) Experimentos em escala de bancada

Os experimentos de adsorção em escala de bancada foram realizados em duplicata, para as colunas C1 (12 cm), C2 (18,7 cm) e C3 (25,2 cm).

Os testes com as três alturas de leito fixo foram realizados para determinar a capacidade de adsorção ( $q$ ), por meio da equação 17, os tempos para atingir os pontos de ruptura e de exaustão e a eficiência de remoção (equação 18) do nitrogênio amoniacal do lixiviado do Aterro Sanitário de Curitiba.

$$q(t) = \frac{C_0 Q \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt}{m} \quad (17)$$

Em que:

$m$ : Massa do adsorvente contida no leito (g);

$Q$ : Vazão volumétrica (L/h);

$C_0$ : Concentração de nitrogênio amoniacal na alimentação (g/L);

$t$ : tempo (h)

$$Eficiência(\%) = \frac{C_0 - \frac{\int_0^t C(t) dt}{t}}{C_0} \quad (18)$$

Em que:

$t_h$ : tempo de detenção hidráulico;

$t$ : tempo total de operação do sistema

O desempenho da coluna de adsorção em leito fixo é descrito por meio das curvas de ruptura que relacionam a razão concentração na saída do leito sobre concentração inicial ( $C/C_0$ ) em função do tempo.

Para os ensaios do processo de adsorção em coluna de leito fixo em escala de bancada foram adotadas as seguintes condições; três alturas de leito (12, 18,7 e 25,2 cm), três CVA (1kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d; 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d), dois lixiviados (P1 e P2) e dois adsorventes (vermiculita expandida e zeólita).

Para análise das curvas de ruptura obtidas nos ensaios de adsorção foram considerados o ponto de ruptura igual a 5% da concentração inicial e o ponto de exaustão igual a 70% da concentração inicial.

Para controle da vazão de alimentação, em fluxo descendente, foram utilizadas bombas peristálticas hospitalares, marca Braun, modelo Nutrimat II. As vazões de alimentação (Quadro 5.4) foram calculadas em função da concentração do nitrogênio amoniacal aplicadas (CVA) e do volume do leito de cada coluna. O pH do lixiviado na entrada e na saída foi medido diariamente, sendo que para o lixiviado de P1 o valor médio foi 8,3 e para o lixiviado de P2 o valor médio foi 8,5.

A Figura 5.4a apresenta as colunas em escala de bancada em funcionamento. A Figura 5.4b apresenta um diagrama esquemático dos experimentos em coluna de leito fixo em escala de bancada.

QUADRO 5.4–CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM COLUNA DE LEITO FIXO EM ESCALA DE BANCADA

CVA (kg/m <sup>3</sup> dia)	Volume do leiteo (L)	Concentração inicial de N-NH <sub>3</sub> de P1 – C <sub>0</sub> (mg/L)	Vazão de P1 (mL/h)	Concentração inicial de N-NH <sub>3</sub> de P2 – C <sub>0</sub> (mg/L)	Vazão de P2 (mL/h)
1,0	0,35	2261	6,5	600	24,3
	0,55		10,1		38,2
	0,75		13,8		52,1
2,5	0,35		16,1		60,8
	0,55		25,3		95,5
	0,75		34,6		130,2
5,0	0,35		32,3		121,5
	0,55		50,7		191,0
	0,75		69,1		260,4

Nota: P1 – lixiviado bruto; P2 – lixiviado após a lagoa facultativa

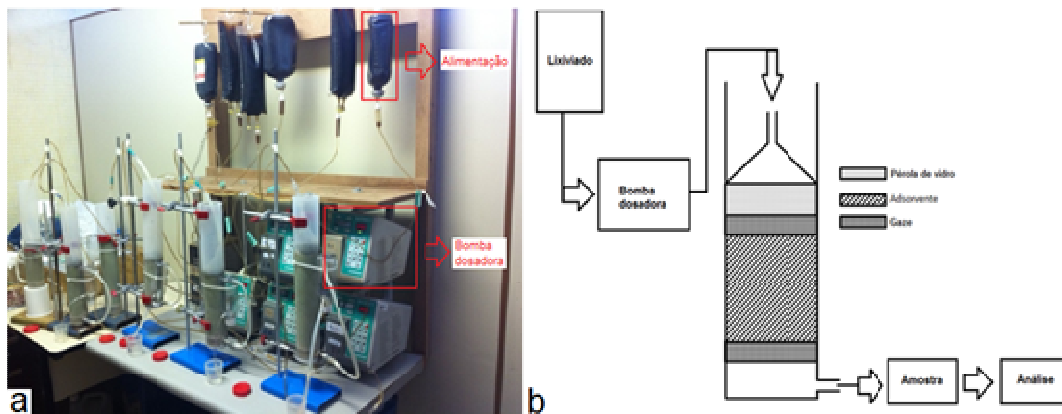


FIGURA 5.4 – COLUNAS DE LEITO FIXO EM ESCALA DE BANCADA a) COLUNAS EM FUNCIONAMENTO E b) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS EXPERIMENTOS

Para quantificar a concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado após a sua percolação pela coluna, foram retiradas alíquotas de lixiviado em intervalos de duas horas para um período total de tempo de 120 horas. Também foram coletadas alíquotas compostas nos tempos de 15 a 23 horas, 39 a 47 horas, 63 a 71 horas, 87 a 95 horas e 111 a 119 horas. Para os efluentes brutos e de 120 horas foram determinadas as concentrações, nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio total (NT), nitrito (NO<sub>2</sub>), nitrato (NO<sub>3</sub>), fósforo total (PT) e demanda química de oxigênio (DQO).

Cabe salientar que, devido ao desenvolvimento de uma dissertação (DIAS, 2013), também associada a um projeto em rede de pesquisa em desenvolvimento, a qual produziu resultados com base em experimentos com lixiviado de P1, utilizando a vermiculita expandida como adsorvente, visando também a complementação das informações produzidas para esta tese, nesta pesquisa foram realizados experimentos

em coluna de bancada com lixiviado de P1 somente para zeólita e lixiviado de P2 para a vermiculita expandida e para a zeólita.

Para a caracterização dos adsorventes após a percolação do lixiviado na coluna de adsorção foram retiradas amostras de vermiculita expandida e de zeólita para a análise da composição química por EDS. Esta etapa teve como finalidade verificar a porcentagem dos elementos presentes antes e após a adsorção em coluna de leito fixo.

### c) Mudança de escala das colunas de adsorção em leito fixo

Devido aos dados obtidos com os ensaios em coluna de leito fixo em escala de bancada, a vermiculita apresentou os melhores resultados. Assim foi realizada a mudança de escala apenas para o lixiviado de P2, pois a mudança de escala para P1 foi realizada por Dias (2013).

Para a mudança de escala, de bancada para piloto, foram aplicados os modelos de Thomas e BDST. Para adequação das condições experimentais foi realizada a substituição da vazão das equações dos modelos de Thomas e BDST, equações 11 e 12, respectivamente, pela carga volumétrica aplicada (CVA) (equações 18 e 19), conforme descrito por Dias (2013).

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

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{N_0 K C_0}{CVA x V_L} Z - (K C_0 t) \quad (19)$$

Para a realização da modelagem da curva de ruptura e mudança de escala, foi considerado o ponto de ruptura igual a 5% da concentração inicial e o ponto de exaustão igual a 70% da concentração inicial para os lixiviados de P1 e de P2. Para a determinação das constantes dos modelos de Thomas ( $K_{TH}$ ) e do modelo BDST ( $K$ ) foi utilizado o *software* Origin, versão 8.5, mediante aplicação das Equações 17 e 18.

### 5.3.3. Experimentos em fluxo contínuo em escala piloto

#### a) Concepção da coluna em escala piloto

Os resultados de capacidade de adsorção, altura do leito e a CVA das colunas de adsorção em escala de bancada serviram de base para a determinação da mudança de escala do experimento para 0,5m<sup>3</sup>.

O equipamento (Figura 5.5) foi instalado no Aterro Sanitário de Curitiba, localizado no bairro Caximba, e é construído por duas unidades construídas em aço inox, com volume total aproximado de 0,25 m<sup>3</sup> cada. Cada coluna apresenta dimensões de 0,35 m de lado e 2,5 m de altura. A alimentação foi realizada em fluxo descendente, com as colunas operadas em série. A primeira coluna e a segunda coluna foram denominadas de CP1 e CP2, respectivamente.

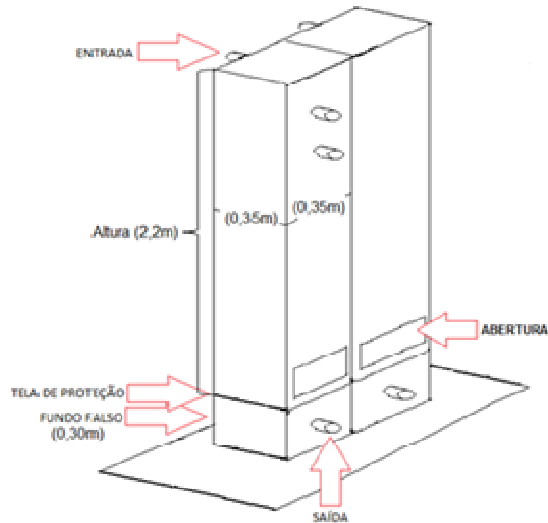


FIGURA 5.5 – COLUNA EM ESCALA PILOTO

A Figura 5.5 apresenta, esquematicamente, a constituição do sistema de colunas em escala piloto, entre elas a tela de proteção. O fundo falso, protegido pela tela de proteção, teve a finalidade de impedir o escape do recheio da coluna e, conseqüentemente, entupimento da tubulação de saída. O esvaziamento das colunas foi realizado pelas aberturas na parte inferior de cada uma das colunas. Para impedir o deslocamento ascensional do leito foi instalada uma tela metálica perfurada, sobreposta por uma tela de “nylon”, ambas fixadas por hastes metálicas (Figura 5.7a). Para fixar a tela à coluna foram utilizados ganchos de pressão, popularmente denominados “sargentos” (Figura 5.6b).

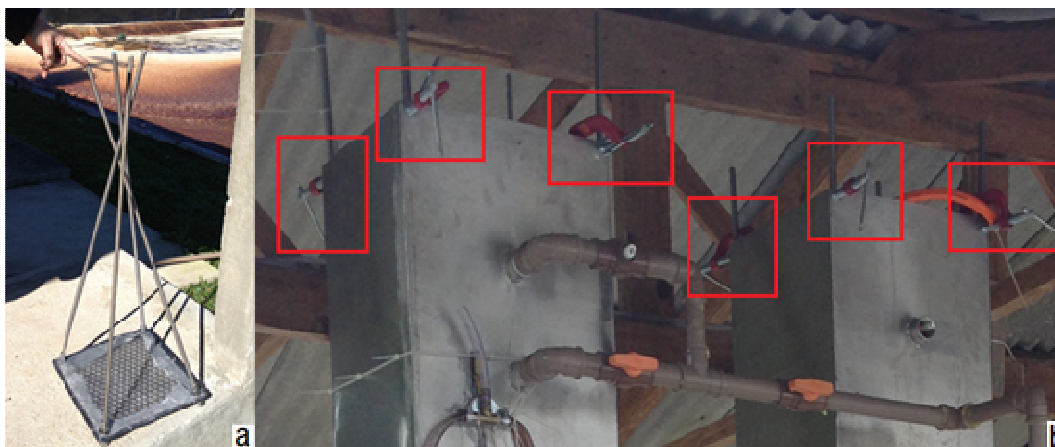


FIGURA 5.6 –FIXAÇÃO DO LEITO DAS COLUNAS DE LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO a) TELA METÁLICA E b)GANCHOS DE PRESSÃO PARA FIXAÇÃO DA TELA METÁLICA

b) Instalação e operação das colunas de adsorção em escala piloto

As condições experimentais foram determinadas conforme os resultados obtidos da mudança de escala conforme apresentados no Quadro 6.35, cujos experimento foram obtidos em setembro de 2013. Entretanto, em função da data da realização dos ensaios em escala piloto, junho de 2014, as condições foram adequadas às características do lixiviado no início da operação das colunas (Quadro 5.5).

QUADRO 5.5 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM CÔLUNA DE LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO

Lixiviado	CVA (kg/m <sup>3</sup> d)	Concentração inicial N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	Vazão (L/d)	Volume do leito (L)	Massa de vermiculita (kg)	Altura do leito (m)
P1	2,5	1.053,8	197,6	83,3	14,4	0,89
	5,0	1.193,0	349,1	83,3	26,2	1,62
P2	2,5	386,6	538,7	83,3	16,6	1,03
	5,0	287,5	1.448,9	83,3	33,3	2,06

NOTA: Valores da concentração inicial alterados em função das datas de coleta

Em função dos dados obtidos da mudança de escala referentes às características do lixiviado, a altura do leito de vermiculita expandida, 2,06 m (Quadro 5.5) necessária para a realização dos ensaios com o lixiviado de P2, utilizando a CVA de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d ultrapassa a altura útil máxima da coluna piloto (2,00 m). Dessa forma, não foi possível realizar ensaios com essas condições operacionais.

Os procedimentos operacionais para os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo em escala piloto foram realizados de acordo com esquema apresentado na Figura 5.7.

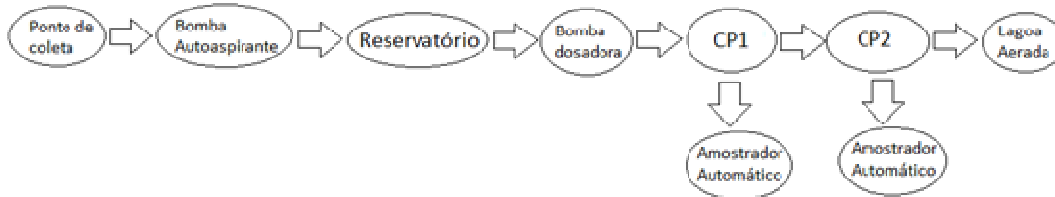


FIGURA 5.7 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA OPERACIONAL DAS COLUNAS DE LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO

Legenda: CP1 – Coluna Piloto 1; CP2 – Coluna Piloto 2

O lixiviado foi bombeado do ponto de coleta (P1 ou P2) por meio de uma bomba autoaspirante (Figura 5.8), marca LEPONO, modelo APSm37, para um reservatório de 250L (Figura 5.9b-5). Para o controle da vazão de alimentação foi utilizada uma bomba dosadora marca ProMinent, modelo Sigma IHM04350PVT (Figura 5.9b-4). O efluente do processo foi coletado num recipiente (Figura 5.9a-1) instalado na saída da CP2. O efluente das colunas foi descartado para um dos componentes do sistema de tratamento de lixiviado no aterro (Figura 5.10).



FIGURA 5.8 – BOMBA AUTOASPIRANTE a) ILUSTRAÇÃO DA BOMBA; b) BOMBA PRÓXIMA AO P1 E c) BOMBA PRÓXIMA AO P2

c) Amostras das colunas de adsorção em escala piloto

Para a determinação das concentrações iniciais dos parâmetros físico-químicos de interesse, foram coletadas amostras diárias no reservatório de 250L (Figura 5.9b-5). As amostras do lixiviado efluente de ambas as colunas foram coletadas por meio de amostradores automáticos ISCO, modelo NEMA 4X, 6 (IP67) (Figura 5.11), em intervalos de 1 hora, por um período de 24 horas. Para a análise dos parâmetros de controle das colunas, a concentração de nitrogênio amoniacal foi determinada a cada hora, entretanto, as concentrações de DQO, COD,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foram determinadas para intervalos de 6 horas.

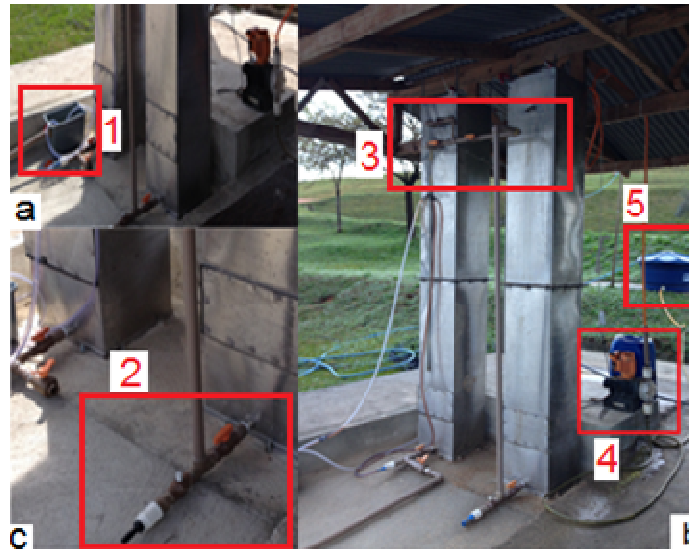


FIGURA 5.9 – DETALHES DA CONSTITUIÇÃO DO SISTEMA  
 1) RECIPIENTE DE COLETA DE AMOSTRA CP2; 2) SAÍDA CP1; 3) CONEXÃO  
 PARA ENTRADA DA CP2; 4) BOMBA DOSADORA E 5) RESERVATÓRIO



FIGURA 5.10 – DESCARTE DO EFLUENTE DAS COLUNAS

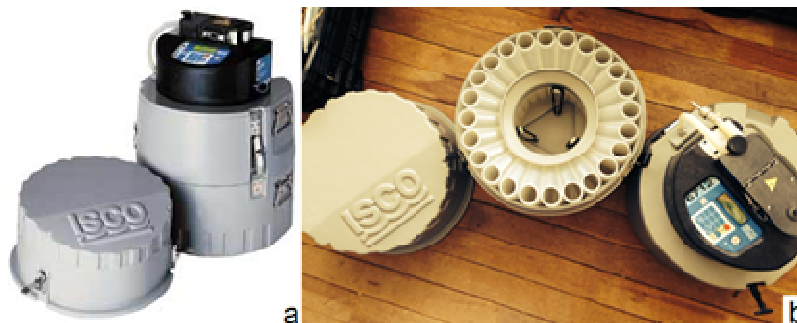


FIGURA 5.11 – AMOSTRADOR AUTOMÁTICO  
 a) ILUSTRAÇÃO DO AMOSTRADOR AUTOMÁTICO E b) INTERIOR DO  
 AMOSTRADOR AUTOMÁTICO



Os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos de interesse foram analisados por meio de curvas de ruptura, que representam a razão entre a concentração na saída do leito e a concentração inicial ( $C/C_0$ ) e pela variação das concentrações no decorrer do tempo.

Para a determinação das condições de adsorção foram adotados os seguintes critérios para cada uma das colunas: a) ponto de ruptura em 5% da concentração inicial e b) ponto de exaustão em 70% da concentração inicial.

Em função dos resultados obtidos em colunas de bancada preenchidas com vermiculita expandida para o lixiviado de P1 por Dias (2013) e para o lixiviado de P2 (Quadro 6.25), o tempo total adotado para amostragem foi de 90 horas.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos resultados referentes à caracterização física e química da vermiculita e da zeólita, cinética de adsorção, isotermas de adsorção, termodinâmica de adsorção, ensaios com coluna de adsorção em escala de bancada, mudança de escala e ensaios com coluna de adsorção em escala piloto.

### 6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

#### 6.1.1. Caracterização física e química da vermiculita expandida e da zeólita

##### a) Análise granulométrica

Amostras de vermiculita expandida foram obtidas em quatro diâmetros médios geométricos diferentes, denominadas conforme apresentado na Figura 6.1.



**A:** Vermiculita grossa; **B:** Vermiculita média; **C:** Vermiculita média fina; **D:** Vermiculita fina

FIGURA 6.1 – GRANULOMETRIAS DA VERMICULITA

Os dados produzidos permitiram determinar o diâmetro médio geométrico da vermiculita expandida por meio da Equação (16), cujos resultados estão apresentados no Quadro 6.1, para cada granulometria de vermiculita expandida.

QUADRO 6.1 – DIÂMETRO MÉDIO GEOMÉTRICO PARA CADA GRANULOMETRIA DA VERMICULITA EXPANDIDA

Granulometria	dms* (mm)	dmi** (mm)	Diâmetro médio geométrico (mm)
Grossa	-	3,35	>3,35
Média	3,35	1,70	2,39
Média fina	1,70	0,85	1,20
Fina	0,85	-	<0,85

\*dms: diâmetro médio superior

\*\*dmi: diâmetro médio inferior

Na Figura 6.2 é apresentada a composição porcentual aproximada de vermiculita expandida por granulometria anteriormente denominadas (grossa, média, média fina e fina), em um saco de 100L comprado comercialmente.

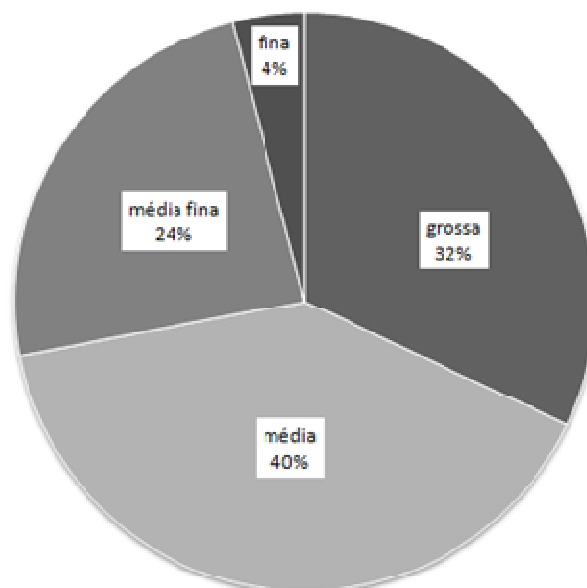


FIGURA 6.2 – PORCENTAGEM DE VERMICULITA EXPANDIDA POR GRANULOMETRIA

Para os experimentos de adsorção desta pesquisa a vermiculita expandida passou por um processo de peneiramento, apenas para retirar as partículas finas a fim de evitar problemas de entupimento das colunas. Desse modo, foram utilizadas todas as granulometrias em todos os experimentos, menos a fina. Assim, realizando uma média ponderada dos resultados apresentados anteriormente, tem-se que o diâmetro médio geométrico da vermiculita expandida utilizada é de, aproximadamente, 2,30 mm.

Em relação à zeólita não foi necessário determinar a granulometria, pois os dados foram informados pelo fornecedor, sendo estes de 0,4 a 1,0 mm, conforme ficha técnica apresentada no ANEXO I.

#### b) Área de superfície específica, volume dos poros e área dos poros (métodos BET e BJH)

O método BET permitiu determinar as áreas de superfície específicas e o método BJH permitiu determinar os volumes e as áreas dos poros dos adsorventes vermiculita expandida e em zeólita, utilizados nos testes de adsorção do lixiviado.

Os valores para as áreas de superfície específicas, calculados e da literatura, são apresentados no Quadro 6.2.

Analisando o Quadro 6.2 é possível observar que o valor determinado pelo LACTEC para a área superficial específica tanto para a vermiculita quanto da zeólita é menor aos encontrados na literatura ou do citado pelo fornecedor. Esse fato pode estar relacionado a limitação do equipamento utilizado para a determinação desse

parâmetro. De qualquer forma, tem-se que a área superficial da zeólita é maior se comparada com a da vermiculita expandida.

QUADRO 6.2 – ÁREAS DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DA VERMICULITA EXPANDIDA E DA ZEÓLITA

Adsorvente	Vermiculita Expandida			Zeólita		
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	10	16	15,2	23	40	25,88
FONTE	LACTEC	ALVES (2009)	PADILLA-ORTEGA et al. (2014)	LACTEC	Fornecedor	ALSHAMERI et al. (2014)

Uma grande área superficial específica implica em uma estrutura altamente porosa. Este fato pode ser observado no Quadro 6.3, em que são apresentados os demais dados referentes à área dos mesoporos, área dos microporos, volume total dos poros, volume dos mesoporos, volume dos microporos, tamanho médio dos poros, para a vermiculita expandida e para a zeólita.

QUADRO 6.3 – CARACTERÍSTICAS DOS POROS DA VERMICULITA EXPANDIDA E DA ZEÓLITA

Adsorvente	Vermiculita Expandida	% representativa	Zeólita	% representativa
Área dos mesoporos(m <sup>2</sup> /g)	10	99,50	20	85,93
Área dos microporos(m <sup>2</sup> /g)	0,05	0,50	3	14,07
Volume total dos poros (cc/g)	0,02	100	0,03	100
Volume dos mesoporos (cc/g)	0,02	100	0,03	100
Volume dos microporos (cc/g)	0,00	0	0,00	0
Tamanho médio dos poros (Å)	60	-	55	-

A zeólita, que possui maior área superficial específica, também possui maior área de poros se comparada a vermiculita expandida. Além disso, é possível observar a predominância de mesoporos, tanto para a vermiculita expandida (99,5%) quanto para a zeólita (85,93%). Além disso, a área de microporos é maior na zeólita (14,07%) do que na vermiculita (0,05%). Já os poros da vermiculita (60,29 Å) são maiores em comparação com os da zeólita (55,45 Å). Esse fato pode favorecer a adsorção de solutos em geral na vermiculita, pois, com os poros maiores, não há a necessidade de uma maior energia para a adsorção em microporos.

c) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Durante a realização da análise de MEV foram produzidas micrografias da vermiculita expandida (Figuras 6.3a e 6.3b) e da zeólita (Figuras 6.3c e 6.3d), com aproximações de 20X, 450X, 90X e 370X.

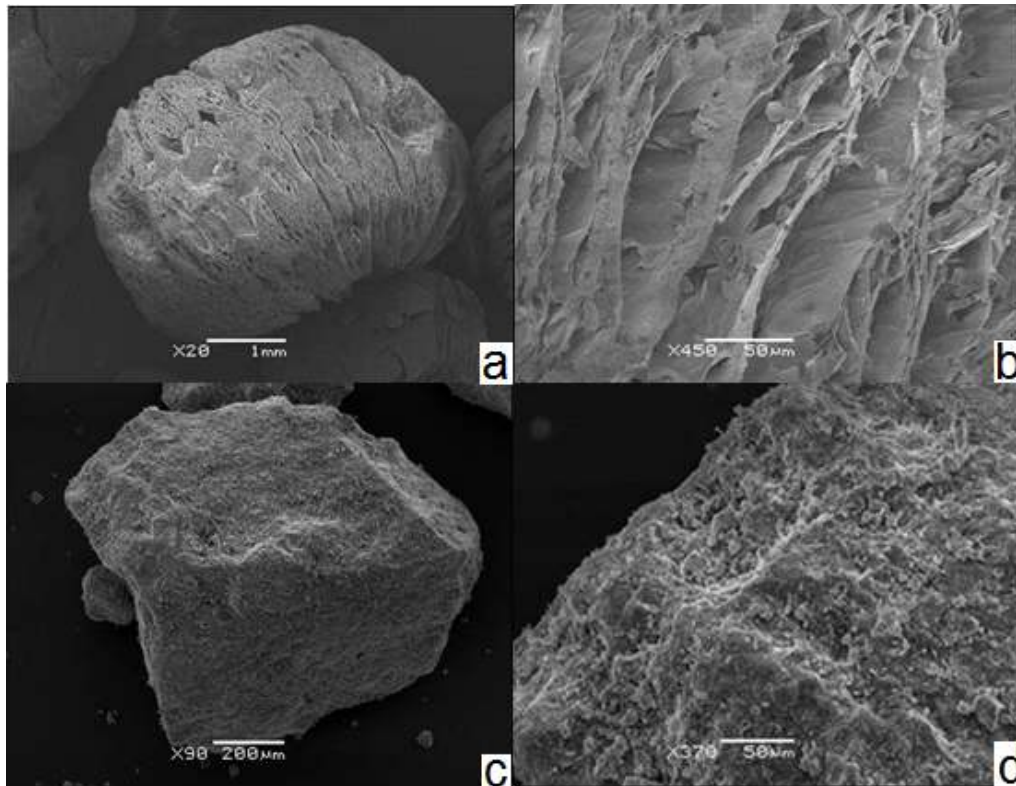


FIGURA 6.3 –VERMICULITA EXPANDIDA E ZEÓLITA a) VERMICULITA - APROXIMAÇÃO DE 20 X. b) DETALHE DA ESTRUTURA LAMELAR DA VERMICULITA EXPANDIDA – APROXIMAÇÃO DE 450x; c) ZEÓLITA – APROXIMAÇÃO DE 90X e; d) DETALHE DA SUÉRFICIE DA ZEÓLITA – APROXIMAÇÃO DE 370X

A MEV da vermiculita permitiu observar a sua estrutura lamelar (SHIROZU e BAILEY, 1966; de DE LA CALLE et al., 1988), apresentada nas Figuras 6.3a e 6.3b. As partículas de vermiculita apresentam uma estrutura muito bem definida, tais como camadas empilhadas umas sobre as outras, o que é característico deste tipo de filossilicatos (PADILLA-ORTEGA et al., 2014). É na camada intermediária de vermiculita que ocorrem as trocas iônicas, dada a presença de grande quantidade de cátions trocáveis.

A MEV da zeólita permitiu observar a sua estrutura. Analisando a Figura 6.3c é possível observar o formato de uma partícula da zeólita e na Figura 6.3d é possível

observar a sua superfície rugosa, conforme constatado por Shinzato (2007) e por Li et al. (2011).

#### d) Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

Como resultado da análise de EDS para a vermiculita expandida, obteve-se a presença dos seguintes elementos químicos no adsorvente antes e após os testes de adsorção em batelada e após o processo de lavagem, seguindo os procedimentos descritos nas seções 5.3.1 e 5.2.1.c, respectivamente. Tais resultados estão apresentados no Quadro 6.4, a seguir.

QUADRO 6.4 – COMPOSIÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NA VERMICULITA EXPANDIDA DETERMINADOS POR EDS

Elemento	Massa (%)	Desvio Padrão (%)	Massa (%)	Desvio Padrão (%)	Massa (%)	Desvio Padrão (%)	Massa (%)	Desvio Padrão (%)
<b>Processo de lavagem</b>	<b>Não</b>		<b>Não</b>		<b>Sim</b>		<b>Sim</b>	
<b>Processo de adsorção</b>	<b>Não</b>		<b>Sim</b>		<b>Não</b>		<b>Sim</b>	
<b>C</b>	27,0	+/- 1,22	20,6	+/- 1,02	32,2	+/- 1,18	16,57	+/- 0,75
<b>N</b>	16,9	+/- 2,04	10,8	+/- 1,73	0	-	9,68	+/- 1,23
<b>O</b>	33,3	+/- 0,69	30,4	+/- 0,51	35,0	+/- 0,63	37,71	+/- 0,44
<b>Mg</b>	4,1	+/- 0,10	2,9	+/- 0,14	2,2	+/- 0,09	5,02	+/- 0,14
<b>Al</b>	1,2	+/- 0,22	2,5	+/- 0,08	2,1	+/- 0,05	3,52	+/- 0,07
<b>Si</b>	7,5	+/- 0,19	12,5	+/- 0,15	11,5	+/- 0,11	12,27	+/- 0,13
<b>P</b>	3,3	+/- 0,01	0,4	+/- 0,06	0	-	0,14	+/- 0,04
<b>Cl</b>	-	-	1,5	+/- 0,15	-	-	1,42	+/- 0,06
<b>K</b>	-	-	3,4	+/- 0,09	-	-	1,53	+/- 0,06
<b>Ti</b>	0,8	+/- 0,16	1,1	+/- 0,12	3,7	+/- 0,11	1,10	+/- 0,09
<b>Cr</b>	-	-	0,8	+/- 0,14	-	-	0,51	+/- 0,10
<b>Fe</b>	5,8	+/- 0,33	13,2	+/- 0,54	4,0	+/- 0,41	10,02	+/- 0,41
<b>Ca</b>	-	-	-	-	0,42	+/- 0,05	0,53	+/- 0,06

Analisando os valores contidos no Quadro 6.4 é possível observar a presença de nitrogênio na vermiculita [(Mg, Fe)<sub>3</sub> [(Si, Al)<sub>4</sub> O<sub>10</sub>] [OH]<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O] expandida antes do processo de adsorção, o que era inesperado, pois este elemento não é componente químico original (PARENTE e OLIVEIRA, 1986; URGATE et al, 2005). Esta condição pode estar associada à presença do nitrogênio como impureza adsorvida na superfície da vermiculita. Essa suposição foi confirmada em função da ausência de nitrogênio após o processo de lavagem da vermiculita. Assim, para evitar qualquer interferência nos resultados dos ensaios de adsorção, faz-se necessária a lavagem da vermiculita expandida antes de qualquer operação.

Após o processo de adsorção, em ambas vermiculitas, antes e após o processo de lavagem, foi possível observar a presença de elementos químicos como potássio (K), cloro (Cl) e o cromo (Cr), além do aumento considerável, de quase 10% do ferro (Fe). A retenção de cátions e ânions como esperado pode ser explicado pelo poder que a vermiculita tem de realizar trocas com ambos, sendo que as trocas com os ânions possuem apenas 50% da capacidade de troca se comparada com as trocas com cátions (PARENTE e OLIVEIRA, 1986). Além disso, o aparecimento desses elementos sugere a sua adsorção pela vermiculita expandida. Esse fato pode levar a suposição de que pode ocorrer uma competição pelos sítios ativos. Segundo Farkas et al. (2005), Wang et al. (2007); Karadag et al. (2008) e Alshameri et al. (2014) o íon  $K^+$  é o principal competidor com o íon  $NH_4^+$  pelos sítios de troca, seguido pelo  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ .

Baseado nos resultados para a vermiculita, executou-se o processo de lavagem para a zeólita, obtendo-se os resultados contidos no Quadro 6.5, que apresenta as porcentagens do EDS para a zeólita antes e após o processo de lavagem e após a adsorção.

QUADRO 6.5—COMPOSIÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NA ZEÓLITA DETERMINADOS POR EDS

Elemento	Massa (%)	Desvio Padrão (%)	Massa (%)	Desvio Padrão (%)	Massa (%)	Desvio Padrão (%)
Processo de lavagem	Não		Sim		Sim	
Processo de adsorção	Não		Não		Sim	
<b>C</b>	23,16	+/- 1,04	23,18	+/- 0,95	18,53	+/- 0,88
<b>N</b>	10,74	+/- 1,99	0	-	10,85	+/- 1,56
<b>O</b>	28,78	+/- 0,62	30,48	+/- 0,59	36,54	+/- 0,49
<b>Al</b>	1,40	+/- 0,11	2,77	+/- 0,05	3,34	+/- 0,06
<b>Si</b>	16,91	+/- 0,14	19,44	+/- 0,13	21,26	+/- 0,16
<b>Cl</b>	8,55	+/- 0,15	0,48	+/- 0,14	0,55	+/- 0,05
<b>K</b>	3,20	+/-0,08	1,03	+/- 0,16	2,93	+/- 0,07
<b>Ca</b>	2,74	+/- 0,09	3,82	+/- 0,18	1,89	+/- 0,07
<b>Ti</b>	0,68	+/- 0,10	1,67	+/- 0,10	0,42	+/- 0,10
<b>Fe</b>	3,83	+/- 0,37	3,13	+/- 0,21	2,27	+/- 0,17
<b>Na</b>	0,98	+/- 0,10	0,42	+/- 0,22	0,54	+/- 0,11
<b>Mg</b>	0,54	+/- 0,10	0,14	+/- 0,05	0,22	+/- 0,05

Analisando os valores apresentados neste Quadro 6.5 é possível observar a remoção completa do elemento nitrogênio após o processo de lavagem do adsorvente. Além disso, é possível notar a presença de oxigênio, alumínio, silício, potássio e cálcio, todos elementos presentes na fórmula simplificada

$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  da zeólita natural da espécie, utilizada nesta pesquisa (MONTE e RESENDE, 2005). Analisando sob o ponto de vista de uma possível competição, entre o íon  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ , é possível verificar que tanto para a vermiculita expandida, quanto para a zeólita, o aumento na massa de  $\text{K}^+$  foi de aproximadamente 2%.

A troca iônica na vermiculita e na zeólita é realizada pela presença de íons entre as camadas e nos poros de suas superfícies. Esses íons são:  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{K}^+$ , na vermiculita e  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$ , na zeólita (PARENTE E OLIVEIRA, 1986; SARIOGLU, 2005; STYLIANOU et al., 2007; ABOLLINO et al., 2008; WISTIATUTI et al., 2011; MALAMIS e KATSOU, 2013).

#### e) Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Após o processo de lavagem foram realizadas análises de FRX para a vermiculita expandida e para a zeólita, possibilitando a determinação da composição química de amostras sólidas diversas destes adsorventes. Os resultados são apresentados no Quadro 6.6.

Analisando os dados apresentados no Quadro 6.6 é possível observar que, a composição da vermiculita expandida e da zeólita são próximas entre a amostra utilizada neste estudo e aquelas da literatura. De qualquer forma, vale salientar que a composição química de cada um dos adsorventes, depende do local de sua origem, devido ao processo geológico de sua formação.

#### f) Determinação da densidade relativa (ou empacotamento)

Os valores das densidades relativas obtidos para a vermiculita expandida e para a zeólita foram determinados utilizando a Equação (14), obtendo-se os valores de  $0,4096 \text{ g/cm}^3$  para a vermiculita expandida e de  $1,3096 \text{ g/cm}^3$  para a zeólita.

Segundo Parente e Oliveira (1986), a densidade da vermiculita varia de  $0,058$  a  $0,152 \text{ g/cm}^3$  e de acordo com Urgate et al. (2005), a densidade da vermiculita varia de  $0,15$  a  $0,25 \text{ g/cm}^3$ , próximo da obtida pelo experimento. Em relação à zeólita, Higarashi et al. (2006) obtiveram densidades entre  $2,1$  e  $2,4 \text{ g/cm}^3$ , acima do calculado. A diferença dos valores determinados neste estudo com as referências bibliográficas podem estar relacionados também a vários fatores, entre eles, o local de origem dos materiais.



g) Determinação da densidade aparente

Os valores das densidades aparentes da vermiculita expandida ( $0,13 \text{ g/cm}^3$ ) e da zeólita ( $0,88 \text{ g/cm}^3$ ) foram determinadas segundo a metodologia descrita na seção 5.2.1.h. Ambas as densidades, da vermiculita expandida e da zeólita, estão coerentes com as encontradas na literatura, como em Parente e Oliveira (1986), em relação a vermiculita expandida, com o valor de  $0,08 \text{ g/cm}^3$ , e o fornecedor da zeólita, com o valor de  $0,98 \text{ g/cm}^3$ . Há, também, na literatura valores contraditórios aos determinados. Por exemplo, segundo Panuccio et al. (2009), as densidades aparentes da vermiculita expandida e da zeólita são de  $2,6 \text{ g/cm}^3$  e  $2,1 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente. Essa contradição pode ser explicado pela distribuição granulométrica de cada estudo e origem do material, além de definições diferentes de densidade (real, aparente e de empacotamento).

QUADRO 6.6 – RESULTADOS DE FRX DA VERMICULITA EXPANDIDA E DA ZEÓLITA

Adsorvente	Vermiculita (analisada)	Vermiculita (África do Sul) <sup>a</sup>	Vermiculita (Virginia) <sup>b</sup>	Zeólita (analisada)	Zeólita (fornecedor) <sup>c</sup>	Zeólita (Grécia) <sup>d</sup>
Elemento	Massa %	Massa %	Massa %	Massa %	Massa %	Massa %
SiO <sub>2</sub>	34,2	39,74	36,5	62,5	69,92	73,6
MgO	23,6	22,70	23,0	0,7	0,83	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,3	8,36	9,9	10,2	11,47	13,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0	7,06	13,5	2,0	1,42	1,60
TiO <sub>2</sub>	1,6	0,88	-	0,3	0,24	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	0,02	-	-	-	-
NiO	0,3	-	-	-	-	-
CaO	0,1	5,72	1,53	2,0	2,91	3,65
MnO	0,05	0,05	-	< 0,1	< 0,01	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	-	-	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0,01	-	-	< 0,1	-	-
K <sub>2</sub> O	0,01	4,81	4,28	1,6	1,72	4,24
ZnO	0,01	-	-	-	< 0,01	-
Na <sub>2</sub> O	-	0,01	0,16	4,7	1,15	0,84
Cl	-	-	0,3	1,9	-	-
BaO	-	-	-	0,1	-	-
SrO	-	-	-	0,1	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2,81	-	0,1	0,04	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	< 0,1	-	-
FeO	-	-	-	-	-	-
Perda ao Fogo	18,87	7,83	-	13,8	10,60	-

<sup>a</sup> Fonte: MUIAMBO et al. (2010)

<sup>b</sup> Fonte: PADILLA-ORTEGA et al.(2014)

<sup>c</sup> Fonte: Fornecedor (ANEXO I)

<sup>d</sup> Fonte: ELIAPOULOS et al. (2010)

## 6.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

### 6.2.1. Ensaios de adsorção em batelada

Os ensaios para a determinação da cinética de adsorção, de isoterma de adsorção e da termodinâmica de adsorção foram realizados em batelada. Os resultados estão descritos a seguir.

#### a) Cinética do processo de adsorção

Para determinar o tempo de equilíbrio da adsorção foram realizados os experimentos de cinética de adsorção em batelada com os lixiviados de P1, de P2 e sintético de acordo com a metodologia apresentada na seção 5.3.1.a. Esse procedimento foi realizado tanto com a vermiculita expandida quanto com a zeólita (Quadros 6.7, 6.8).

QUADRO 6.7–CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL COM VERMICULITA EXPANDIDA COM A FUNÇÃO DO TEMPO

	Lixiviado de P1 <sup>b</sup>	Lixiviado de P2 <sup>c</sup>	Efluente Sintético 1600 mg/L	Efluente Sintético 800 mg/L
TEMPO	q <sup>a</sup>	q <sup>a</sup>	q <sup>a</sup>	q <sup>a</sup>
15 min	3,89 ± 0,4	1,78 ± 0,0	3,12 ± 0,2	4,17 ± 1,1
30 min	10,70 ± 0,2	2,87 ± 0,9	6,32 ± 4,3	4,81 ± 0,1
1 hora	12,47 ± 0,3	4,87 ± 1,3	10,56 ± 1,1	6,46 ± 1,7
4 horas	14,60 ± 0,2	8,84 ± 1,5	13,33 ± 1,8	7,61 ± 0,8
8 horas	17,26 ± 0,4	12,14 ± 0,6	14,26 ± 0,4	8,30 ± 0,4
12 horas	16,63 ± 0,3	12,29 ± 0,7	15,02 ± 0,2	8,37 ± 0,2
24 horas	17,76 ± 1,0	12,53 ± 0,4	13,34 ± 0,5	8,5 ± 0,1
48 horas	17,71 ± 0,5	12,85 ± 0,9	15,25 ± 1,0	8,7 ± 0,2

<sup>a</sup> q médio: capacidade de adsorção (mg<sub>adsorvato</sub> / g<sub>adsorvente</sub>)

<sup>b</sup> Conc. Inicial: 1589,95 mgN-NH<sub>3</sub>/L

<sup>c</sup> Conc. Inicial: 796,41 mgN-NH<sub>3</sub>/L

QUADRO 6.8 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL COM ZEÓLITA COM A FUNÇÃO DO TEMPO

	Lixiviado de P1 <sup>b</sup>	Lixiviado de P2 <sup>c</sup>	Lixiviado Sintético 1600 mg/L	Lixiviado Sintético 800 mg/L
TEMPO	q <sup>a</sup>	q <sup>a</sup>	q <sup>a</sup>	q <sup>a</sup>
15 min	2,2 ± 0,3	1,4 ± 0,4	6,00 ± 1,7	5,54 ± 1,0
30 min	5,0 ± 1,1	1,6 ± 0,5	6,38 ± 1,2	6,04 ± 1,6
1 hora	6,1 ± 0,4	2,0 ± 0,3	6,73 ± 1,3	6,34 ± 1,2
4 horas	6,7 ± 1,5	2,9 ± 0,4	7,32 ± 0,8	6,59 ± 1,3
8 horas	7,4 ± 0,8	3,8 ± 0,5	10,73 ± 2,0	6,71 ± 1,5
12 horas	9,7 ± 0,9	5,1 ± 0,6	10,15 ± 1,0	8,30 ± 0,8
24 horas	10,7 ± 1,0	5,8 ± 0,6	11,67 ± 0,2	8,57 ± 0,8
48 horas	11,0 ± 2,6	5,9 ± 0,7	10,69 ± 1,6	8,98 ± 1,0

<sup>a</sup> q médio: capacidade de adsorção (mg<sub>adsorvato</sub> / g<sub>adsorvente</sub>)

<sup>b</sup> Conc. Inicial: 1632,25 mgN-NH<sub>3</sub>/L

<sup>c</sup> Conc. Inicial: 634,91 mgN-NH<sub>3</sub>/L

Observa-se no Quadro 6.7 que o tempo de equilíbrio de adsorção para o nitrogênio amoniacal em vermiculita expandida para os lixiviados de P1 e de P2 foi de 8 horas, enquanto para os lixiviados sintéticos foi de 4 horas. Para a zeólita (Quadro 6.8), por outro lado, o tempo de equilíbrio de adsorção para o nitrogênio amoniacal para os lixiviados de P1 e de P2 foi de 12 horas, enquanto para o lixiviado sintético de P1 foi de 8 horas e para o lixiviado sintético de P2 foi de 12 horas.

Essa diferença pode ser explicada pela diferença entre as composições das duas soluções. Enquanto os lixiviados sintéticos são compostos apenas por cloreto de amônio, o lixiviado de aterro sanitário é uma solução química complexa, incluindo a presença de metais e outros cátions, como o potássio. Portanto, enquanto a solução sintética não apresenta competição pelos sítios ativos da vermiculita expandida e da zeólita, a composição do lixiviado apresenta.

Segundo Lv et al. (2013) a zeólita e a vermiculita expandida apresentam alta capacidade de troca catiônica, permitindo assim o seu uso para a remoção de  $N-NH_3$ . A capacidade total para a fixação de  $N-NH_3$  pode ser maior para a vermiculita expandida se comparada com a zeólita, fato comprovado neste trabalho (Quadros 6.7 e 6.8).

No Quadro 6.9 são apresentados alguns exemplos de tempos de equilíbrio determinados na literatura utilizando a vermiculita expandida como adsorvente e efluentes sintéticos.

QUADRO 6.9 – EXEMPLOS DE TEMPOS DE EQUILÍBRIO OBTIDOS NA LITERATURA UTILIZANDO A VERMICULITA COMO ADSORVENTE

Adsorvente	Vermiculita	Vermiculita modificada com óxido de manganês	Vermiculita modificada com Brometo de cetiltrimetilamônio
Composto/ Substância	Azul de metileno	Prata	Metil orange
Tempo de equilíbrio	90 minutos	120 minutos	30 minutos
Referência	Liu et al. (2010)	Sari e Tüzen (2013)	Tang et al. (2012)

Como é possível ser observado no Quadro 6.9, o tempo de equilíbrio varia de acordo com composto/substância que se deseja remover. Na literatura há estudos que modificam a vermiculita expandida para tentar obter uma melhor eficiência de remoção do composto/substância em estudo, como exemplo, Tang et al. (2012) e Sari e Tüzen (2013).

No Quadro 6.10, são apresentados alguns exemplos de tempos de equilíbrio determinados na literatura utilizando a zeólita como adsorvente e efluentes sintéticos.

Como é possível observar no quadro 6.10, o tempo de equilíbrio varia de acordo com o experimento. Da mesma forma que a vermiculita, a zeólita também pode ser modificada para tentar obter maior eficiência de remoção do composto/substância em estudo como, por exemplo, Alshameri et al. (2014).

QUADRO 6.10 – EXEMPLOS DE TEMPOS DE EQUILÍBRIO OBTIDOS NA LITERATURA UTILIZANDO A ZEÓLITA COMO ADSORVENTE

Adsorvente	Zeólita			Zeólita modificada com cloreto de sódio
	Lixiviado de aterro sanitário	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Cl
Composto/ Substância	Lixiviado de aterro sanitário	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Cl
Tempo de equilíbrio	3 horas	20 minutos	120 minutos	20 minutos
Origem da zeólita	Turquia	Turquia	Yemem	Yemem
Referência	Karadag et al. (2008)	Sarioglu (2005)	Alshameri et al. (2014)	Alshameri et al. (2014)

#### a.1) Modelagem da cinética do processo de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordens de Lagergren são os mais utilizados para o estudo da cinética de adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de saturação e o número de sítios ativos do sólido (OZTURK e KAVAC, 2005). Já o modelo de pseudo-segunda ordem considera que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO e McKAY, 1998).

Nos Quadros 6.11 e 6.12 são apresentados os valores dos parâmetros  $q_e$ ,  $K$  e  $R^2$ , em que  $q_e$  = quantidade de soluto por massa de adsorvente (mg/g) no equilíbrio;  $K_1$  = constante cinética de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $K_2$  = constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem  $g$  ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $R^2$  = coeficientes de regressão, calculados pelos dois modelos utilizados para a vermiculita e para a zeólita.

Analisando os dados referentes ao lixiviado de P1 (Quadro 6.11) e comparando os ajustes dos modelos de 1ª e 2ª ordens é possível observar que não há diferença entre os valores numéricos dos coeficientes de correlação ( $R^2 = 0,91$ ). Comparando os demais valores dos modelos para o lixiviado de P1, observa-se que a incerteza associada ao modelo de pseudo-segunda ordem, para  $k$  (0,002) é menor quando comparada ao modelo de pseudo-primeira ordem (0,03), além do valor de  $q_e$  (calc) (17,73) ser mais próximo do  $q_e$  (exp.) (17,71). Dessa forma, o modelo de pseudo 2ª ordem é mais adequado aos resultados obtidos para o lixiviado de P1.

QUADRO 6.11 – PARÂMETROS AJUSTADOS AOS MODELOS CINÉTICOS PARA A VERMICULITA EXPANDIDA

Lixiviado	Modelo	Variáveis	Valores
P1	1ª ordem	<b>qe (exp) (mg/L)</b>	<b>17,71</b>
		qe (calc) (mg/L)	15,94
		$K_1 (min^{-1})$	0,03
		$R^2$	0,91
	2ª ordem	qe (calc) (mg/L)	17,73
		$K_2 g(mg.min^{-1})$	0,002
		$R^2$	0,91
P2	1ª ordem	<b>qe (exp (mg/L))</b>	<b>12,85</b>
		qe (calc) (mg/L)	12,48
		$K_1 (min^{-1})$	0,007
		$R^2$	0,98
	2ª ordem	qe (calc) (mg/L)	13,74
		$K_2 g(mg.min^{-1})$	$0,67 \cdot 10^{-3}$
		$R^2$	0,99
Sintético (1600 mg N-NH <sub>3</sub> /L)	1ª ordem	<b>qe (exp) (mg/L)</b>	<b>15,25</b>
		qe (calc) (mg/L)	14,33
		$K_1 (min^{-1})$	0,02
		$R^2$	0,94
	2ª ordem	qe (calc) (mg/L)	15,21
		$K_2 g(mg.min^{-1})$	0,002
		$R^2$	0,92
Sintético (800 mg N-NH <sub>3</sub> /L)	1ª ordem	<b>qe (exp) (mg/L)</b>	<b>11,75</b>
		qe (calc) (mg/L)	9,48
		$K_1 (min^{-1})$	0,02
		$R^2$	0,69
	2ª ordem	qe (calc) (mg/L)	10,43
		$K_2 g(mg.min^{-1})$	0,002
		$R^2$	0,77

O mesmo pode ser observado em relação ao lixiviado de P2. Os valores dos coeficientes de correlação do modelo de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem não apresentam diferença numérica ( $R^2 = 0,98$  e  $0,99$ ). Comparando-se os valores dos modelos de 1ª e 2ª ordens, observa-se que a incerteza envolvida no modelo de pseudo-segunda ordem, para  $k$  ( $0,67 \cdot 10^{-3}$ ) é menor em relação ao de pseudo-primeira ordem (0,007). Dessa forma, o modelo de pseudo 2ª ordem é mais adequado aos resultados obtidos.

Foram realizadas as modelagens com o lixiviado sintético para verificar a possibilidade de interferência de outros compostos/substâncias presentes no lixiviado real na modelagem para o N-NH<sub>3</sub>. Para tanto, considerando as informações referentes ao lixiviado sintético na concentração de 1600 mgN-NH<sub>3</sub>/L, apresentadas no Quadro 6.12, e comparando-as ao erro associado aos ajustes dos modelos de 1ª e 2ª ordens, é possível observar que também não há diferença entre os valores numéricos dos coeficientes de correlação ( $R^2 = 0,94$  e  $0,92$ ). Comparando-se os valores dos modelos de 1ª. e 2ª. ordens, observa-se que a incerteza envolvida no modelo de pseudo-

segunda ordem,  $k$  (0,002) é menor em relação ao de pseudo-primeira ordem (0,02). Desta forma, o modelo de 2ª. ordem é mais adequado aos resultados obtidos.

Em relação ao lixiviado sintético na concentração de 800 mg N-NH<sub>3</sub>/L, há uma diferença em relação aos coeficientes de correlação ( $R^2 = 0,69$  e  $0,77$ ). Assim, o modelo de pseudo 2ª. ordem adequa-se melhor aos dados experimentais. A diferença de ordem confirma as análises realizadas com o efluente real, para todos os efluentes; o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Assim sendo, a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

QUADRO 6.12 – PARÂMETROS AJUSTADOS AOS MODELOS CINÉTICOS PARA A ZEÓLITA

Lixiviado	Modelo	Variáveis	Valores
P1	1ª ordem	<b>qe (exp) (mg/L)</b>	<b>13,00</b>
		qe (calc) (mg/L)	9,54
		$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,02
		$R^2$	0,68
	2ª ordem	qe (calc) (mg/L)	10,66
		$K_2$ g(mg.min <sup>-1</sup> )	0,002
		$R^2$	0,79
P2	1ª ordem	<b>qe (exp) (mg/L)</b>	<b>6,88</b>
		qe (calc) (mg/L)	6,31
		$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,002
		$R^2$	0,83
	2ª ordem	qe (calc) (mg/L)	6,92
		$K_2$ g(mg.min <sup>-1</sup> )	$0,57 \cdot 10^{-3}$
		$R^2$	0,88
Sintético (1600 mg N-NH <sub>3</sub> /L)	1ª ordem	<b>qe (exp) (mg/L)</b>	<b>13,69</b>
		qe (calc) (mg/L)	11,26
		$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,01
		$R^2$	0,55
	2ª ordem	qe (calc) (mg/L)	12,64
		$K_2$ g(mg.min <sup>-1</sup> )	0,001
		$R^2$	0,71
Sintético (800 mg N-NH <sub>3</sub> /L)	1ª ordem	<b>qe (exp) (mg/L)</b>	<b>11,48</b>
		qe (calc) (mg/L)	7,87
		$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,06
		$R^2$	0,23
	2ª ordem	qe (calc) (mg/L)	8,26
		$K_2$ g(mg.min <sup>-1</sup> )	0,01
		$R^2$	0,37

Para a zeólita,(Quadro 6.12) comparando os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) aos ajustes dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordens, dos dados referentes aos lixiviados de P1 (0,68 e 0,79), P2 (0,83 e 0,88) e sintéticos (1600 mg N-NH<sub>3</sub>/L (0,55, 0,71) e 800 mg N-NH<sub>3</sub>/L (0,23 e 0,37)), apresentados no Quadro 6.12, é possível afirmar que o modelo de 2ª.ordem ajusta-se melhor a todos os dados experimentais em relação à zeólita.

Os resultados de experimentos realizados por Alshameri et al. (2014) visando testar a adsorção do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em zeólita clinoptilolita, permitiram deduzir que o modelo de 2ª. ordem de Lagergren apresentou o melhor ajuste as suas variáveis. Yusof et al. (2010), utilizando zeólita de cinzas de casca de arroz, visando remover amônia de solução aquosa, também obtiveram resultados que mostram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor.

#### b) Isotermas do processo de adsorção

Para a realização dos ensaios de adsorção e determinação das isotermas de adsorção em vermiculita expandida, foram utilizadas cinco concentrações do lixiviado de P1 (1700 mg/L, 1200 mg/L, 760 mg/L, 340 mg/L, 130 mg/L), cinco do lixiviado de P2 (700 mg/L, 550 mg/L, 450 mg/L, 350 mg/L e 200 mg/L) e seis do sintético (1700 mg/L, 1400 mg/L, 1100 mg/L, 800 mg/L; 500 mg/L e 200 mg/L). O tempo de realização dos experimentos foi definido de acordo com o tempo de equilíbrio determinado pelos experimentos de determinação da cinética, ou seja, de 8 horas para lixiviado de P1 e de P2, e de 4 horas para o lixiviado sintético. Entretanto, para garantir que o equilíbrio tivesse sido alcançado, o tempo de duração do experimento adotado foi de 10 horas para os lixiviados de P1 e de P2 e de 6 horas para lixiviado o sintético. Nos Quadros 6.13, 6.14 e 6.15 são apresentados os resultados obtidos.

QUADRO 6.13 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O LIXIVIADO DE P1

Temperatura (K)	288	296	303
Concentração (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	q <sub>eq</sub> (mgN-NH <sub>3</sub> /g <sub>vermiculita</sub> )		
130	0,11 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,63 ± 0,01
340	1,57 ± 0,16	1,75 ± 0,85	1,39 ± 0,66
760	3,52 ± 0,35	6,18 ± 0,69	7,04 ± 0,25
1200	10,04 ± 0,85	12,09 ± 0,16	13,89 ± 0,74
1700	13,24 ± 1,67	15,36 ± 0,18	16,00 ± 0,50

A análise dos resultados das isotermas para o lixiviado de P1 (Quadro 6.13) indica que a quantidade máxima adsorvida foi de 13,24 mg<sub>adsorvato</sub>/g<sub>adsorvente</sub>, 15,36 mg<sub>adsorvato</sub>/g<sub>adsorvente</sub> e 16,00 mg<sub>adsorvato</sub>/g<sub>adsorvente</sub> para as temperaturas de 288K, 296K e 303K, respectivamente. Assim, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura.

QUADRO 6.14 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O LIXIVIADO DE P2

Temperatura (K)	288	296	303
Concentração (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	q <sub>eq</sub> (mgN-NH <sub>3</sub> /g <sub>vermiculita</sub> )		
200	1,22 ± 0,15	1,23 ± 0,18	1,31 ± 0,21
350	2,30 ± 0,13	2,38 ± 0,18	3,21 ± 0,11
450	2,57 ± 0,68	3,96 ± 0,30	3,58 ± 0,46
550	3,62 ± 0,86	3,75 ± 0,55	3,89 ± 0,44
700	4,33 ± 0,12	4,68 ± 0,52	6,11 ± 0,00

Em relação à isoterma para o lixiviado de P2, os resultados apresentados (Quadro 6.14) mostram que as quantidades adsorvidas máxima e mínima foram de 4,33 e 1,22  $\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ , 4,68 e 1,23  $\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$  e 6,11 e 1,31  $\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$  para as temperaturas de 288K, 296K e 303K, respectivamente. Assim, dos dados apresentados foi possível deduzir que a quantidade adsorvida na concentração mais baixa foi similar (1,22; 1,23 e 1,31), porém, com o aumento da concentração, a temperatura influenciou no processo da adsorção (4,33; 4,68 e 6,11).

QUADRO 6.15 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O LIXIVIADO SINTÉTICO

Temperatura (K)	288	296	303
Concentração ( $\text{mgN-NH}_3/\text{L}$ )	$q_{\text{eq}}$ ( $\text{mgN-NH}_3/\text{g}_{\text{vermiculita}}$ )		
200	$2,26 \pm 0,10$	$1,77 \pm 0,19$	$2,32 \pm 0,05$
500	$4,27 \pm 0,57$	$4,31 \pm 1,17$	$5,08 \pm 0,90$
800	$7,54 \pm 0,52$	$7,09 \pm 0,47$	$7,74 \pm 0,42$
1100	$10,71 \pm 1,09$	$10,34 \pm 0,42$	$11,82 \pm 0,39$
1400	$11,15 \pm 0,27$	$12,01 \pm 1,39$	$12,30 \pm 0,28$
1700	$12,34 \pm 0,99$	$11,11 \pm 0,12$	$11,94 \pm 0,69$

Em relação aos dados apresentados para o lixiviado sintético (Quadro 6.15), nas altas temperaturas, as quantidades máximas adsorvidas ficaram próximas, enquanto que para P1 e para P2 isso não aconteceu. Isso ocorre, provavelmente devido a complexidade do lixiviado de P1 e de P2 em relação ao lixiviado sintético.

Para a realização dos ensaios de adsorção e determinação das isotermas de adsorção em zeólita, foram utilizadas, da mesma forma, cinco concentrações do lixiviado de P1 (1700 mg/L, 1200 mg/L, 760 mg/L, 340 mg/L, 130 mg/L), cinco do lixiviado de P2 (700 mg/L, 550 mg/L, 450 mg/L, 350 mg/L e 200 mg/L) e seis do sintético (1700 mg/L, 1400 mg/L, 1100 mg/L, 800 mg/L; 500 mg/L e 200 mg/L). O tempo de realização dos experimentos foi o tempo de equilíbrio determinado pelos experimentos de cinética. Este tempo foi de 12 horas para lixiviado de P1 e P2, e para o sintético de 8 a 12 horas. Entretanto, para garantir que o equilíbrio tivesse sido alcançado, o tempo de duração do experimento foi de 16 horas para os três lixiviados. Nos Quadros 6.16, 6.17 e 6.18 são apresentados os resultados obtidos.

QUADRO 6.16 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O LIXIVIADO DE P1

Temperatura (K)	288	296	303
Concentração ( $\text{mgN-NH}_3/\text{L}$ )	$q_{\text{eq}}$ ( $\text{mgN-NH}_3/\text{g}_{\text{zeólita}}$ )		
130	$1,82 \pm 0,35$	$2,74 \pm 0,09$	$2,63 \pm 0,06$
340	$6,88 \pm 0,71$	$8,21 \pm 0,45$	$8,39 \pm 0,60$
760	$9,55 \pm 1,31$	$11,98 \pm 2,22$	$11,52 \pm 3,01$
1200	$11,00 \pm 2,12$	$12,50 \pm 2,15$	$13,00 \pm 2,58$
1700	$15,61 \pm 0,60$	$15,94 \pm 1,26$	$16,38 \pm 0,48$



QUADRO 6.17: ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O LIXIVIADO DE P2

Temperatura (K)	288	296	303
Concentração (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	q <sub>eq</sub> (mgN-NH <sub>3</sub> /g <sub>Zeólita</sub> )		
200	0,22 ± 1,12	0,80 ± 0,14	0,83 ± 0,15
350	3,08 ± 0,24	3,68 ± 0,19	3,12 ± 0,25
450	3,69 ± 0,52	4,92 ± 0,19	5,22 ± 0,95
550	4,76 ± 0,33	5,23 ± 0,51	6,02 ± 0,38
700	6,42 ± 0,21	7,27 ± 0,65	7,89 ± 0,17

QUADRO 6.18 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O LIXIVIADO SINTÉTICO

Temperatura (K)	288	296	303
Concentração (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	q <sub>eq</sub> (mgN-NH <sub>3</sub> /g <sub>Zeólita</sub> )		
200	3,86 ± 0,27	3,71 ± 0,22	4,45 ± 0,30
500	4,98 ± 0,36	5,58 ± 0,33	7,33 ± 0,03
800	10,12 ± 0,40	10,12 ± 0,89	10,69 ± 1,11
1100	13,65 ± 2,62	11,80 ± 0,43	12,81 ± 1,92
1400	17,90 ± 0,84	17,94 ± 2,77	17,14 ± 1,49
1700	20,37 ± 0,21	20,25 ± 1,18	20,71 ± 1,84

A análise dos resultados experimentais utilizados para a obtenção das isotermas do lixiviado de P1 (Quadro 6.16) indica que a quantidade máxima adsorvida foi de 16,18mg<sub>adsorvato</sub>/g<sub>adsorvente</sub>, 15,94mg<sub>adsorvato</sub>/g<sub>adsorvente</sub> e 15,41mg<sub>adsorvato</sub>/g<sub>adsorvente</sub> para as temperaturas de 288K, 296K e 303K, respectivamente. Os valores próximos um do outro indicam que a temperatura não apresentou grande influência no processo de adsorção nas condições analisadas, diferentemente dos resultados obtidos com o lixiviado de P1 com vermiculita expandida. O mesmo acontece com o lixiviado de P2 e com o lixiviado sintético (Quadros 6.17 e 6.18, respectivamente).

#### b.1) Modelagem das isotermas de adsorção

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, por meio de regressão não linear utilizando o *software* Statistic® 7.0. As Figuras de 6.4 a 6.9 apresentam os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais da adsorção do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado real e sintético pelos adsorventes vermiculita expandida e zeólita.

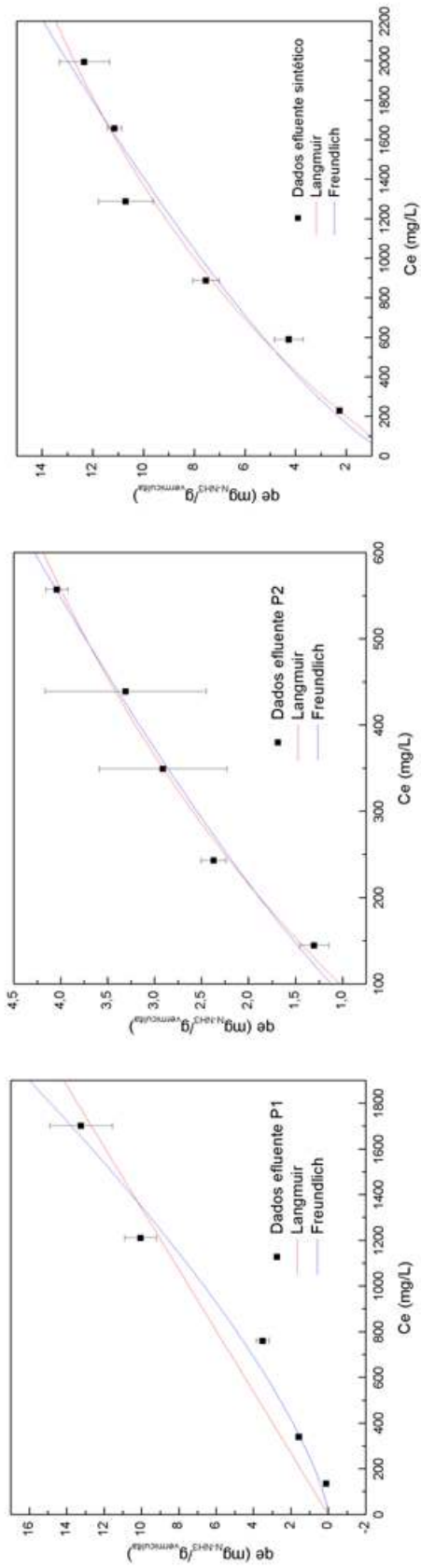


FIGURA 6.4 – MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS LIXIVIADOS DE P1, DE P2 E SINTÉTICO A 288 K – VERMICULITA EXPANDIDA

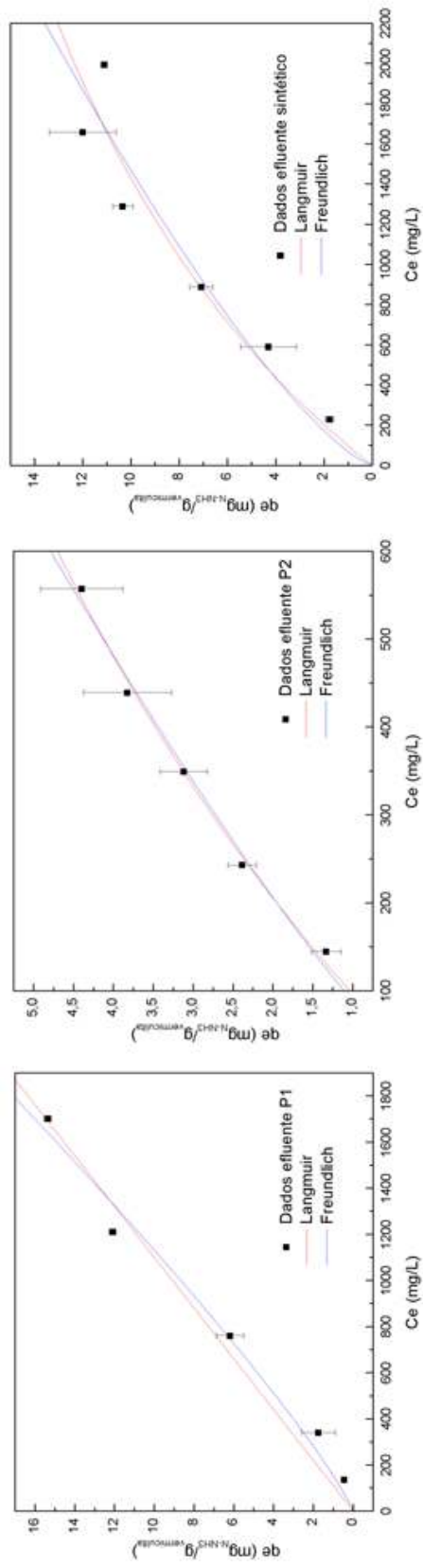


FIGURA 6.5 – MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS LIXIVIADOS DE P1, DE P2 E SINTÉTICO A 296 K – VERMICULITA EXPANDIDA

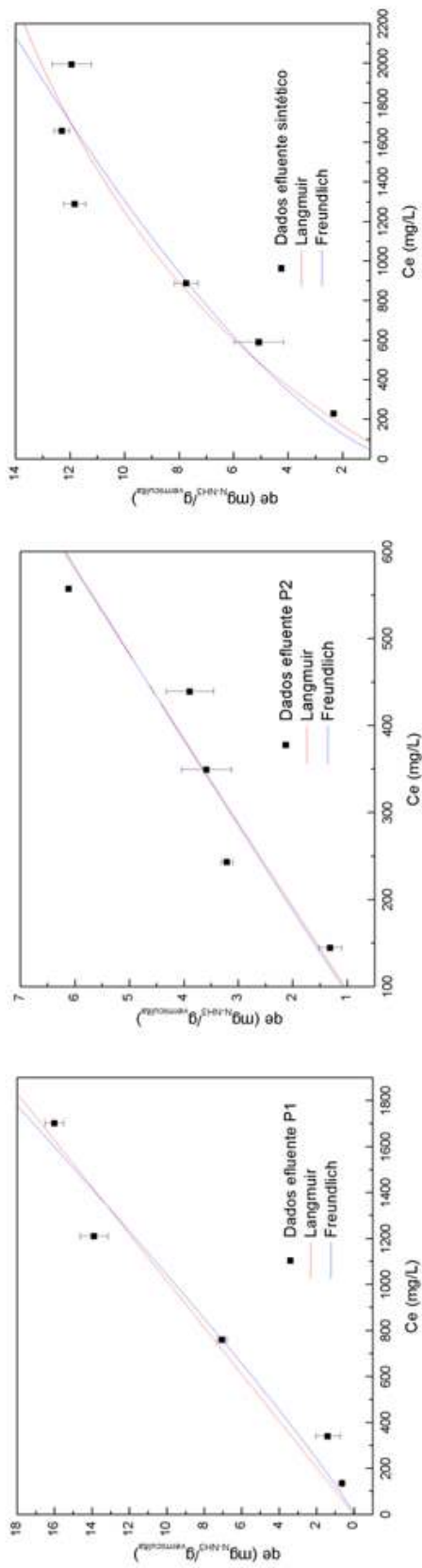


FIGURA 6.6 – MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS LIXIVIADOS DE P1, DE P2 E SINTÉTICO A 303 K – VERMICULITA EXPANDIDA

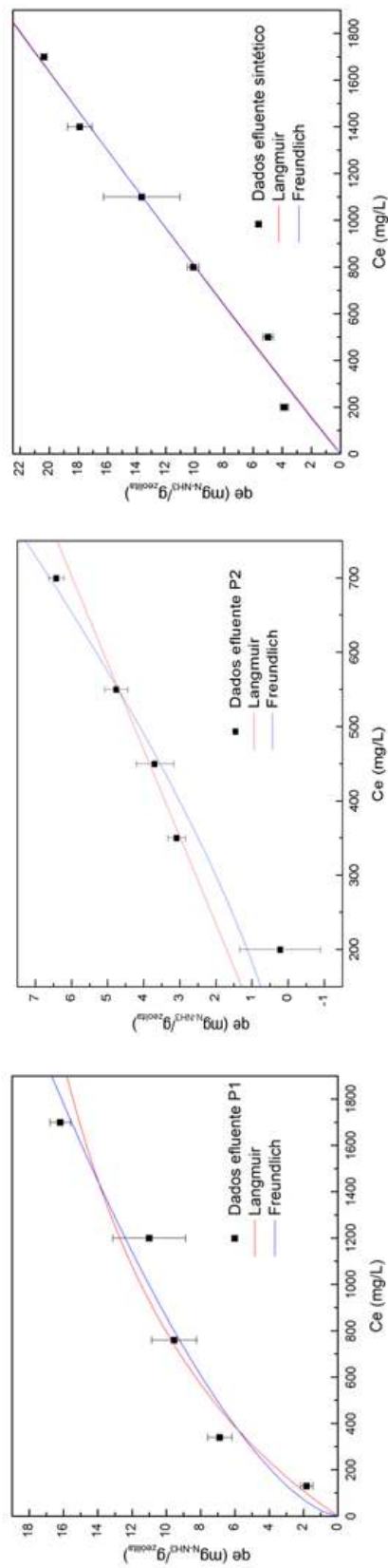


FIGURA 6.7 – MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS LIXIVIADOS DE P1, DE P2 E SINTÉTICO A 288 K – ZEÓLITA

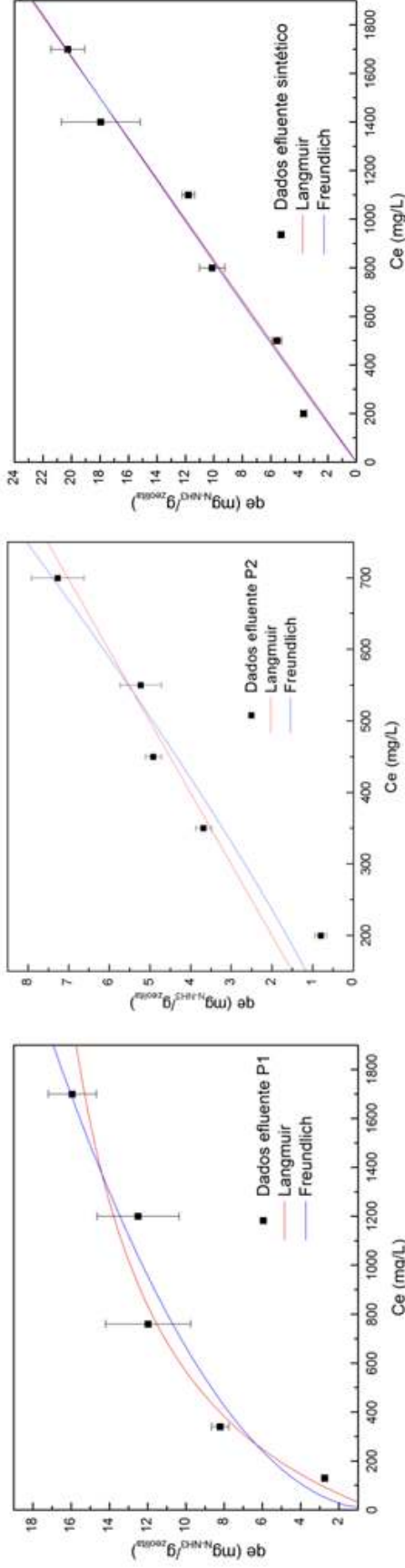


FIGURA 6.8 – MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS LIXIVIADOS DE P1, DE P2 E SINTÉTICO A 296 K – ZEÓLITA

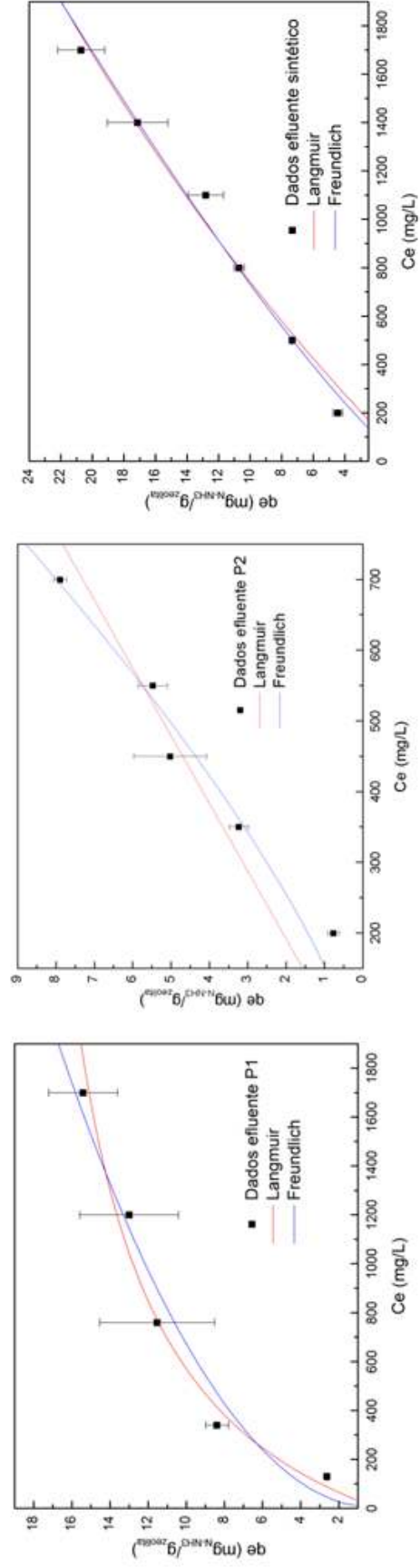


FIGURA 6.9 – MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS LIXIVIADOS DE P1, DE P2 E SINTÉTICO A 303 K – ZEÓLITA

Nos Quadros 6.19 e 6.20 são apresentados os valores estimados para os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, tanto para os lixiviados reais (P1 e P2), como para o sintético, utilizando a vermiculita expandida e a zeólita, respectivamente.

QUADRO 6.19 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DOS LIXIVIADOS DE P1, DE P2 E DO SINTÉTICO PARA A VERMICULITA

Isoterma		Langmuir				Freundlich			
Parâmetro		$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K_F$ ((mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	
P1	Temperatura (K)	288	20,11	0,95	$0,37 \cdot 10^{-7}$	1,00	0,97	$0,523 \cdot 10^{-3}$	0,74
		296	17,68	0,97	$0,51 \cdot 10^{-7}$	1,00	0,98	0,002996	0,87
		303	34,40	0,95	$0,36 \cdot 10^{-6}$	1,00	0,96	0,004738	0,91
P2	Temperatura (K)	288	28,73	0,99	$0,318 \cdot 10^{-3}$	0,68	0,98	0,015	1,11
		296	44,07	0,99	$0,212 \cdot 10^{-3}$	0,77	0,99	0,013	1,07
		303	45,60	0,92	$0,230 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,91	0,012	1,03
Sintético	Temperatura (K)	288	31,41	0,97	$0,34 \cdot 10^{-3}$	0,59	0,96	0,44	1,33
		296	29,78	0,94	$0,35 \cdot 10^{-3}$	0,59	0,93	0,41	1,33
		303	26,59	0,94	$0,48 \cdot 10^{-3}$	0,51	0,92	0,73	1,46

Nota:  $K_L$ =constante de Langmuir;  $R_L$ = parâmetro de equilíbrio;  $K_F$ = coeficiente de distribuição de Freundlich;  $n$  = indica a intensidade do processo de adsorção.

Analisando os dados apresentados no Quadro 6.19 é possível observar que os valores de  $R_L$  para o lixiviado de P1 são iguais a “1”, ou seja, sugere que o processo de adsorção é linear. A adsorção linear indica que os sítios ativos são homogêneos na energia e que não ocorre interação entre as espécies adsorvidas (PANUCCIO et al., 2009). Mas por outro lado, para o lixiviado de P2 e para o lixiviado sintético, os resultados de  $R_L$  estão entre os valores zero e uma unidade, indicando a favorabilidade do processo de adsorção. Além disso, os valores de “ $n$ ”, do modelo da isoterma de Freundlich, são menores que “1” para o lixiviado de P1 e maiores que “1” para o lixiviado de P2 e o lixiviado sintético. Segundo PANUCCIO et al., (2009) valores de “ $n$ ” menores que uma unidade sugere que o aumento da adsorção pode modificar o adsorvente e que a adsorção química predomina em vez da adsorção física. De acordo com Chand et al. (2014) quando o valor de “ $n$ ” é maior que “1”, como os valores apresentados para os lixiviados de P2 e sintético, sugere-se que ocorre a adsorção física.

Dos dados apresentados no Quadro 6.20, é possível observar que para o lixiviado de P1, os valores de  $R_L$  estão entre os valores de “0 e 1”, indicando a favorabilidade do processo de adsorção. Para o lixiviado de P2 e para o lixiviado sintético, os valores de  $R_L$  são iguais ou muito próximos a “1”, sugerindo que a adsorção é linear. Em relação aos valores de “ $n$ ” do modelo de Freundlich, seus valores para o lixiviado de P1 são maiores que “1”, sendo assim, há a indicação da ocorrência da adsorção física. Os valores de “ $n$ ” para o lixiviado de P2, por serem menores que “1”, sugerem que há a ocorrência de adsorção

química. Já os valores para esse mesmo parâmetro em relação ao lixiviado sintético, estes são próximos a uma unidade, indica que a adsorção é física.

QUADRO 6.20 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DO LIXIVIADOS DE P1, DE P2 E DO SINTÉTICO PARA A ZEÓLITA

Isoterma		Langmuir				Freundlich			
Parâmetro		$qm$ (m/g)	$R^2$	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K_F$ ((mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	
P1	Temperatura (K)	288	27,14	0,94	$0,73 \cdot 10^{-3}$	0,40	0,95	0,128	1,95
		296	20,79	0,96	0,0016	0,23	0,94	0,389	1,99
		303	20,32	0,97	0,0017	0,22	0,94	0,40	2,02
P2		288	79,77	0,88	$0,11 \cdot 10^{-6}$	1,00	0,98	$0,67 \cdot 10^{-3}$	0,71
		296	35,28	0,92	$0,15 \cdot 10^{-6}$	1,00	0,99	0,003	0,83
		303	15,00	0,91	$0,87 \cdot 10^{-7}$	1,00	0,91	0,001	0,73
Sintético		288	52,48	0,98	$0,24 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,98	0,432	1,01
		296	85,48	0,97	$0,14 \cdot 10^{-5}$	1,00	0,98	0,014	1,02
		303	93,78	0,98	$0,16 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,98	0,152	1,03

Nota:  $K_L$ =constante de Langmuir;  $R_L$ = parâmetro de equilíbrio;  $K_F$ = coeficiente de distribuição de Freundlich;  $n$  = indica a intensidade do processo de adsorção.

A diferença de comportamento para a vermiculita expandida e para a zeólita ocorre devido as diferenças das características físico-químicas dos adsorventes.

Em relação ao coeficiente de correlação ( $R^2$ ), é possível observar que para todas as temperaturas, lixiviados e adsorventes (Quadros 6.19 e 6.20), os valores são semelhantes. Assim sendo, foi necessário aplicar o método estatístico *SS* (*Sum of Squares*) para tentar determinar qual das isotermas é a mais adequada para os resultados obtidos.

Aos dados de equilíbrio foi aplicado o teste estatístico *SS*, calculado pela Equação (10), que fornece um forte argumento estatístico por tratar-se da adequação de cada modelo à descrição dos dados. Quanto menor o valor de *SS*, melhor é o ajuste. Nos Quadros 6.21 e 6.22 são apresentados os resultados da aplicação desta ferramenta estatística.

QUADRO 6.21 - VALORES DE *SS* PARA CADA UM DOS MODELOS E TEMPERATURAS ESTUDADOS COM A VERMICULITA

Modelo	P1			P2			Sintético		
	Temperatura (K)								
	288	296	303	288	296	303	288	296	303
Langmuir (mg/g)	0,39	0,35	0,59	0,51	0,37	0,34	0,60	0,68	0,71
Freundlich (mg/g)	0,56	0,41	0,61	0,51	0,38	0,35	0,53	0,60	0,61

Dos dados apresentados no Quadro 6.21, pode-se deduzir que o modelo de Langmuir ajustou-se melhor para o lixiviado de P1, principalmente nas temperaturas mais baixas, enquanto o modelo de Freundlich apresentou-se mais adequado para o lixiviado sintético. Em relação ao lixiviado de P2, como os valores ficaram muito próximos um do

outro, não é possível determinar qual é o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais. Essas afirmações vão ao encontro com os resultados obtidos e apresentados nos Quadros 6.19 e 6.20.

QUADRO 6.22 - VALORES DE SS PARA CADA UM DOS MODELOS E TEMPERATURAS ESTUDADOS COM A ZEÓLITA

Modelo	P1			P2			Sintético		
	Temperatura (K)								
	288	296	303	288	296	303	288	296	303
Langmuir (mg/g)	0,52	0,51	0,49	0,28	0,28	0,28	0,34	0,39	0,28
Freundlich (mg/g)	0,48	0,38	0,32	0,28	0,29	0,28	0,34	0,39	0,35

Para zeólita (Quadro 6.22), com o lixiviado de P1, o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi de Freundlich. Já para os lixiviados de P2 e sintético, devido a igualdade dos valores obtidos, não foi possível determinar qual é o modelo de isoterma que se ajustou melhor aos dados experimentais. Apenas para o lixiviado sintético, a temperatura de 303 K, que é possível observar que o modelo de Langmuir que se ajustou melhor aos dados experimentais.

O modelo da isoterma de Langmuir é baseado na consideração que a adsorção é restrita à monocamada em que a mesma está localizada, isto é, apenas um número fixo de sítios acessíveis estão disponíveis na superfície adsorvente, sendo que todos os sítios possuem a mesma energia. Dessa forma, cada sítio pode reter uma única molécula do adsorvato (TCHOBANOGLOUS et al., 2003; SEADER e HENLEY, 2006). Por outro lado, o modelo de Freundlich não prevê o estado de saturação do processo de adsorção. Desta forma, a adsorção pode ser considerada em várias camadas (REED e MATSUMOTO, 1993).

### c) Termodinâmica do processo de adsorção

Para a avaliação das características termodinâmicas do processo adsorvivo foram avaliadas a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), a entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a entropia ( $\Delta S^\circ$ ), para os lixiviados de P1, P2 e lixiviado sintético, de acordo com as temperaturas (288K, 296K e 303K). Os resultados são apresentados nos Quadros 6.23 (adsorvente vermiculita expandida) e 6.24 (adsorvente zeólita).

Dos dados apresentados nos Quadros 6.23 e 6.24, para todos os parâmetros analisados, foram obtidos valores negativos para energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) e valores positivos, para entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ). De acordo com a literatura (KARADAG, 2007; ISLAM e PATEL, 2010; TU et al., 2012; CHEN e LU, 2013; LIU et al., 2013; ALSHAMERI et

al., 2014; YANG et al., 2014), valores negativos de  $\Delta G$  confirmam a viabilidade e espontaneidade do processo de sorção. Valores positivos de  $\Delta S$  refletem a afinidade entre adsorvente e adsorbato, além de sugerir um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. Valores positivos de  $\Delta H$  indicam uma natureza endotérmica do processo de sorção, ou seja, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura. O resultado da natureza endotérmica foi consistente com o apresentado nos Quadros 6.13 a 6.18.

QUADRO 6.23: PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A ADSORÇÃO DO NITROGÊNIO AMONIACAL EM VERMICULITA EXPANDIDA

Temperatura (K)	Lixiviado						Lixiviado Sintético		
	P1			P2			$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)
	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)			
288	-6,03	100,90	372,79	-21,36	31,35	182,34	-23,03	30,70	181,21
296	-10,60			-22,26			-19,54		
303	-11,50			-24,14			-26,15		

QUADRO 6.24 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A ADSORÇÃO DO NITROGÊNIO AMONIACAL EM ZEÓLITA

Temperatura (K)	Lixiviado						Lixiviado sintético		
	P1			P2			$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/molK)
	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/molK)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/molK)			
288	-35,59	455,12	1,71	-12,53	303,82	1,11	-33,64	224,39	0,89
296	-59,90			-30,16			-35,01		
303	-60,44			-28,42			-47,45		

Widiastuti, et al. (2011) removendo amônio de águas cinzas usando zeólita natural obtiveram valores negativos somente para o parâmetro  $\Delta G^\circ$  (-19,52; -20,45; -22,91 kJ/mol), indicando a espontaneidade do processo de adsorção. E valores positivos para os parâmetros  $\Delta H^\circ$  (30,96 kJ/mol) sugerindo processo endotérmico e  $\Delta S^\circ$  (0,17 kJ/mol K) indicando aumento da entropia na interface sólido/líquido durante a adsorção. Resultados esses parecidos com os obtidos neste trabalho.

Alshameri et al (2014) estudando remoção de amônio em zeólitas, obtiveram como resultado valores negativos para  $\Delta G^\circ$  (-2,221; -2,849; -4,328 kJ/mol),  $\Delta H^\circ$  (-3413,24 kJ/mol) e  $\Delta S^\circ$  (-11,44; -11,068; -10,726 kJ/mol K). Os autores concluíram que há a indicação de espontânea, processo exotérmico e uma diminuição da entropia na interface sólido/líquido durante a troca de amônio com a zeólita.



### 6.2.2. Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo de fluxo contínuo em escala de bancada

O desempenho da coluna de adsorção em leito fixo é descrito por meio das curvas de ruptura que relacionam a razão da concentração final sobre concentração inicial ( $C/C_0$ ) em função do tempo.

Para determinar o melhor resultado da coluna de adsorção considerando as condições operacionais previamente estabelecidas (CVA, altura do leito, lixiviado e adsorvente), as curvas de ruptura resultantes dos experimentos foram analisadas sob três efeitos, da altura do leito, da CVA e da capacidade de adsorção.

#### a) Efeito da altura do leito

Para avaliar o efeito da altura do leito é necessário fixar a CVA e variar a altura do leito. O resultado do efeito da altura do leito pode ser observado nos Quadros 6.25, 6.26 e 6.27 e nas Figuras 6.10, 6.11 e 6.12.

QUADRO 6.25: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA – LIXIVIADO DE P2 E VERMICULITA EXPANDIDA

Adsorvente	Lixiviado	Altura do leito (cm)	CVA (kg/m <sup>3</sup> d)	Tempo de ruptura (h)	Tempo de exaustão (h)
Vermiculita expandida	P2	12,0 – C1	1	13	103
		18,7 – C2		12	82
		25,2 – C3		12	96
		12,0 – C1	2,5	3	100
		18,7 – C2		2	78
		25,2 – C3		2	75
		12,0 – C1	5	1,5	19
		18,7 – C2		0,75	18
		25,2 – C3		2	16

NOTA:  $C_0$  N-NH<sub>3</sub> = 600 mg/L

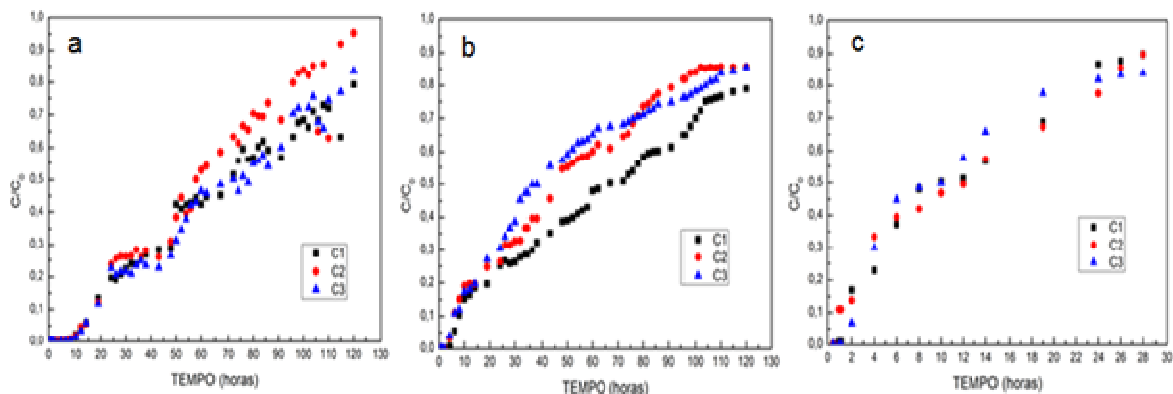


FIGURA 6.10 - CURVAS DE RUPTURA PARA LIXIVIADO DE P2 E VERMICULITA EXPANDIDA a) CVA = 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, COLUNAS DE 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; b) CVA = 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, COLUNAS DE 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; c) CVA = 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, COLUNAS DE 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm

Como pode ser observado no Quadro 6.25 e na Figura 6.10, para a adsorção do lixiviado de P2 e vermiculita expandida para as três CVAs de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d (Figura 6.10a); 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d (Figura 6.10b) e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d (Figura 6.10c) foi a coluna de 12 cm de altura de leito foi a que apresentou o maior tempo para atingir o ponto de exaustão (103 horas, 100 horas e 19 horas, respectivamente).

QUADRO 6.26: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA – LIXIVIADO DE P2 E ZEÓLITA

Adsorvente	Lixiviado	Altura do leito (cm)	CVA (kg/m <sup>3</sup> .d)	Tempo de ruptura (h)	Tempo de exaustão (h)
Zeólita	P2	12,0 – C1	1	10	105
		18,7 – C2		8	82
		25,2 – C3		10	91
		12,0 – C1	2,5	3	56
		18,7 – C2		1	60
		25,2 – C3		6	75
		12,0 – C1	5	0,75	27
		18,7 – C2		0,75	28
		25,2 – C3		0,75	25

NOTA: C<sub>0</sub> N-NH<sub>3</sub> = 600 mg/L

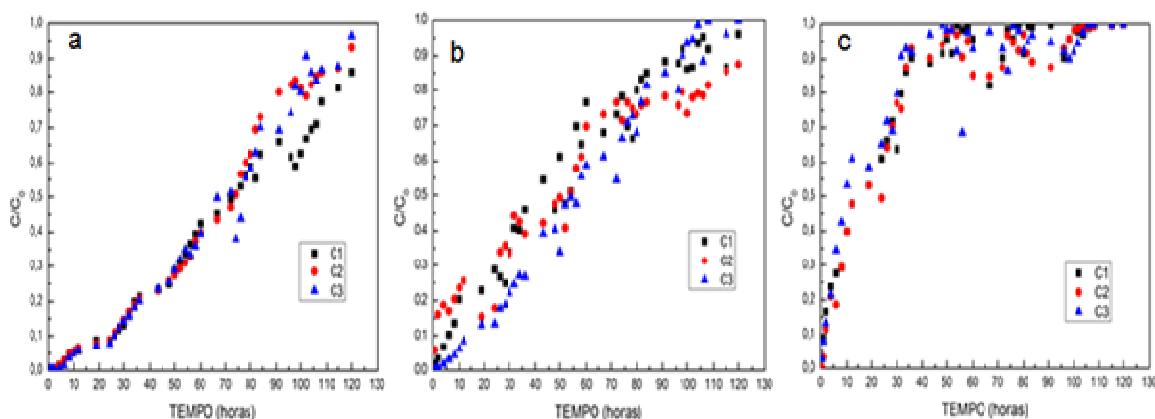


FIGURA 6.11 - CURVAS DE RUPTURA PARA LIXIVIADO DE P2 E ZEÓLITA a) CVA = 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; b) CVA = 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; C) CVA = 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm

Com a análise dos experimentos com o lixiviado de P2 e zeólita (Quadro 6.26 e Figura 6.11) é possível observar que: para a CVA de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d o maior tempo para atingir o ponto de exaustão foi de 105 horas para a coluna de 12 cm de altura de leito; para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d o maior tempo para atingir o ponto de exaustão foi de 75 horas para a coluna de 25,2 cm de altura de leito e; para a CVA de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d o maior tempo para atingir o ponto de exaustão foi de 28 horas para a coluna de 18,7 cm de altura de leito.

Os tempos para atingir o ponto de exaustão do lixiviado de P2 e vermiculita expandida e com zeólita foram próximos. Para ambos os adsorventes, a CVA que obteve o maior tempo de exaustão foi a de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d para a coluna de 12 cm de altura de leito.

QUADRO 6.27: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA – LIXIVIADO DE P1 E ZEÓLITA

Adsorvente	Lixiviado	Altura do leito (cm)	CVA (kg/m <sup>3</sup> d)	Tempo de ruptura (h)	Tempo de exaustão (h)
Zeólita	P1	12,0 – C1	1	12	80*
		18,7 – C2		14	82*
		25,2 – C3		13	100*
		12,0 – C1	2,5	5	81
		18,7 – C2		5	87
		25,2 – C3		5	79
		12,0 – C1	5	4	48
		18,7 – C2		1	43
		25,2 – C3		0,75	31

\*não atingiu 70%. Assim são valores referentes a 55%; C<sub>0</sub> N-NH<sub>3</sub> = 2261 mg/L

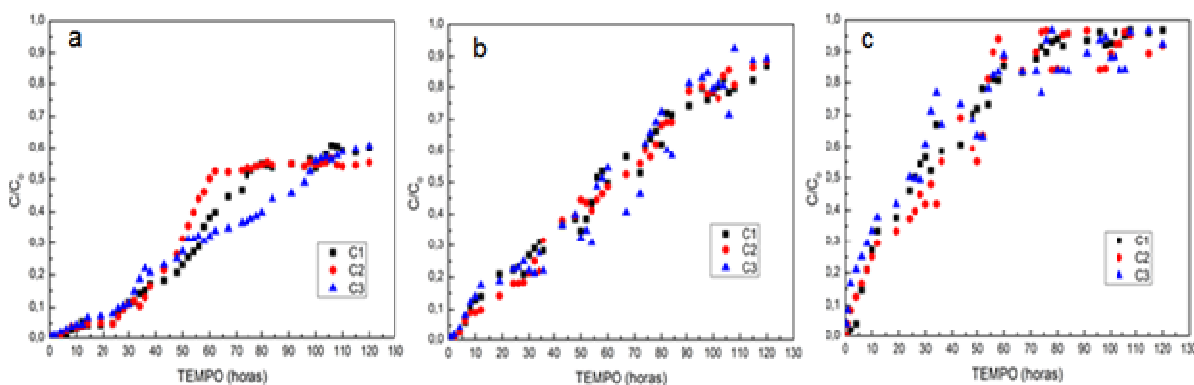


FIGURA 6.12 - CURVAS DE RUPTURA PARA LIXIVIADO DE P1 E ZEÓLITA a) CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; b) CVA = 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; C) CVA = 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm

Como pode ser observado na Figura 6.12, as curvas de ruptura não alcançaram 70%. Assim sendo, os dados referentes aos tempos para atingir o ponto de exaustão foram determinados considerando 55% da concentração inicial.

Os resultados dos experimentos utilizando o lixiviado de P1 em coluna de leito fixo preenchida com zeólita (Quadro 6.27 e Figura 6.12) apresentaram para a CVA de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, o maior tempo para atingir o tempo de exaustão que foi de 100 horas para a coluna de 25,2 cm de altura de leito. Para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, foi a coluna de 18,7 cm de altura de leito que obteve o maior tempo para atingir o tempo de exaustão (87 horas). E para a CVA de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d o maior tempo para atingir o tempo de exaustão foi de 48 horas, para a coluna de 12 cm.

Esses valores são maiores em comparação com os obtidos por Dias (2013) utilizando o lixiviado de P1, com vermiculita expandida. Os tempos para atingir o ponto de exaustão determinados por Dias (2013) foram de 67 horas para CVA de 1 KgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, com a coluna de 18,7cm de altura de leito; 72 horas para a CVA de 2,5 KgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d com a coluna de 18,7 cm de altura de leito e; 54 horas para CVA de 5 KgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d com a coluna de 25,2 cm de altura de leito.

Assim, considerando apenas o efeito da altura do leito, as colunas com alturas de 12 cm, 12 cm e 25,2 cm apresentaram o melhor resultado para as seguintes características: lixiviado de P2 com vermiculita, lixiviado de P2 com zeólita e lixiviado de P1 com zeólita, respectivamente, isso porque obtiveram os maiores tempos para atingir o ponto de exaustão (103 horas, 105 horas e 100 horas, respectivamente) e, assim, proporcionando um tempo de vida útil maior do leito. Para o lixiviado de P1 e vermiculita expandida Dias (2013) obteve o maior tempo de exaustão (72 horas) para a altura de leito foi de 18,7 cm, para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d.

#### b) Efeito da Carga Volumétrica Aplicada (CVA)

Para avaliar o efeito da CVA é necessário fixar a altura do leito e variar a CVA. Assim, foram realizados ensaios nas três alturas de leito (12; 18,7 e 25,2 cm) e nas três CVA (1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d; 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d) em estudo.

Analisando os resultados obtidos e apresentados nos Quadros 6.28, 6.29 e 6.30 e nas Figuras 6.13; 6.14 e 6.15, é possível observar que a curva de ruptura torna-se mais acentuada à medida que a vazão de alimentação aumenta, causando um decréscimo significativo no tempo para atingir o ponto de ruptura. Por exemplo, para o lixiviado de P2 com vermiculita, na altura do leito de 12 cm, o tempo para atingir o ponto de ruptura caiu de 13 horas, para 3 horas, aumentando a CVA de 1kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d. Este resultado era esperado, pois quanto maior a vazão, menor é o tempo de contato do soluto presente na solução com o adsorvente, dificultando o fenômeno de difusão intrapartícula nos poros do adsorvente (etapa 3 da Figura 3.6). Conforme apresentado nos Quadros 6.28, 6.29 e 6.30 e nas Figuras 6.13, 6.14 e 6.15, em todas as alturas de leito estudadas (12, 18,7 e 25,2 cm) e em todas as CVA avaliadas (1, 2,5 e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> d), foi com a maior carga aplicada (5 kg/m<sup>3</sup> d), ou seja, a maior vazão, que o ponto de ruptura foi de menor valor, ou seja, nessas condições, a adsorção provavelmente foi mais na superfície do adsorvente.

Analisando os dados apresentados no Quadro 6.28 e na Figura 6.13 é possível observar que, foi a coluna de 12 cm de altura de leito que apresentou maior tempo para

atingir o ponto de exaustão para as três CVA (1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d (103 horas); 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d (100 horas) e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d (19 horas)) estudadas.

QUADRO 6.28: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA (EFEITO DA CVA) – LIXIVIADO DE P2 E VERMICULITA EXPANDIDA

Adsorvente	Lixiviado	CVA (kg/m <sup>3</sup> d)	Altura do leito (cm)	Tempo de ruptura (h)	Tempo de exaustão (h)
Vermiculita	P2	1,0	12 – C1	13	103
		2,5		3	100
		5,0		1,5	19
		1,0	18,7 – C2	12	82
		2,5		2	78
		5,0		0,75	18
		1,0	25,2 – C3	12	96
		2,5		2	75
		5,0		2	16

NOTA: C<sub>0</sub> N-NH<sub>3</sub> = 600 mg/L

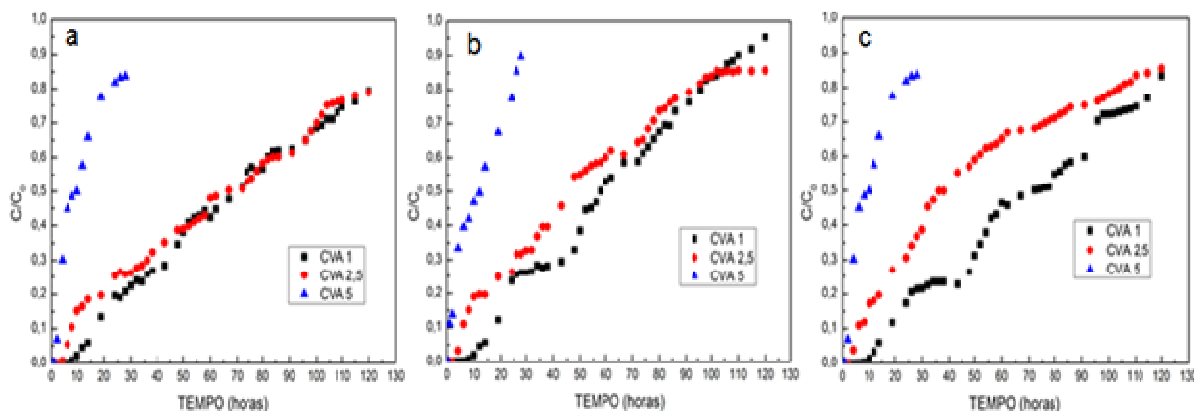


FIGURA 6.13 - CURVAS DE RUPTURA PARA LIXIVIADO DE P2 E VERMICULITA EXPANDIDA a) ALTURA DO LEITO = 12 cm, CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d; b) ALTURA DO LEITO = 18,7 cm, CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e a) ALTURA DO LEITO = 25,2 cm, CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d

QUADRO 6.29: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA (EFEITO DA CVA) – LIXIVIADO DE P2 E ZEÓLITA

Adsorvente	Lixiviado	CVA (Kg/m <sup>3</sup> d)	Altura do leito (cm)	Tempo de ruptura (h)	Tempo de exaustão (h)
Zeólita	P2	1,0	12	10	105
		2,5		3	56
		5,0		0,75	27
		1,0	18,7	8	82
		2,5		1	60
		5,0		0,75	28
		1,0	25,2	10	91
		2,5		6	75
		5,0		0,75	25

NOTA: C<sub>0</sub> N-NH<sub>3</sub> = 600 mg/L

Para o lixiviado de P2, a coluna de 12 cm de altura de leito preenchida com zeólita (Quadro 6.29 e Figura 6.14), apresentou o maior tempo para atingir o ponto de exaustão, quando aplicada a CVA de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d (105 horas). Para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, foi a coluna com 25,2 cm de altura de leito que obteve o maior tempo (75 horas). E para a CVA de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d foi a coluna com 18,7 cm de altura de leito com 28 horas.

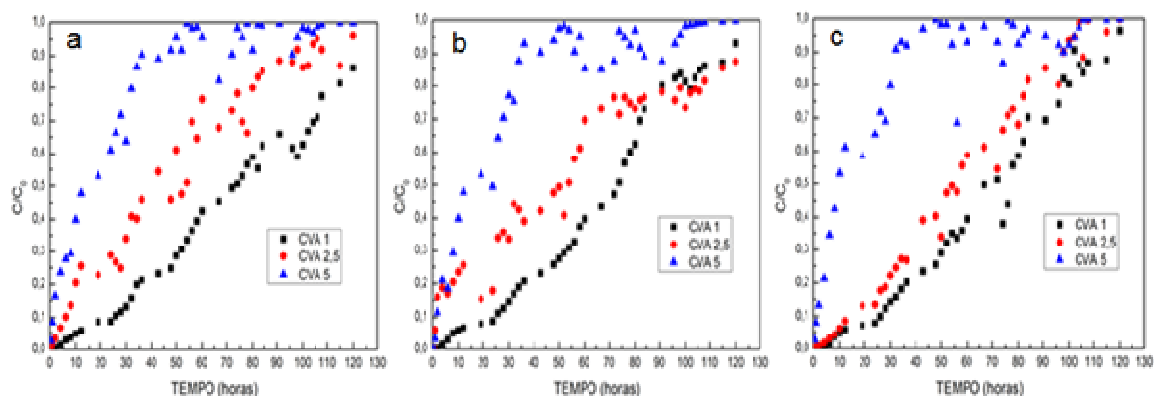


FIGURA 6.14 - CURVAS DE RUPTURA PARA LIXIVIADO DE P2 E ZEÓLITA a) ALTURA DO LEITO = 12 cm, CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d; b) ALTURA DO LEITO = 18,7 cm, CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d

QUADRO 6.30: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA (EFEITO DA CVA) – LIXIVIADO DE P1 E ZEÓLITA

Adsorvente	Lixiviado	CVA (Kg/m <sup>3</sup> .d)	Altura do leito (cm)	Tempo de ruptura (h)	Tempo de exaustão (h)
Zeólita	P1	1,0	12	12	80*
		2,5		5	81
		5,0		4	48
		1,0	18,7	14	82*
		2,5		5	87
		5,0		1	43
		1,0	25,2	13	100*
		2,5		5	79
		5,0		0,75	31

\*não atingiu 70%. Assim são valores referentes a 55%; C<sub>0</sub> N-NH<sub>3</sub> = 2261 mg/L

Os experimentos utilizando o lixiviado de P1 e zeólita (Quadro 6.30 e Figura 6.15) apresentaram os seguintes resultados: para a carga aplicada de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d foi a coluna de 25,2 cm de altura de leito que obteve o maior tempo (100 horas) para atingir o ponto de exaustão. Já para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, foi a coluna de 18,7 cm de altura de leito com o tempo de 87 horas para atingir o ponto de exaustão. E para a CVA de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d foi a coluna de 12 cm de altura de leito com o tempo de 48 horas.

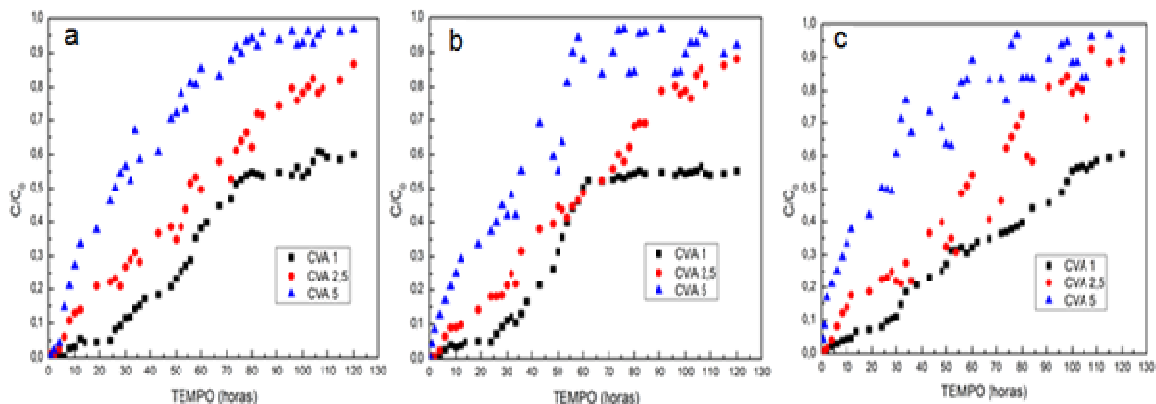


FIGURA 6.15 - CURVAS DE RUPTURA PARA LIXIVIADO DE P1 E ZEÓLITA a) ALTURA DO LEITO = 12 cm, CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d; b) ALTURA DO LEITO = 18,7 cm, CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e a) ALTURA DO LEITO = 25,2 cm, CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d

Dias (2013), realizando ensaios com o lixiviado de P1 e com vermiculita expandida, obteve os seguintes resultados: para a carga de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> d, a coluna preenchida com 18,7 cm de altura de leito foi a que apresentou maior tempo para atingir o ponto de exaustão (67 horas). Para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, foi a coluna com 18,7 cm, que obteve o maior tempo (72 horas). E, finalmente, para a CVA de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, foi a coluna com 25,2 cm com o tempo de 54 horas.

Desta forma, considerando apenas as curvas de ruptura em função da Carga Volumétrica Aplicada (CVA) a carga que obteve melhor resultado foi a de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d (103 horas, 105 horas e 100 horas, respectivamente para os lixiviados de P2 com vermiculita e com zeólita e de P1 com zeólita). Este resultado se deve as vazões menores utilizadas para se obter a CVA e conseqüentemente velocidades menores, resultando em uma vida útil maior do leito.

### c) Efeito da capacidade de adsorção

A capacidade de adsorção foi determinada mediante aplicação da Equação 17, conforme apresentado na Sessão 5.3.2.

Analisando as Figuras 6.16, 6.17 e 6.18 é possível observar que para todas as CVA estudadas, a capacidade de adsorção é praticamente a mesma no início do processo de adsorção.

Nos experimentos com o lixiviado de P2, utilizando a vermiculita expandida como adsorvente, as três alturas de leito apresentaram a mesma tendência até 45, 25 e 9 horas para as CVA de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d; 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, respectivamente (Figura 6.16). Assim, quanto maior a CVA aplicada, menor é o tempo da mesma tendência

das três alturas de leito. Para a CVA de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d foi a coluna de 25,2 cm de altura de leito que apresentou maior capacidade de adsorção (7,21 mg/g), em 76 horas. Para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, foi a coluna de 25,2 cm de altura de leito, com a capacidade de adsorção de 20,90 mg/g em 110 horas; e para a CVA de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, foi a coluna com altura de leito de 18,7 cm, com o valor de 4,18 mg/g em 12 horas.

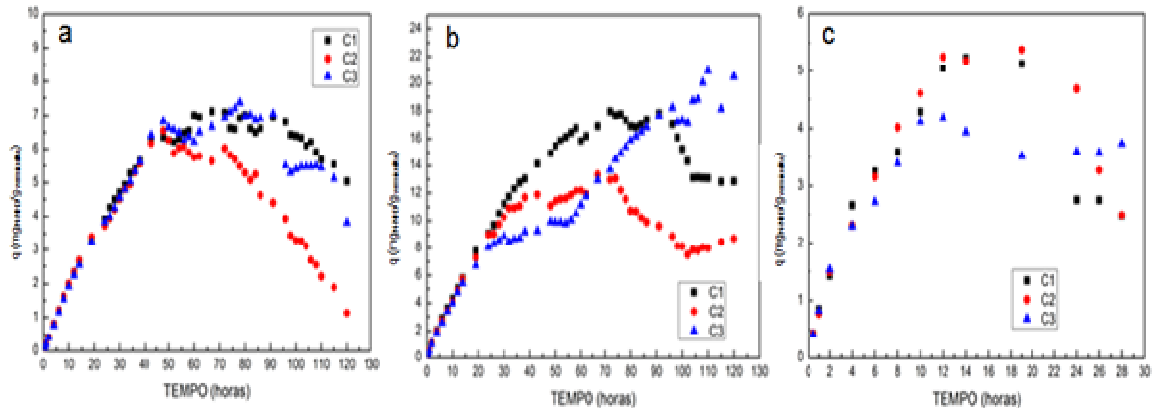


FIGURA 6.16 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA LIXIVIADO DE P2 E VERMICULITA EXPANDIDA a) CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; b) CVA = 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; C) CVA = 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm

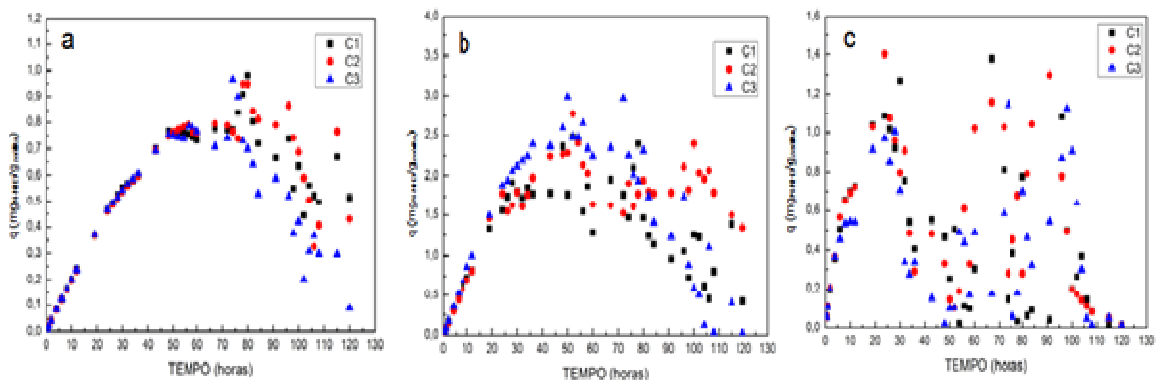


FIGURA 6.17 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA LIXIVIADO DE P2 E ZEÓLITA a) CVA = 1 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; b) CVA = 2,5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; C) CVA = 5 kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm

Com o lixiviado de P2, utilizando zeólita, como adsorvente apenas o ensaio com a menor carga (CVA de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d) apresentou valor diferente da tendência em relação aos obtidos pelo ensaio com a vermiculita expandida. Enquanto com a carga de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d a tendência das três alturas de leito foi de 65 horas, para as outras duas cargas, de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d foi de 25 e de 9 horas, respectivamente (Figura 6.17). Na carga de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d foi a coluna de 12 cm de altura do leito que obteve a maior capacidade de adsorção (0,98 mg/g) com 80 horas de experimento. Na carga de 2,5 kg N-



$\text{NH}_3/\text{m}^3\text{d}$  foi a coluna de 25,2 cm de altura de leito que obteve a maior capacidade de adsorção (2,98 mg/g) com 50 horas de ensaio. E na carga de 5 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$  foi a coluna de 18,7 cm de altura de leito que obteve a maior capacidade de adsorção (1,40 mg/g), com 24 horas de ensaio.

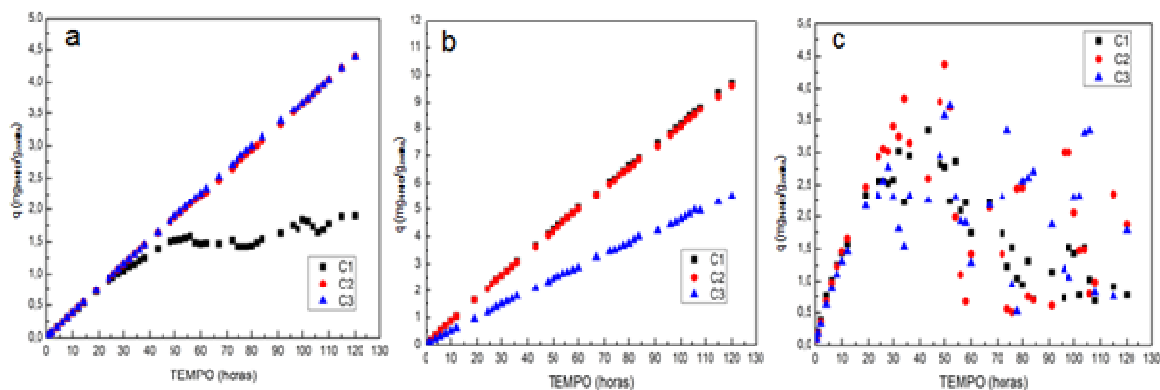


FIGURA 6.18 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA LIXIVIADO DE P1 E ZEÓLITA a)  $\text{CVA} = 1 \text{ kgN-NH}_3/\text{m}^3\text{.d}$ , colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; b)  $\text{CVA} = 2,5 \text{ kgN-NH}_3/\text{m}^3\text{.d}$ , colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm; c)  $\text{CVA} = 5 \text{ kgN-NH}_3/\text{m}^3\text{.d}$ , colunas de 12 cm, 18,7 cm, e 25,2 cm

Por outro lado, o lixiviado de P1, e zeólita (Figura 6.18), para a carga de 1 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ , as três alturas de leito seguem a mesma tendência até, aproximadamente, 40 horas. Para a carga 2,5 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ , as três alturas de leito possuem a capacidade de adsorção crescente. Para a carga de 5 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ , as três alturas de leito possuem a mesma tendência por, aproximadamente, 20 horas. Para a carga de 1 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ , a maior capacidade de adsorção (4,40 mg/g) foi obtida para um tempo de 120 horas, com as colunas de 18,7 e 25,2 cm de altura de leito. Para a carga de 2,5 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ , a maior capacidade de adsorção (9,60 mg/g) foi obtida pela coluna de 12 cm de altura de leito, com 120 horas. E para a carga 5 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ , a maior capacidade de adsorção (4,40 mg/g) foi obtida pela coluna de 18,7 cm de altura de leito, com 50 horas de ensaio. Dias (2013) com o lixiviado de P1 e com vermiculita expandida obteve a maior capacidade de adsorção na coluna de 25,2 cm, com a carga de 5 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ .

Considerando apenas a capacidade de adsorção, para os ensaios com vermiculita, a altura de leito que apresentou maior capacidade de adsorção foi a de 25,2 cm, com a carga de 2,5 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ . Mesmo resultado foi obtido com zeólita utilizando o lixiviado de P2. Já com zeólita, com o lixiviado de P1, a coluna que apresentou maior capacidade de adsorção foi a coluna de 12 cm de altura, com a carga de 2,5 kg  $\text{N-NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ .

#### d) Caracterização dos lixiviados resultantes dos ensaios em escala de bancada

Durante os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo em escala de bancada foram coletadas amostras a cada duas horas para a caracterização do lixiviado após

adsorção. Os ensaios foram realizados para as três colunas estudadas, com alturas de preenchimento (12,0; 18,7 e 25,2 cm), denominadas C1, C2 e C3, respectivamente; para os dois adsorventes utilizados, vermiculita expandida e zeólita. Como base para desenvolvimento dos ensaios de adsorção os lixiviados de P1 e de P2 foram caracterizados para determinação das concentrações iniciais e finais dos parâmetros de interesse para o estudo, principalmente DQO e N-NH<sub>3</sub> (Quadro 6.31). A caracterização dos lixiviados utilizados nos ensaios em batelada teve como objetivo identificar a eficiência da remoção do N-NH<sub>3</sub> além de outros parâmetros como, por exemplo, a DQO. O cálculo foi determinado mediante aplicação da Equação 18, conforme apresentado na Sessão 5.3.2.

QUADRO 6.31 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS APÓS A ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO EM ESCALA DE BANCADA

Lixiviado/ Adsorvente	CVA	Amostra	Unidade	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N-NH <sub>3</sub>	DQO	COD	pH	
P2 Vermiculita	1,0	BR	mg/L	376,8	413,6	537,6	1774,2	797,0	8,6	
		C1	%	24,9	18,6	35,3	71,9	62,0	8,3	
		C2	%	1,7	1,9	23,3	57,8	73,6	8,5	
		C3	%	8,7	0,7	16,4	57,1	65,2	8,4	
	2,5	C1	%	32,1	44,3	21,1	72,3	71,7	8,4	
		C2	%	28,2	37,7	25,6	85,1	73,6	8,3	
		C3	%	64,5	36,4	20,7	81,4	64,0	8,2	
	5,0	C1	%	26,0	29,8	23,6	72,8	67,2	8,3	
		C2	%	18,8	19,8	23,6	76,2	82,6	8,2	
		C3	%	36,2	4,7	37,0	68,4	62,7	8,3	
	P1 Zeólita	1,0	BR	mg/L	0,29	0,5	2387,7	3063,0	538,1	8,8
			C1	%	1,3	36,2	40,0	31,2	4,4	8,6
C2			%	13,2	44,7	44,7	32,3	5,8	8,7	
C3			%	1,3	51,1	39,3	36,8	3,4	8,2	
2,5		C1	%	52,6	25,5	12,5	9,5	10,9	8,7	
		C2	%	52,6	23,4	9,9	11,1	11,9	8,2	
		C3	%	50,0	29,8	5,6	26,9	11,9	8,5	
5,0		C1	%	59,2	17,0	1,6	4,3	24,4	8,4	
		C2	%	60,5	17,0	5,5	3,9	15,7	8,8	
		C3	%	60,5	21,3	5,3	5,4	12,9	8,4	
P2 Zeólita		1,0	BR	mg/L	201,1	209,8	848,2	1738,8	733,2	8,6
			C1	%	20,9	18,4	5,7	14,7	71,9	8,4
	C2		%	16,3	9,0	4,1	32,3	75,7	8,2	
	C3		%	18,4	8,4	4,2	28,8	75,6	8,5	
	2,5	C1	%	23,4	51,2	3,7	55,9	68,4	8,5	
		C2	%	9,5	20,9	3,6	71,0	79,3	8,1	
		C3	%	10,4	24,7	3,7	64,1	75,1	8,4	
	5,0	C1	%	0,6	16,1	3,8	65,9	72,1	8,2	
		C2	%	26,7	11,5	3,9	71,9	73,7	8,5	
		C3	%	35,2	4,6	3,8	64,9	74,3	8,5	

Nota: BR = Bruto

Em relação aos ensaios com vermiculita expandida, para o lixiviado de P2, os valores mais elevados obtidos para a eficiência de remoção da concentração de DQO foram

obtidos para a C2, quando aplicada a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> (85%), enquanto a remoção de nitrogênio amoniacal apresentou a máxima eficiência (37,0%) para C3, quando aplicada a carga de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d. Em relação à zeólita, os resultados obtidos para o lixiviado de P2, novamente a C2 apresentou o valor mais elevado de remoção de DQO (71,9%), foram obtidos quando aplicada a CVA de 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, enquanto para o nitrogênio amoniacal a remoção máxima (5,7%) foi obtida para a C1, quando aplicada a CVA de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d.

Em relação aos ensaios realizados com o lixiviado de P1 com zeólita (Quadro 6.31), a maior eficiência de remoção de DQO (36,8%) foi obtida para a C3, quando aplicada a CVA 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, enquanto para o nitrogênio amoniacal, a maior eficiência de remoção (44,7%) foi obtida para C2, quando aplicada a carga de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d.

Em outro estudo desenvolvido para avaliar a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado com a mesma procedência (DIAS, 2013), isto é, lixiviado de P1, com vermiculita expandida, as eficiências de remoção de DQO e N-NH<sub>3</sub> foram obtidas 38% e 69%, respectivamente. Para esses parâmetros a carga aplicada com maior eficiência de remoção foi a de 1 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, sendo que para a DQO, a coluna com maior eficiência de remoção foi a C3 e para N-NH<sub>3</sub> foi igualmente as colunas C2 e C3. Novamente, a vermiculita expandida obteve maiores índices de remoção, para os três parâmetros avaliados. Assim, é possível afirmar que a vermiculita expandida é o adsorvente que melhor se aplica para o processo de adsorção visando a remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário.

Como pode ser observado no Quadro 6.31 o pH permaneceu estável durante todo o ensaio, oscilando entre 8,15 e 8,80. De acordo com Tchobanoglous et al. (2003), águas residuárias nesta faixa de pH possuem predominância do íon amônio.

Visando o lançamento do lixiviado em cursos de água, com os resultados obtidos para lixiviado de P2, tanto com vermiculita expandida, quanto com zeólita, é possível afirmar que as concentrações finais (aproximadamente 450 mg/L e 810 mg/L, respectivamente) ainda não atendem a legislação para padrão de lançamento de 20 mg/L (CONAMA nº 430/2011). Assim, ainda seria necessário um tratamento posterior, por exemplo, wetlands.

#### e) Caracterização dos adsorventes após o processo de adsorção em escala de bancada

Após os ensaios de adsorção em colunas de leito fixo, foram coletadas amostras de vermiculita expandida e de zeólita para a avaliar alterações das características químicas dos adsorventes em função das cargas volumétricas aplicadas (Quadro 6.32).

Dos dados apresentados no Quadro 6.32 é possível observar que para todos os lixiviados e adsorventes, a porcentagem do elemento nitrogênio (N) aumentou em média 22%; além disso, pode ser observado o aumento da massa de K, Na, Ca e Mg. De acordo

com resultados de outros autores (FARKAS et al., 2005; WANG et al., 2007; LIMA et al., 2008; KARADAG et al., 2008; ALSHAMERI et al. 2014), são elementos que competem por sítios ativos com o íon  $\text{NH}_4^+$ , sugerindo assim, uma possível competição por sítios ativos nos adsorventes.

QUADRO 6.32 – MASSA DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS ADSORVENTES APÓS A ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO EM ESCALA DE BANCADA

Elementos (%)	Vermiculita	P2 – vermiculita			Zeólita	P1 – zeólita			P2 – zeólita		
		CVA				CVA			CVA		
		1	2,5	5		1	2,5	5	1	2,5	5
<b>C</b>	32,23	16,44	15,69	14,16	23,18	25,26	32,50	27,13	29,72	34,35	27,74
<b>N</b>	0,0	24,11	29,48	26,87	0,0	21,98	14,41	22,50	22,17	15,63	27,09
<b>O</b>	35,04	34,73	33,75	38,35	30,48	27,10	18,99	25,36	23,80	22,65	21,99
<b>Na</b>	--	0,20	0,00	0,00	0,42	1,03	0,39	0,43	0,35	0,96	0,40
<b>Mg</b>	2,19	5,17	4,88	5,17	0,14	0,16	0,18	0,23	0,12	0,00	0,21
<b>Al</b>	2,13	2,81	2,66	2,76	2,77	2,50	3,09	2,62	2,69	2,96	2,04
<b>Si</b>	11,54	8,54	7,99	7,97	19,44	15,55	18,93	14,60	16,41	18,54	11,87
<b>P</b>	0,0	0,01	0,00	0,00	--	0,04	0,21	0,08	0,06	0,13	0,53
<b>Cl</b>	--	0,86	0,24	0,50	0,48	0,00	0,13	0,12	0,05	0,03	0,31
<b>K</b>	--	1,23	0,86	0,39	1,03	1,37	2,86	1,80	1,54	1,66	1,84
<b>Ca</b>	--	0,18	0,08	0,13	3,82	1,24	3,80	1,87	1,04	1,30	3,46
<b>Ti</b>	3,70	0,93	0,62	0,81	1,67	0,55	0,46	0,24	0,34	0,24	0,30
<b>Cr</b>	--	0,89	0,38	0,27	--	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Mn</b>	--	0,07	0,08	0,12	--	0,00	1,38	0,11	0,03	0,00	0,16
<b>Fe</b>	4,00	3,82	3,02	2,36	3,13	2,87	2,52	2,68	1,34	1,51	2,02
<b>Ni</b>	--	0,00	0,14	0,14	--	0,09	0,00	0,22	0,11	0,00	0,04
<b>Zn</b>	--	0,00	0,13	0,00	--	0,05	0,15	0,00	0,23	0,05	0,00

As trocas iônicas que podem ocorrer na vermiculita e na zeólita estão relacionadas à presença de íons entre as camadas e nos poros de suas superfícies. Esses íons são:  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{K}^+$ , na vermiculita, e  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{+2}$ , na zeólita (PARENTE E OLIVEIRA, 1986; SARIOGLU, 2005; STYLIANOU et al., 2007; ABOLLINO et al., 2008 e MALAMIS e KATSOU, 2013). Ou seja, tanto a vermiculita, quanto a zeólita liberam alguns íons para adsorver  $\text{N-NH}_3$ , porém, estes íons liberados e os íons contidos no lixiviado, também podem ser adsorvidos novamente, assim, competindo pelos sítios ativos com  $\text{N-NH}_3$ .

f) Mudança de escala das colunas de leito fixo

Cabe salientar que a mudança de escala foi determinada apenas para o lixiviado de P2 em coluna preenchida com vermiculita expandida devido ao alto custo da zeólita e a mudança de escala do lixiviado de P1 já realizada por DIAS (2013). Além disso, a vermiculita expandida apresentou maiores eficiências de remoção para nitrogênio amoniacal em comparação com a zeólita.

Assim como conduzido por (DIAS, 2013), para a realização da mudança de escala foram aplicados dois modelos, o de Thomas e o BDST, de onde foram obtidas as constantes ( $K_{TH}$ ) e (K), respectivamente (Quadro 6.33).

QUADRO 6.33 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E CONSTANTE DE ADSORÇÃO DOS MODELOS DE THOMAS E BDST

Modelo	CVA	Amostra	Capacidade de adsorção (real)	Constante	Capacidade de adsorção (ajustada)	R <sup>2</sup>	Constante
				$K_{TH}$ (inicial)			$K_{TH}$ (calculado)
Thomas	1	C1	6,34	$1,00 \times 10^{-3}$	16	0,83	$1,29 \times 10^{-6}$
		C2	3,27	$1,00 \times 10^{-3}$	15	0,86	$1,47 \times 10^{-6}$
		C3	5,48	$1,00 \times 10^{-3}$	16	0,79	$1,35 \times 10^{-6}$
	2,5	C1	13,11	$1,00 \times 10^{-3}$	39	0,80	$1,04 \times 10^{-6}$
		C2	7,84	$1,00 \times 10^{-3}$	32	0,88	$1,37 \times 10^{-6}$
		C3	11,12	$1,00 \times 10^{-3}$	30	0,57	$1,19 \times 10^{-6}$
	5	C1	2,48	$1,00 \times 10^{-3}$	15	0,77	$6,40 \times 10^{-6}$
		C2	6,72	$1,00 \times 10^{-3}$	16	0,62	$6,83 \times 10^{-6}$
		C3	3,74	$1,00 \times 10^{-3}$	16	0,57	$7,01 \times 10^{-6}$
BDST				K			K
	1	C1	6,34	$1,00 \times 10^{-3}$	4	0,82	$1,35 \times 10^{-6}$
		C2	3,27	$1,00 \times 10^{-3}$	4	0,86	$1,45 \times 10^{-6}$
		C3	5,48	$1,00 \times 10^{-3}$	4	0,77	$1,51 \times 10^{-6}$
	2,5	C1	13,11	$1,00 \times 10^{-3}$	10	0,79	$1,07 \times 10^{-6}$
		C2	7,84	$1,00 \times 10^{-3}$	9	0,87	$1,34 \times 10^{-6}$
		C3	11,12	$1,00 \times 10^{-3}$	9	0,57	$1,17 \times 10^{-6}$
	5	C1	2,48	$1,00 \times 10^{-3}$	4	0,77	$6,39 \times 10^{-6}$
		C2	6,72	$1,00 \times 10^{-3}$	4	0,62	$6,89 \times 10^{-6}$
C3		3,74	$1,00 \times 10^{-3}$	4	0,56	$7,11 \times 10^{-6}$	

Com os valores determinados para a capacidade de adsorção ajustada e as constantes dos modelos calculado (K e  $K_{TH}$ ) foram realizados gráficos da constante de adsorção versus a CVA e da capacidade de adsorção versus CVA. A partir das equações das retas obtidas, foi determinada a constante de adsorção e da capacidade de adsorção para a coluna em escala piloto.

Assim, utilizando os modelos de Thomas e BDST e adotando valores de CVA (1; 2,5 e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d), dimensões da coluna (83,3 L) e concentração inicial do nitrogênio

amoniacoal (600 mg/L) foram determinadas a massa de vermiculita expandida e a altura do leito, apresentadas no Quadro 6.34.

QUADRO 6.34 – PARÂMETROS PARA A MUDANÇA DE ESCALA COM OS MODELOS DE THOMAS E BDST

CVA (kg/m <sup>3</sup> .d)	Vol. do leito (L)	Conc. inicial (mg/L)	THOMAS			BDST		
			K <sub>TH</sub>	Capac. de adsorção (q)	Massa de vermiculita (kg)	K	Capac. de adsorção (q)	Altura do leito (m)
1,0	83,3	600	5,89*10 <sup>-7</sup>	21,77	8,71	4,90*10 <sup>-7</sup>	6,04	0,19
2,5	83,3	600	2,67*10 <sup>-6</sup>	21,14	43,35	2,60*10 <sup>-6</sup>	5,73	1,30
5,0	83,3	600	6,14*10 <sup>-6</sup>	20,08	98,28	6,00*10 <sup>-6</sup>	5,23	3,08

Para realizar a comparação entre os resultados obtidos pelos modelos utilizados foram calculadas a altura do leito (modelo de Thomas) e a massa de vermiculita (modelo BDST), sendo necessário utilizar o valor determinado para a densidade aparente da vermiculita (0,13 g/cm<sup>3</sup>). Os resultados para a massa de vermiculita e altura de leito, considerando a densidade aparente da vermiculita, estão apresentados no Quadro 6.35.

QUADRO 6.35 – PARÂMETROS PARA MUDANÇA DE ESCALA COM MODELO DE THOMAS E BDST UTILIZANDO A DENSIDADE DA VERMICULITA

CVA (kg/m <sup>3</sup> .d)	THOMAS		BDST	
	Massa de vermiculita (kg)	Altura do leito (m)	Massa de vermiculita (kg)	Altura do leito (m)
1,0	8,71	0,54	3,13	0,19
2,5	43,35	2,68	21,01	1,30
5,0	98,28	6,07	49,84	3,08

Analisando os dados apresentados no Quadro 6.35, o modelo BDST foi o que apresentou as menores massas de vermiculita em comparação com o modelo de Thomas. Dessa forma, as características operacionais de trabalho da coluna em escala piloto a serem estudadas para lixiviado de P1 e de P2 estão apresentadas no Quadro 6.36.

QUADRO 6.36 – CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DA COLUNA EM ESCALA PILOTO

Lixiviado	CVA (kg/m <sup>3</sup> .d)	Concentração inicial de N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	Vazão (L/d)	Volume do leito (L)	Massa de vermiculita (kg)	Altura do leito (m)
P1	1,0	2000	41,65	83,3	7,85	0,48
	2,5	2000	104,13	83,3	17,81	1,10
	5,0	2000	208,25	83,3	28,51	1,76
P2	1,0	600	138,83	83,3	3,13	0,19
	2,5	600	347,08	83,3	21,01	1,30
	5,0	600	694,17	83,3	49,84	3,08

Como a vazão da CVA de 1,0 kg/m<sup>3</sup>.d é baixa para o lixiviado de P1, 41,65L/d, optou-se por não realizar o experimento em escala piloto com essa vazão. Assim sendo, para os

ensaios com as colunas de adsorção em leito fixo em escala piloto apenas foram realizados experimentos de adsorção com as CVAs de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e 5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d.

### 6.2.3. Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo de fluxo contínuo em escala piloto

Dos testes realizados com o lixiviado de P1 e com o lixiviado de P2 em coluna de leito fixo em escala piloto foram coletadas amostras e determinadas as concentrações dos parâmetros físico-químicos de interesse, como nitrogênio amoniacal, em função do tempo. Os resultados das curvas de ruptura para o nitrogênio amoniacal são apresentados no Quadro 6.37 e na Figura 6.19.

QUADRO 6.37: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA EM ESCALA PILOTO

Lixiviado	CVA (kg/m <sup>3</sup> d)	Tempo de ruptura (h) CP1	Tempo de exaustão (h) CP1	Tempo de ruptura (h) CP2	Tempo de exaustão (h) CP2	Tempo de retenção hidráulico (h)
P1	2,5	10	53	39	78	10
	5,0	7	38	16	76	6
P2	2,5	2	30	6	70	4

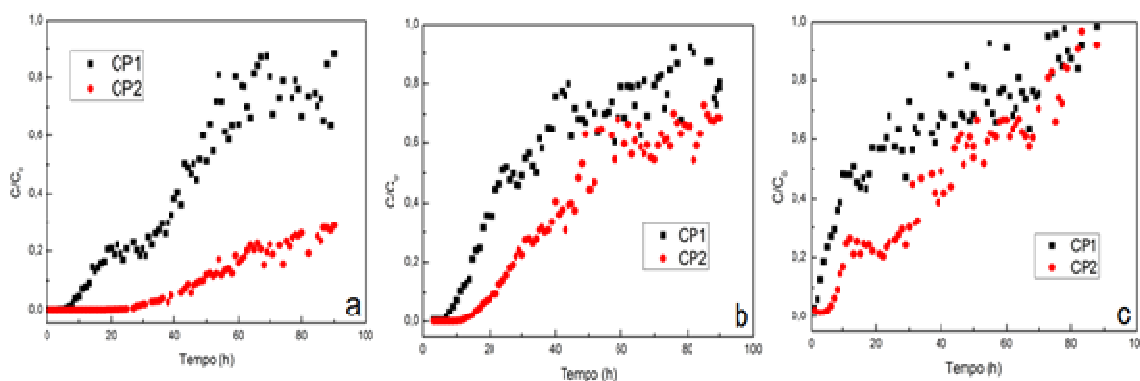


FIGURA 6.19 – CURVA DE RUPTURA DOS ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO EM ESCALA PILOTO  
 a) COM LIXIVIADO DE P1 E CVA = 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d; b) COM LIXIVIADO DE P1 E CVA = 5,0 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d E c) COM LIXIVIADO DE P2 E CVA = 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d

Como pode ser observado na Figura 6.19a, a curva de ruptura para CP2 não alcançou 70% da concentração inicial (PE). Dessa forma, foi necessário considerar o ponto de exaustão para a condição de trabalho com lixiviado de P1 e CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d de 20%. Além disso, também foi possível observar que o aumento da vazão, está associado à diminuição dos tempos de ruptura e de exaustão. Este resultado era esperado, pois quanto maior a vazão, menor é o tempo de contato do adsorvato (N-NH<sub>3</sub>) com o adsorvente, o que diminui a possibilidade da difusão intrapartícula nos poros do adsorvente, fazendo com que a adsorção seja predominantemente superficial. Situação semelhante também foi reportado por Jellali et al. (2010). Estes autores estudaram a remoção da amônia, utilizando solo

arenoso como adsorvente, e observaram que com o aumento da vazão, de 15 mL/min para 45 mL/min, o tempo de ruptura diminuiu de 179 minutos para 52 minutos.

Entretanto ponto mais relevante foi a determinação do tempo para atingir o ponto de exaustão. Assim, quanto maior o tempo, melhor será a performance do sistema. Como pode ser observado no Quadro 6.37, os tempos para atingir o ponto de exaustão foram de 78 horas para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e 76 horas para a CVA de 5,0 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, ambos com o lixiviado de P1 e 70 horas para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d com o lixiviado de P2. Desse modo, a condição operacional que resultou em maior tempo para atingir o ponto de exaustão foi a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d com o lixiviado de P1. Além disso, como pode ser observado na Figura 6.19a, a curva de ruptura para CP2 não alcançou a saturação. Assim, caso o ensaio tivesse tido maior duração, pode ser cogitado que o tempo para atingir o ponto de exaustão poderia ter sido maior, visto que ele foi considerado para apenas 20% da concentração inicial. Para confirmar este resultado é necessário analisar os resultados da eficiência de operação das colunas (Quadro 6.38).

QUADRO 6.38: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE N-NH<sub>3</sub> EM COLUNA PILOTO

Lixiviado	CVA (kg/m <sup>3</sup> d)	Vazão (L/d)	Bruto (mg/L)	CP1 (%)	CP2 (%)	TOTAL (%)
P1	2,5	197,6	1053,8	11,0	67,0	71,0
	5,0	349,1	1193,0	19,6	14,6	31,3
P2	2,5	538,7	386,6	1,6	6,5	8,1

NOTA: TOTAL: Eficiência total do sistema, considerando o lixiviado bruto e o lixiviado efluente da CP2; CP2 (%) Eficiência da CP2, considerando o lixiviado efluente da CP1 e o lixiviado efluente da CP2

Dos dados apresentados no Quadro 6.38 é possível observar que a eficiência total do sistema para o lixiviado de P2 e CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d (8,1%) foi, aproximadamente, 11% da eficiência total do sistema para a mesma carga em comparação com o lixiviado de P1 (71%). Esta diferença pode estar relacionada a uma série de fatores, como a concentração inicial (386,6 mg/L para o lixiviado de P2 e 1053,8 mg/L para o lixiviado de P1). Segundo Jellali et al. (2010), valores concentração do adsorvato menores conduzem a menor adsorção devido ao lento equilíbrio entre as fases sólida e líquida.

Considerando a remoção de 8,1% para o lixiviado de P2, a concentração de nitrogênio amoniacal efluente da CP2 (225,4 mg/L) continua acima do permitido para lançamento em corpo receptor (CONAMA 430/2011), cujo valor máximo especificado é de 20 mg/L. Portanto, ainda haveria necessidade de um tratamento posterior à adsorção, por exemplo a condução do efluente do sistema de adsorção para a área alagada existente e em operação no Aterro Sanitário da Caximba.

Em relação aos ensaios para o lixiviado de P1, com as cargas de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e de 5,0 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal para o ensaio com menor CVA foi de 71%, praticamente o dobro em relação ao ensaio com o dobro da CVA



(31,3%). Como a diferença entre as concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal é de apenas 139 mg/L para as duas CVA (1054 mg/L para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e 1193,0 mg/L para a CVA de 5,0 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d), pode ser deduzido que a menor vazão de trabalho, relacionada à menor CVA, está associada à maior eficiência de remoção. Estes resultados são corroborados por aqueles obtidos por Hussalim et al. (2006), que obtiveram eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de 57% para a vazão de 10 mL/min, enquanto para a vazão 30 mL/min a eficiência foi de apenas 31%.

Os resultados obtidos por Dias (2013), em experimentos em coluna de bancada preenchida com vermiculita expandida, utilizando lixiviado do mesmo aterro sanitário, coletado no mesmo ponto, mostraram uma eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de apenas 15%, enquanto para este estudo, utilizando coluna em escala piloto preenchida com vermiculita expandida, a remoção foi de 71%. Outros autores (Çelik et al., 2010; Halim et al., 2010), utilizando diferentes adsorventes, também obtiveram como resultado valores elevados para a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, aproximadamente 95% e 86%, respectivamente.

Por outro lado, para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, para os ensaios em escala de bancada utilizando lixiviado de P2, foram obtidas reduções de 26%, enquanto para os ensaios em coluna piloto a remoção foi de 8,1%. Esta condição pode estar relacionada à alteração das características do sistema de tratamento de lixiviado do aterro sanitário, conforme apresentado na Seção 4 – Área de estudo.

Portanto, a melhor condição operacional das colunas de adsorção em leito fixo em escala piloto para a remoção de nitrogênio amoniacal foi a combinação da carga volumétrica aplicada de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d e lixiviado de P1.

#### a) Variação das concentrações de nitrito e nitrato dos ensaios em colunas de adsorção em escala piloto

Para a avaliação da variação das concentrações dos parâmetros de N-NH<sub>3</sub>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nos ensaios de adsorção em escala piloto, foram coletadas amostras diárias do lixiviado bruto e amostras a cada 6 horas do lixiviado efluente das colunas CP1 e CP2. Os resultados da caracterização são apresentados no Quadro 6.39 e na Figura 6.20.

QUADRO 6.39 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE NITRITO, NITRATO E NITROGÊNIO AMONICAL APÓS A ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO

Lixiviado	P1								P2			
	2,5				5				2,5			
CVA (kg/m <sup>3</sup> d)												
Amostra	Bruto	CP1	CP2	Total	Bruto	CP1	CP2	Total	Bruto	CP1	CP2	Total
Unidade	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)
N-NO <sub>3</sub>	0,3	60,2	0,0	9,5	0,7	99,3	0,0	98,1	572,5	60,0	7,6	63,1
N-NO <sub>2</sub>	0,3	14,0	0,0	13,5	0,4	59,7	33,1	72,5	389,3	6,3	0,0	0,9
N-NH <sub>3</sub>	1053,8	11,0	67,0	71,0	1193,0	19,6	14,6	31,3	386,6	1,6	6,5	8,1
pH	8,1	8,0	8,0	8,0	8,1	8,0	8,0	8,0	8,4	8,3	8,2	8,3

NOTA: TOTAL: Eficiência total do sistema, considerando o lixiviado bruto e o lixiviado efluente da CP2; CP2 (%): Eficiência da CP2, considerando o lixiviado efluente da CP1 e o lixiviado efluente da CP2

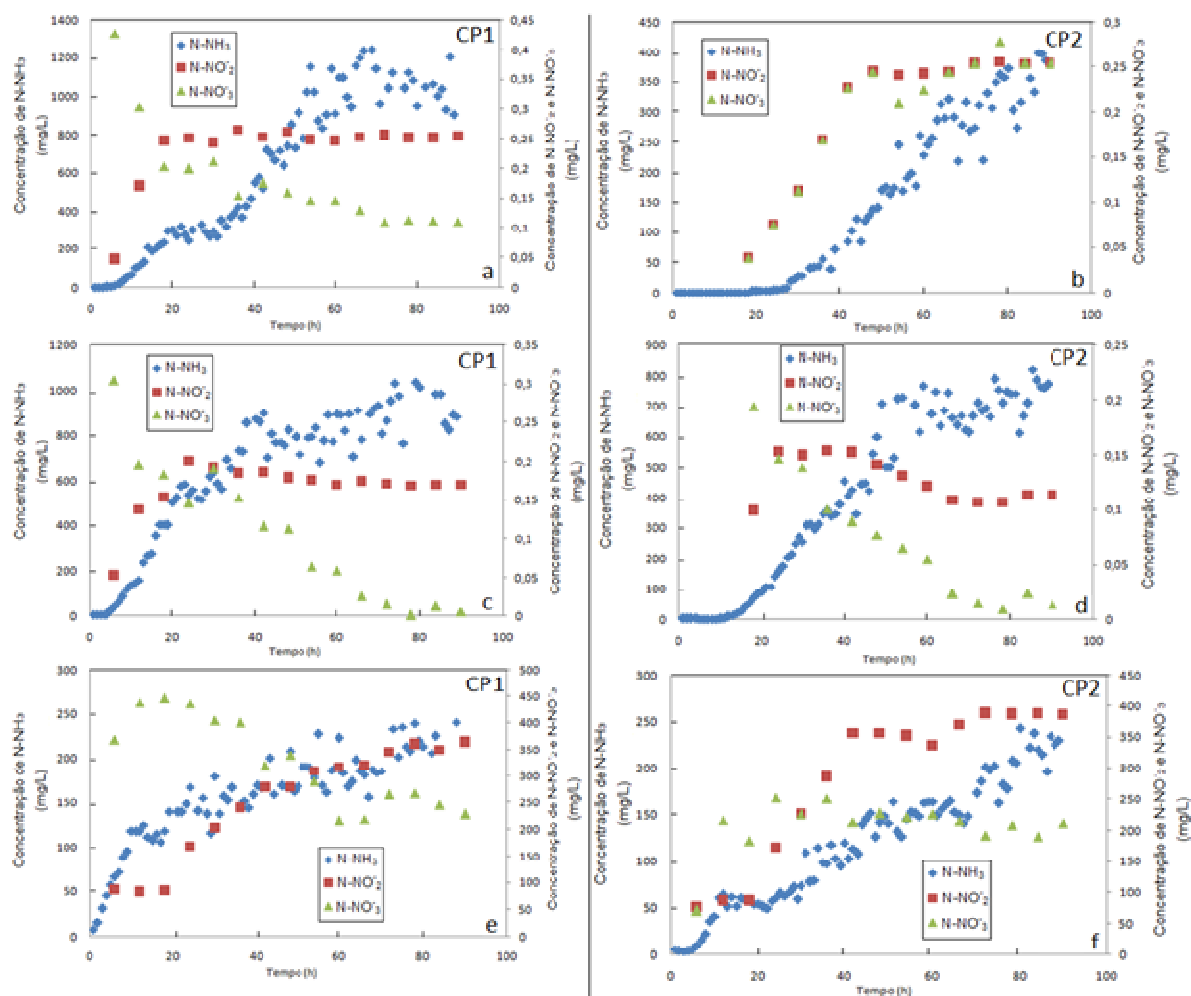


FIGURA 6.22 – CONCENTRAÇÕES DE NITRITO, NITRATO E NITROGÊNIO AMONICAL  
 a; b) LIXIVIADO DE P1 E CVA DE 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d;  
 c; d) LIXIVIADO DE P1 E CVA DE 5,0 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d;  
 e; f) LIXIVIADO DE P2 E CVA DE 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d

Como pode ser observado, o pH permaneceu entre 8 e 8,4. Assim, de acordo com a Figura 3.3, é possível afirmar que o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) apresenta-se como a forma predominante de nitrogênio amoniacal.

Para o lixiviado de P1 (Figuras 6.20a a 6.20d), as concentrações de nitrito e de nitrato variaram de 0,3 mg/L a 0,4 mg/L, e de 0,3 mg/L a 0,7 mg/L, respectivamente. Conforme apresentado na Figura 3.2, a inibição da oxidação do nitrito (zona 2) inicia a partir de, aproximadamente, 10 mg/L, na faixa de pH entre 8 e 8,5. Assim sendo, a influência das concentrações de nitrito e de nitrato na concentração de nitrogênio amoniacal pode ser desconsiderada. Portanto, é possível afirmar que a remoção de nitrogênio amoniacal para as condições operacionais para o lixiviado de P1 foi obtida apenas por processo de adsorção. Dessa forma, a maior eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal para o lixiviado de P1 foi de 71% para a CVA de 2,5 kg/m<sup>3</sup>d (Quadro 6.39).

Para o ensaio com o lixiviado de P2 (Figuras 6.20e e 6.20f), pode ser observado que ocorre aumento na concentração de nitrito e de nitrogênio amoniacal e diminuição da concentração de nitrato. Dos dados de pH, que variou de 8,2 a 8,4, e das concentrações iniciais de nitrito (389,3 mg/L) e de nitrogênio amoniacal (386,6 mg/L), apresentados no Quadro 6.39, é possível afirmar que as reações ocorreram na zona 2, conforme apresentado na da Figura 3.2 (Capítulo 3 – Revisão de Literatura). Esta zona representa a condição de inibição das bactérias oxidadoras do nitrito, sendo que ocorre acúmulo desta espécie química de nitrogênio. Com o acúmulo, a concentração de nitrito provavelmente atingiu os limites da zona 1 (Figura 3.2). Esta zona, por sua vez, representa a condição de inibição das bactérias oxidadoras do nitrogênio amoniacal causando, possivelmente, o acúmulo do nitrogênio amoniacal. Assim sendo, a inibição pode ter colaborado com a baixa eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, de 8,1% (Quadro 6.39) para esta condição operacional, além da consideração do efeito da vazão de alimentação do sistema para a concentração mais baixa, visando a composição da CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d.

#### b) Avaliação da variação da concentração de DQO dos ensaios em escala piloto

Para a avaliação da variação da concentração do parâmetro DQO dos ensaios de adsorção em escala piloto foram coletadas amostras diárias do lixiviado bruto e amostras a cada 6 horas do lixiviado efluente das colunas CP1 e CP2. Das concentrações determinadas nas análises foram elaboradas curvas de ruptura para estes parâmetros. Os resultados são apresentados nos Quadros 6.40 e 6.41 e na Figura 6.21.

QUADRO 6.40 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO APÓS A ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO

Lixiviado	P1								P2			
CVA (kg/m <sup>3</sup> .d)	2,5				5				2,5			
Amostra	Bruto	CP1	CP2	Total	Bruto	CP1	CP2	Total	Bruto	CP1	CP2	Total
Unidade	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)
DQO	5922,5	37,2	16,1	47,4	4897,5	23,2	6,7	28,4	3314,3	25,3	0,56	25,7

NOTA: TOTAL: Eficiência total do sistema, considerando o lixiviado bruto e o lixiviado efluente da CP2; CP2 (%): Eficiência da CP2, considerando o lixiviado efluente da CP1 e o lixiviado efluente da CP2

QUADRO 6.41: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA - DQO

Lixiviado	CVA (kg/m <sup>3</sup> .d)	Vazão (L/d)	Tempo de ruptura (h) CP1	Tempo de exaustão (h) CP1	Tempo de ruptura (h) CP2	Tempo de exaustão (h) CP2
P1	2,5	197,6	13	54	24	78
	5,0	349,1	6	34	12	48
P2	2,5	538,7	0,25	24	0,5	24

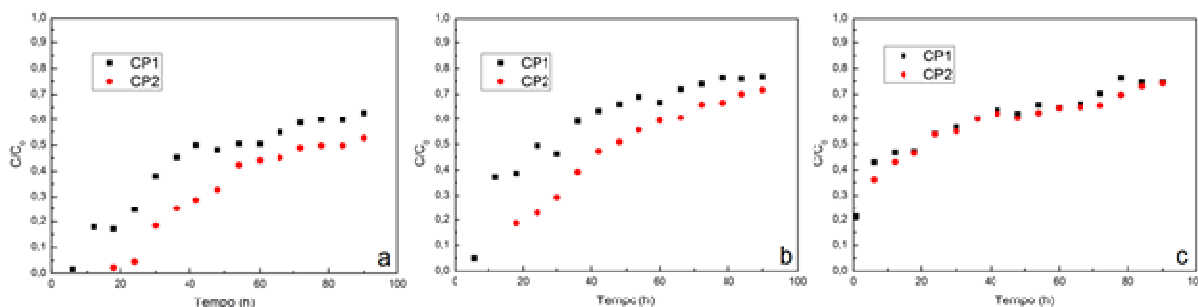


FIGURA 6.21 – CURVA DE RUPTURA PARA DQO DOS ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO EM ESCALA PILOTO

a) LIXIVIADO DE P1 E CVA = 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d; b) LIXIVIADO DE P1 E CVA = 5,0 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e c) LIXIVIADO DE P2 E CVA = 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d

Como pode ser observado na Figura 6.21a, a condição de operação utilizando o lixiviado de P1 com a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d não atingiu 70% da concentração inicial, valor adotado como ponto de exaustão. Desse modo, foi adotado o ponto de exaustão de 50% da concentração inicial para as três condições operacionais estudadas.

Dos dados apresentados nos Quadros 6.40 e 6.41, é possível observar que conforme aumenta a vazão de alimentação, ocorre diminuição nos tempos de exaustão e de eficiência de remoção para as três condições operacionais estudadas. Assim sendo, a condição operacional que apresentou maior tempo para atingir o ponto de exaustão foi para o lixiviado de P1 e CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, com o tempo de 78 horas. A eficiência de remoção de DQO nesta condição também foi maior, 47,4% (Quadro 6.40).

Os resultados obtidos por Dias (2013) mostram uma eficiência de remoção de DQO de 27% para a CVA de 2,5kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d. Ou seja, os ensaios de adsorção em coluna piloto removeram uma maior concentração de DQO em relação aos ensaios em coluna de bancada.

Por outro lado, para o lixiviado de P2, nos ensaios em escala de bancada, a eficiência de remoção foi de 85,1%, com a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d, enquanto em escala piloto, a eficiência de remoção foi de apenas 25,7% com a mesma carga. Essa diferença de eficiência de remoção pode estar associada à alteração no ponto de coleta do sistema de tratamento de lixiviado do aterro sanitário, conforme apresentado na Seção 4 – Área de estudo.

### c) Avaliação da variação da concentração de COD dos ensaios em escala piloto

Para a avaliação da variação da concentração do parâmetro COD, dos ensaios de adsorção em escala piloto, foram coletadas amostras diárias do lixiviado bruto e amostras a cada 6 horas do lixiviado efluente das colunas CP1 e CP2. Das concentrações determinadas nas análises foram elaboradas curvas de ruptura para estes parâmetros. Os resultados são apresentados nos Quadros 6.42 e 6.43 e na Figura 6.22.

QUADRO 6.42 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COD APÓS A ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO

Lixiviado	P1								P2			
	2,5				5				2,5			
CVA (kg/m <sup>3</sup> d)												
Amostra	Bruto	CP1	CP2	Total	Bruto	CP1	CP2	Total	Bruto	CP1	CP2	Total
Unidade	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)
COD	724,9	21,6	0,0	21,6	563,5	5,7	6,7	12,0	477,7	9,4	2,8	11,9

NOTA: TOTAL: Eficiência total do sistema, considerando o lixiviado bruto e o lixiviado efluente da CP2; CP2 (%): Eficiência da CP2, considerando o lixiviado efluente da CP1 e o lixiviado efluente da CP2

QUADRO 6.43: DADOS OBTIDOS DA CURVA DE RUPTURA - COD

Lixiviado	CVA (kg/m <sup>3</sup> d)	Vazões (L/d)	Tempo de	Tempo de	Tempo de	Tempo de
			ruptura (h)	exaustão (h)	ruptura (h)	exaustão (h)
			CP1	CP1	CP2	CP2
P1	2,5	197,6	6	70	24	84
	5,0	349,1	1	27	1	37
P2	2,5	538,7	1	24	1	36

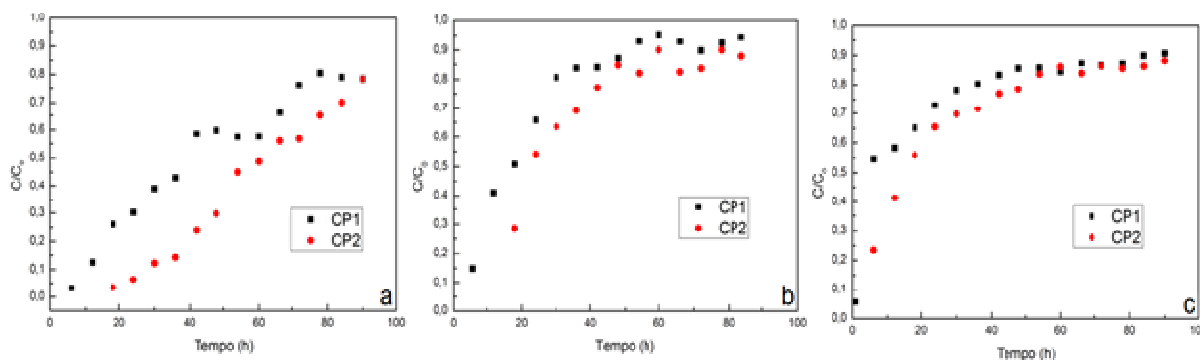


FIGURA 6.22 – CURVA DE RUPTURA PARA COD DOS ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO EM ESCALA PILOTO

a) LIXIVIADO DE P1 E CVA = 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d; b) LIXIVIADO DE P1 E CVA = 5,0 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d e c) LIXIVIADO DE P2 E CVA = 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d

Dos dados apresentados no Quadro 6.43 e na Figura 6.22, é possível observar que conforme aumenta a vazão de alimentação, ocorre diminuição nos tempos de exaustão e de eficiência de remoção para as três condições operacionais estudadas. Assim sendo, a condição operacional que apresentou maior tempo para atingir o ponto de exaustão foi para o lixiviado de P1 e CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, com o tempo de 84 horas. A eficiência de remoção nesta condição também foi maior, 21,6% (Quadro 6.42).

Resultados obtidos por Dias (2013) mostraram eficiência de remoção aproximada de COD de 29% para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d. Ou seja, os ensaios de adsorção em coluna piloto removeram menor concentração de COD em relação aos ensaios em coluna de bancada.

O mesmo ocorreu para o lixiviado de P2. Para os ensaios em coluna escala de bancada, a eficiência de remoção foi, aproximadamente, de 74% para a CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.d, enquanto para a escala piloto, a remoção foi de apenas 12% para a mesma carga. Essa diferença pode estar associada à alteração no ponto de coleta do sistema de tratamento de lixiviado do aterro sanitário, conforme apresentado na Seção 4 – Área de estudo.

## 7. CONCLUSÃO

A caracterização da vermiculita e da zeólita foi uma etapa muito importante para o desenvolvimento desta pesquisa, tendo sido observada a necessidade de lavagem dos adsorventes antes da realização dos testes de adsorção.

Os testes de adsorção em batelada permitiram determinar os tempos de equilíbrio, para a vermiculita expandida, que foram de 4 horas para o lixiviado sintético e de 8 horas para os lixiviados de P1 e de P2. Enquanto para a zeólita os tempos de equilíbrio foram de 8 e 12 horas para o lixiviado sintético e de 12 horas para os lixiviados de P1 e de P2.

Com o resultado da aplicação do modelo de Lagergren foi determinado que a reação cinética de pseudo-segunda ordem representa o processo de adsorção do nitrogênio amoniacal para os lixiviados sintético, de P1 e de P2 do Aterro Sanitário de Curitiba. A isoterma de Langmuir foi aquela à qual os dados experimentais para o lixiviado de P1, adsorvido em vermiculita expandida, apresentaram o melhor ajuste. Enquanto a isoterma de Freundlich foi aquela à qual os dados experimentais para o lixiviado de P2, adsorvido em vermiculita, e de P1 adsorvido em zeólita, apresentaram o melhor ajuste.

Os valores estimados para os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich permitiram identificar que, para o lixiviado de P1, adsorvido em vermiculita expandida, a adsorção é linear e de natureza química. Por outro lado, os resultados para os lixiviados sintético e de P2 sugerem adsorção favorável e natureza física. Entretanto, os resultados para os testes de adsorção com a zeólita foram totalmente opostos. Ou seja, para o lixiviado de P1, há a indicação de adsorção favorável e de natureza física, enquanto para os lixiviados de P2 e sintético, a adsorção é linear e de natureza química.

Os resultados obtidos para a termodinâmica do processo de adsorção para todos os parâmetros analisados indicaram que a adsorção de nitrogênio amoniacal em vermiculita expandida e zeólita é espontânea, endotérmica e que há um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente.

Os experimentos em escala de bancada permitiram determinar os pontos de ruptura e de exaustão para cada condição estudada, isto é, altura do leito, CVA e capacidade de adsorção. Em relação à altura do leito, os maiores tempos para atingir o ponto de exaustão foram de 103h e de 105h, para o lixiviado de P2, para a coluna preenchida com 12 cm de vermiculita expandida e de zeólita, respectivamente. Para o lixiviado de P1 adsorvido em zeólita, o maior tempo de exaustão, 100h, foi obtido para a coluna preenchida com 25,2 cm. Em relação ao efeito da carga volumétrica aplicada, o melhor resultado obtido foi para a CVA, de 1 kg/m<sup>3</sup>d, para todas as condições analisadas. Em relação ao efeito da capacidade de adsorção, o melhor resultado para o lixiviado de P2, tanto para a vermiculita expandida (21 mg/g) quanto para a zeólita (3 mg/g), foi obtido para a coluna preenchida com 25,2 cm

de altura de leito e CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d. Por outro lado, para o lixiviado de P1 e zeólita, o melhor resultado de 10 mg/g foi, obtido para a coluna preenchida com 12 cm de altura de leito para a mesma carga.

Os resultados dos ensaios com as colunas de leito fixo em escala de bancada permitem afirmar que a maior eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal foi de, aproximadamente, 45% para o lixiviado de P1 adsorvido em zeólita. Por outro lado, para o lixiviado de P2, a maior eficiência foi de 37%, obtida nos testes de adsorção em vermiculita expandida, contra apenas 5,7% pela adsorção em zeólita. Portanto, neste caso, a vermiculita expandida pode ser considerada como adsorvente mais adequado para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário. Em função dos resultados obtidos pelos experimentos em escala de bancada, as condições para a mudança de escala foram obtidas pela aplicação do modelo de BDST.

Com base nos resultados dos ensaios com a coluna de leito fixo em escala piloto, a condição operacional que produziu os melhores resultados foi o lixiviado de P1 e CVA de 2,5 kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>d. Essa condição operacional apresentou maior tempo para atingir o ponto de exaustão para a remoção tanto de nitrogênio amoniacal quanto de DQO, que foi de 78h. Em relação à remoção de COD, o tempo de exaustão foi de 84h., Nestas condições operacionais a maiores eficiências de remoção foram de 71% para o nitrogênio amoniacal, 48% para a DQO e 22% para COD.

Portanto, para finalizar, os resultados permitem concluir que a remoção de nitrogênio amoniacal é possível por processo de adsorção, sendo que nas condições operacionais utilizadas a vermiculita expandida apresentou-se como o adsorvente mais adequado pois os testes de termodinâmica mostram que existe afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e que o processo de adsorção é endotérmico, isto é, aumenta com o aumento da temperatura.

### 7.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade desta linha de pesquisa, deixam-se como sugestões, os trabalhos abaixo relacionados, tanto em relação aos ensaios em batelada, como no fluxo contínuo (bancada e piloto):

- utilização de outros materiais adsorventes;
- estudo mais detalhado do efeito do pH na adsorção;
- utilização de outros modelos de isotermas para modelar os dados experimentais;
- determinação da capacidade de troca catiônica entre o lixiviado e a vermiculita expandida;



- realização de ensaios de adsorção com lixiviados com idades diferentes daquelas utilizadas neste estudo;
- estudar o processo de adsorção com lixiviados de outros pontos do sistema de tratamento de lixiviado;
- realização de ensaios de adsorção em coluna de leito fixo com solução sintética em diferentes concentrações;
- realização de estudos mais aprofundados em relação à variação das concentrações de nitrito e de nitrato;

## REFERÊNCIAS

- ABATE, G., SANTOS, L. B. O. dos, COLOMBO, S. M. MAISINI, J. C., Removal of fulvic acid from aqueous media by adsorption onto modified vermiculite. **Original Research Article Applied Clay Science**, Volume 32, Issues 3-4, May 2006, Pages 261-270.
- ABBAS, A. A.; JINGSONG, G.; PING, L. Z.; YA, P. Y.; AL-REKABI, W. S. Review on Landfill Leachate Treatments. **Journal of Applied Sciences Research**, 5(5): 534-545, AZIZ09
- ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M., MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science** 38, p. 227 – 236, 2008
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated carbon sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599 – 613, 2004.
- ALSHAMERI, A., IBRAHIM, A., ASSABRI, A. M., LEI, X., WANG, H., YAN, C. The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. **Powder Technology**. 258, p. 20–31, 2014
- ALTINBAS, M.; YANGIN, C.; OZTURK, I. Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters, **Water Sci. Technol.** 46 (2002) 271–278.
- ALVES, A. P. de M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânico com aplicações adsorptivas**. Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- ANTHONISEN, A. C.; Loehr, R.C.; Prakasam, T.B.S. e Srinath, E.G. "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid." **Journal of the Water Pollut Control Federation**, 48(5), 835-852, (1976).
- APHA; AWWA e WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th Edition. Washington: APHA, AWWA, WEF, 1998.
- AYOUB, 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.
- AZIZ, H.A., ADLAN, M.N., ZAHARI, M.S.M, ALIAS, S., 2004. Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH<sub>3</sub>) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. **Waste Manage Res** 2004: 22: 371–375
- AZIZ, H. A., LING, T. J., HAQUE, A. A. M., UMAR, M., ADIAN, N. Leachate treatment by swin-bed bio fringe technology. **Desalination**. 276 (2011) 278-286.

- BAE, J.H., KIM, S.K., CHANG, H.S. Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via fenton's treatment followed by activated sludge, **Water Sci. Technol.** 36 (12) (1997) 341–348.
- 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.
- BARNES, D., BLISS, P. J. Biological control of nitrogen in wastewater treatment. London: E & F.N. Spon Ltda, 1983. 146p
- BERGE, N. D.; REINHART, D. R.; DIETZ, J.; TOWNSEND, T. In situ ammonia removal in bioreactor landfill leachate. Vol. 26, Issue 4, **Waste Management**, pp. 334 – 343, 2006.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Photoelectrochemical discoloration and degradation of organic pollutants in aqueous solution. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 447-482, 2002
- BONMAT, A.; FLOTATS, X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 23, pp. 261-272, 2003.
- BOVEA, M. D.; IBÁÑEZ-FORES, V.; GALLARDO, A.; COLOMER-MENDOZA, F. J. Environmental assessment of alternative municipal solid waste management strategies. A Spanish case study. **Waste Management**. 30, pp. 2383 – 2395, 2010.
- BOYER, E. GOODALE, C. L., JAWORSKI, N. A., HOWARTH, R. W. Anthropogenic nitrogen source and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern U.S.A. *Biogeochemistry* 57/58, 137 – 169, 2002
- 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 recalcitrantes: caracterização de lixiviados**. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.
- BRASIL, **CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CALACE, N.; LIBERATORI, A.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. **Environmental Pollution**, 113, pp. 331-339 (2008).
- CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives, **Chemosphere** 59 (2005) 819–829.
- 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 álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- CASTILLA C. M. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83-94, 2004.
- ÇELIK, M. S.; ÖZDEMİR, B.; TURAN, M.; KOYUNCU, I.; ATESOK, G.; SARIKAYA, H. Z. Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors. **Water Science and Technology**, v. 1, n. 1, pp. 81-88, 2001.
- CHAND, P., SHIL, A. K., SHARMA, M., PAKADE, Y. B. Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. **International Biodeterioration & Biodegradation**. 90, 8 – 16, 2014
- CHEN, Y., LU, C. Kinetics, thermodynamics and regeneration of molybdenum adsorption in aqueous solutions with NaOCl – oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** (2013).
- CHEUNG, K.C., CHU, L.M., WONG, M.H., Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate, **Water Air Soil Pollut.** 94 (1997) 209–221.
- CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. P. L.; JENSEN, D. L.; J. B.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H-J.; HERON G. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**. V.16, p. 659-718, 2001.
- CHU, L.M., CHEUNG, K.C., WRONG, M.H., Variations in the chemical properties of landfill leachate, **Environ. Manage.** 18 (1994) 105–117.
- COMSTOCK, S. E. H.; BOYER, T. H.; GRAF, K. C.; TOWNSEND, T. G. Effect of landfill characteristics on leachate organic matter properties and coagulation treatability. **Chemosphere**, 81, pp. 976 – 983, 2010.

COTMAN, M., GOTVAJN, A. Z., Comparison of different physic-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**. 178 (2010) 298-305

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.

CUETOS, M. J., GÓMEZ, X., OTERO, M., MORÁN, A. Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse waste (SHW): Influence of heat and pressure pre-treatment in biogas yield. **Waste management**, 30(10), 1780-1789, (2010).

CURITIBA, Prefeitura Municipal de Curitiba, Instituto Municipal de Administração Pública. Relatório de Gestão da Prefeitura de Curitiba, 2011, 584p.

DABROWSKI A. **Adsorption - from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science. v. 93, p. 135-224, 2001.

DAWSON, C. J., HILTON, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. Food Policy. Vol. 36, pp. S14-S22, 2011.

DE LA CALLE, C., SUQUET, H., PONS, C.H. Stacking order in a 14.30 Å Mg-vermiculite. **Clay Clay Miner.** 36, 481–490, 1988.

DERMIBAS, E. KOBYA, M., SULAK, M. T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology**, 99 (2008) 5368 – 5373.

DIAMADOPOULOS, E., Characterization and treatment of recirculationstabilized leachate, **Water Res.** 28 (1994) 2439–2445

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.

DIAS, N. C. Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em coluna de leito fixo com vermiculita expandida. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, 2013.

DU, Q., LIU, S.J., CAO, Z.H., WANG, Y.Q., Ammonium removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite, **Sep. Purif. Technol.** 44 (3) (2005) 229–234.

EKMEKÇIOĞLU, M.; KAYA, T.; KAHRAMAN, C. Fuzzy multicriteria disposal method and site selection for municipal solid waste. **Waste management**. 30, pp. 1729 – 1736, 2010.

EL-FADEL M., FINDIKAKIS A. N., LECKIE J. O. Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling. **Journal of Environmental Management**, 50, 1–25. 1997.

EI-FADEL, M., BOU-ZEID, E; CHAHINE, W. e ALAYLI, B. "Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content." **Waste Management**, 22(3), 269-282, 2002.

ELIAPOULOS, K., PERRAKI, T., GIGOROPOULO, E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N<sub>2</sub>-porosimetry analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**. 34, p. 29 – 34, 2010

ENVIRONMENTAL CANADA. CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT, 199 – Priority Substances list assesement report – Ammonia in the aquatic environment. (2001)

FAGUNDES-KLEN, M. R., VEIT, M. T., BORBA, C. E., BERGAMASCO, R., VAZ, L. G. de L., SILVA, E. A. Copper biosorption by biomass of marine alga: study of equilibrium and kinetics in bath system and adsorption/desorption cycles in fixed bed column. **Water Air Soil Pollut** (2010) 213:15 – 26.

FARKAŠ, A.; ROZIC, M.; BARBARIC-MIKOCEVIC, Z., Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia, **J. Hazard. Mater.** B117 (2005) 25–33.

FARRE, M., PEREZ, S., KATIANI, L., BARCELO, D., Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, **TrAC** 27 (2008) 991–1007

FATTA, D., PAPADOPOULOS A., LOIZIDOU M., A study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area, **Environ. Geochem. Health** 21 (1999) 175–190.

FERRAZ, F. de M. **Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FROEHNER, S., FURUKAWA, W., MACENO, M., MARTINS, R. F. ; ROSA, E. C.; LUZ, E. C. Uso de vermiculita modificada para a descontaminação de água. In: IX Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste, 2008, Salvador-BA. **Anais do IX Simposio de Recursos Hídricos do Nordeste**. São Paulo-SP: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2008. v. 1. p. 1-13.

GEANKOPLIS. C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3ª Edición. México: Compañía Editorial Continental, S.A., 1998.

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

GHALY, A. E. A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two-stage reactor. *Bioresource Technology*, v. 58, n. 1, p. 61 – 72, 1996.

GHOSH, S.; CONRAD, J. R., KLASS, D. C. Anaerobic acidogenesis of wastewater sludge. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 47, n. 1, p. 30-47, 1975,

GIORDANO, G., FERREIRA, J. A., PIRES, J. C. A. RITTER, E., CAMPOS, J. C., ROSSO, T. C. A. Tratamento do chorume do aterro metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro – Brasil. In: Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental, 28, 2002, Cancún, México. Anais... CD-ROOM

HALIM, A. A.; AZIZ, H. A.; JOHARI, M. A.; ARIFFINI, K. S.; ADIAN, M. N. Ammoniacal nitrogen and COD removal from semi-aerobic landfill leachate using a composite adsorbent: Fixed bed column adsorption performance. **Journal of Hazardous Materials**, 175, pp. 960 – 964, 2010.

HAN, R.; WANG, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; SHI, J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials** v. 145, p. 331-335, 2007.

HARSEM, J. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip, **Water Res.** 17 699–705, 1983

HIGARASHI, M. M., KUNZ, A., MATTEI, R. M., GRISOLIA, L. **Utilização de adsorvente natural na remoção de nitrogênio amoniaco de efluentes suinícolas**. 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Maringá/PR, 2006.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. New Jersey: Prentice-Hall PTR, 1985. 542p.

HO Y. S. e MCKAY G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p.115-124, 1998.

HO Y. S.; MCKAY G.; YEUNG L. L. Selective adsorbentes from ordered mesoporous sílica. **Langmuir**, v. 19, p. 3019-3024, 2003.

IDRIS, A.; INAME, B.; HASSAN, M. N. Overview of waste disposal and landfills/dumps in Asian countries. **J. Mater Cycles Waste Manag.** 6, pp. 104 – 110, 2004

ISLAM, M., PATEL, R. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. **Desalination**, v. 256, p. 120 – 128, 2010

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JELLALI, S.; DIAMANTOPOULOS, E.; KALLALI, H.; BENNACEUR, S.; ANANE, M.; JEDIDI, N.; Dynamic sorption of ammonium by Sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport processes. **Journal of Environmental Management.** 91, pp. 897 – 905, 2010.

JEONG-HONN, I. M.; HAE-JIN, W.; MYUNG-WON, C.; KI-BACK, H.; CHANG-WON, K. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. **Water Research**, v. 35, n. 10, p. 2043 – 2410, 2001.

JOKELA, J. P. Y.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; RINTALA J. A. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. **Water Research**, v. 36, issue, 16, p. 4079-4087, 2002.

JUANG, R-S.; KAO, H-C.; CHEIN, W. Column removal of Ni (II) frm synthetic electroplating waste water using a Strong-acid resin. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 36 – 42, 2006.

KANAT, G. Municipal solid-waste management in Istanbul. **Waste management**, 30, pp. 1737 – 1745, 2010.

KARADAG, D., TOK, S., AKGUL, E., TURAN, M., OZTURK, M., DEMIR, A., Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gördes clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials** 153 (2008) 60 – 66.

KARGI, F., PAMUKOGLU, M. Y., Adsorbent supplemented biological treatment of pré-treated landfill leachate by fed-batch operation. **Bioresource Technolgy** 94 (2004) 285 – 291.



- KILIÇ MY, KESTIOGLU K, YONAR T Landfill leachate treatment by the combination of physicochemical methods with adsorption process. **J. BIOL. ENVIRON. SCI.**, 1(1): 37-43, (2007).
- KJELDEN, P., BARLAZ, M. A., ROOKER, A. P. BAUN, A., LEDIN, A., CHRISTESEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Issue 4, v. 32, p. 297-336, 2002.
- KULIKOWSKA, D., KLIMIUKI, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology** 99 (2008) 5981 - 5985
- KNOX, K. Leachate treatment with nitrification of ammonia. **Water Research**, vol. 19 (7), pp. 895-904, 1985.
- KURNIAWAN, T. A., LO, W., CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, **Journal of Hazardous Materials B**, 129 (2006a) 80-100
- KURNIAWAN, T. A., LO, W., CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering**, 125 (1) (2006b), pp. 35 – 57.
- LEMA, J. M., MENDEZ, R., BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. **Water, Air and Soil Pollution** 40 (1988) 223 – 250.
- LI, X.Z., ZHAO, Q.L., HAO, X.D., Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, **Waste Manage.** 19 (1999) 409–415.
- LI, X.Z. & ZHAO, Q.L.. Inhibition of microbial activity of activated sludge by ammonia in leachate. **Environmental International**, 25(8) (1999) 961–968.
- LI, X.Z.; ZHAO, Q.L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium–nitrogen as pretreatment, **Chemosphere** 44 (2001) 37–43.
- LI, X.Z., ZHAO, Q.L., MAP precipitation from landfill leachate and seawater bitter waste, **Environ. Technol.** 23 (2002) 989–1000.
- LIAO, P. H.; CHEN, A.; LO, K. V. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. **Bioresource Technology**, 54, pp. 17-20, 1995
- LIMA, R. M. G. de, WILDHAGEN, G. R. da S., CUNHA, J. W. S. D. da Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. **Química Nova**, vol. 31, nº 5, 1237 – 1242, 2008.
- LIU, C. H.; LO, K. V. Ammonia removal from composting leachate using zeolite I characterization of the zeolite. **J. Environ. Sci. Health**, A36 (9), 1671-1688 (2001)

LIU, J., LUO, J., ZHOU, J., LIU, Q., QIAN, G., XU, Z. P. Inhibitory effect of high-strength ammonia nitrogen on bio-treatment of landfill leachate using EGSB reactor under mesophilic and atmospheric conditions. **Bioresource Technology**, 113, 239-243, (2012).

LIU, W., YIN, P., LIU, X., DONG, X., ZHANG, J., XU, Q. Thermodynamics, kinetics, and isotherms studies for gold (III) adsorption using silica functionalized by diethylenetriaminemethylenephosphonic acid. **Chemical Engineering Research and Desing** 1, 2748 – 2758, 2013

LOPES, D. D., SILVA, S. M. C. P da, FERNANDES, F., AMORIM, A. K. B., HOSSAKA, A. L., MARINGONDA, A. FREITAS, B. O, BRITES, E. C. F. de, TRENNENPOHL, F. G., BATISTA, G. A. **Tratamento biológico de lixiviado com remoção de nitrogênio: sistemas de lodos ativados**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 360p.: il p. 204 - 244, Projeto PROSAB .

LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I. Comparison of two biological treatment process using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. **Environmental Pollution**, 111, p. 273 – 281, 2001

LV, G., WANG, X., LIAO, L., LI, Z., HE, M. Simultaneous removal of low concentrations of ammonium and humic acid from simulated groundwater by vermiculite/palygorskite columns. **Applied Clay Science**. 86, p. 119 – 124, 2013

LUGOWSKI, A.; HAYCOCK, D.; POISSON, R. e BESZEDITS, S. **Biological treatment of landfill leachate**. Anais da 44th Purdue Industrial Waste Conference. Maio 9-11 1989, Purdue Univ., West Lafayette, Indiana. 565-571, 1990.

MAGDY, Y,H; DIFULLAB, A. A. M. Adsorption of a basic dye aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes operations. **Waste Management**, v. 18, n. 4, p. 219 – 226, 1998.

MALKOK, E.; NIHOGLU, Y. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 328 – 336, 2006.

MALAMIS, S., KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materials**. 252 – 253, p. 428 – 461, 2013

MASSUKADO, L. M., **Sistema de apoio à decisão: avaliação de cenários de gestão integrada de resíduos sólidos urbanos domiciliares**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

MCBEAN, E A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Landfill engineering and design**. 1ª edição. New Jersey: Prentice Hall, 1995.

MCCABE W. L.; SMITH J. C.; HARRIOTT P. **Unit operations of chemical engineering**. 5<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MCCARTY, P.L. Anaerobic waste treatment fundamentals III. **Public Works**, p. 91 – 94, nov. 1964

MCCARTY, P. L. Kinetics of waste assimilation in anaerobic treatment. *American Institute of Biology Science Developments in Industrial Microbioly*, v. 7, p. 144 – 145, 1966.

MONTE, M. B. de M., RESENDE, N. das G. de A. da **M. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Zeólitas naturais capítulo 33. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) Rio de Janeiro, 2005.

MORAIS, J. L. de Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005, 229 p.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1999

MUIAMBO, H., F., FOCKE, W. W., ATAMASOVA, M., WESTHUNIZEN, I., TIEDT, L. R. Thermal properties of sodium-exchange palabora vermiculite. **Applied Clay Science**. 50, p. 51 – 57, 2010

OLIVEIRA, V. F. de, FRANCA, A. S. Estudo do equilíbrio de adsorção da torta prensada de crambe (*Crambe Abyssinica*) em sua aplicação como biossorvente em soluções aquosas de corante. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

OZTURK, I., ALTINBAS, M., KOYUNCU, I., ARIKAN, O., & GOMEZ-YANGIN, C.. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**, 23, 441–446. 2003

OZTURK, N.; KAVAK, D. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 81–88, 2005.

PADILLA-ORTEGA, E., LEYWA-RAMOS, R., MENDONZA-BARON, J. Role of eletrostatic interactions in the adsorption of cádmium (II) from aqueous solution onto vermiculite. **Applied Caly Science**. Vol. 88 – 89, p. 10 – 17, 2014.

PAINTER, H. A. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. **Water Research**. V. 4, p. 393 – 450, 1970

- PALA, A. ERDEN, G. Chemical Pretreatment of landfill leachate discharge into municipal biological treatment systems. **Environmental Engineering Science**, vol. 21 (5), 2004.
- PALMA, L. Di; FERRANTELLI, P.; MERLI, C.; PETRUCCI, E. Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis, **Waste Manage.** 22, 951–955, 2002.
- PANUCCIO M. R., SORGONÀ, A., RIZZO, M., CACCO, G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. **Journal of Environmental Management** 90, 364 – 374, 2009
- PAPADOPOULOU, M. P.; KARATZAS, G. P.; BOUGIOUKOU, G. G. Numerical modeling of the environmental impact of landfill leachate leakage on groundwater quality – a Field application. **Environmental Model Assess.** 12, pp. 43 – 54, 2007.
- PARENTE, R. C., e OLIVEIRA, U. L. De. **Perfil Analítico da vermiculita** por Roberto Cruz Parente e Ulceno Luiz de Oliveira. Brasília, Departamento Nacional da Produção Mineral, 1986.
- PIVELI, R. P., KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físicos-químicos.** 1ª edição. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 2006.
- QASIM, S. R., CHIANG, W. **Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment.** Lancaster: Ed. Technomic publishin, 1994.
- REED B. E.; MATSUMOTO M. R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. **Separation Science and Technology**, v. 28, nº 13 e 14, p. 2179 - 2195, 1993.
- REDDY, K. R., HETTIARACHCHI, H., PARAKALLA, N. S., GANGATHULASI, J., BOGNER, J. E. Geotechnical properties of fresh municipal solid waste at Orchard Hills Landfill, USA. **Waste Management**, 29(2), 952-959, 2009.
- REICHERT, G. A., COTRIM, S. L. da S., RODIGHIERI, E. Geração de lixiviado em aterro sanitário municipal. Anais XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2002.
- RENOU, S., GIUVAUDAN, J.G., POULAIN, S., DIRASSOUYAN, F. e MOULIN, P. "Landfill leachate treatment: Review and opportunity." **Journal of Hazardous Materials**, 150(3), 468-493. (2008).
- ROCHA, M. C. V. da. Digestão Anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário em reator em bateladas sequenciais com bioaumento da microbiota autoimobilizada. Dissertação de

mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental – UFPR), Curitiba, 2011.

RUFFLER, E J., BOYLE, W. C. KLEINSCHMIDT, Short-Term Acute Bioassays to Evaluate Ammonia Toxicity and Effluent Standards(pp. 367-377) **Journal Water Pollution Control Federation**: 53, 367, 1981

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433p.

SANCHES, R. P., CARVALHO FILHO, A. C. B. de, NICOLAU, R. A., SANTO, A. M. do E., SOARES, L. E. S. **Estudo por fluorescência de raios-X dos efeitos da erosão ácida sobre o esmalte dental**. XIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba; 2009.

SARI, A., TÜRZEN, M. Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite. **Microporous and Mesoporous Materials**. 170, p. 155 – 163, 2013

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

SEADER, J. D., HENLEY, E. J. **Separation process principles**. 2<sup>a</sup> ed., Hoboken, N. J.: J. Wiley, 2006.

SHIMADZU CORPORATION – Analytical Measuring Instruments Division. **TOC – UV – CPH/ CPN Total Organic Carbon Analyser, User’s Manual**, Kioto, Japão, 2003.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, 27-28 (1/2), 65-78, 2007.

SHIROZU, H., BAILEY, S.W., Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. **Am. Mineral**. 51, 1124–1143, 1966

SHULTZ B, KJELDEN P. Screening of organic matter in leachates from sanitary landfills using gas chromatography combined with mass spectrometry. **Wat Res**, 20 (8) 1986.

SILVA, A.C.; DEZOTTI, M., G; SANT’ANNA JR; L. Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate **Chemosphere**, 55 (2004), pp. 207–214

SILVA, J.D. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por lagoas de estabilização em série – estudo em escala piloto**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, SC, 199p. (2007).

SILVA, S. M. C. P.; HOSSAKA, A. L.; FERNANDES, F.; ALEM SOBRINHO, P. **Remoção prévia de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário visando posterior tratamento biológico**. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, Belo Horizonte. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro : ABES, 2007. v. 1. p. 1-6.

SILVA, E. A., VAZ, L. G. L., VEIT, M. R., FAGUNDES-KLEN, M. R., COSSICH, E. S., TAVARES, C. R. G, CARDOZO-FILHO, L., GUIRARDELLO, R. Biosorption of Chromium (III) and Copper (II) ions onto marine alga *Sargassum* sp. In Fixed-bed column. **Journal Adsorption Science & Technology**, vol. 28, nº 5, 2010.

SPEECE, R. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environmental Sci. Technology**, 17, nº 9, pp. 416A – 427A, 1983

SPAGNI, A.; MARSILI-LIBELLI, S. Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating landfill leachate. **Bioresource Technology**. Vol. 100, issue 2, pp. 609 – 614, 2009.

STYLIANOU, M. A., INGLEZAKIS, V. J., MOUSTAKAS, K. G., MALAMIS, S. P., LOIZIDOU, M. D. Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. **Desalination**. **215**, p. **133 – 142**, **2007**

SUMATHI, V.R.; NATESAN, U.; SARKAR, C. GIS-based approach for optimized siting of municipal solid waste landfill **Waste Management**, 28 (2008), pp. 2146–2160

SUN, H., YANG, Q., DONG, G., HOU, H., ZHANG, S., YANG, Y., PENG, Y. (2010). Achieving the nitrite pathway using FA inhibition and process control in UASB-SBR system removing nitrogen from landfill leachate. **Science China Chemistry**, 53(5), 1210-1216.

SUZUKI M. **Adsorption Engineering**. Kodansha Ltda. Japan, 1990.

TANG, J., YANG, Z. F., YI, Y. J. Enhance Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB). **Procedia Environmental Sciences**, 12, p. 2179 – 2187, 2012.

TATSI, A.A. ZOUBOULIS, A., MATIS, K. A., SAMARAS, P.. Coagulation–flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, p. 737-744, 2003.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: treatment and reuse**. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

TENGRUI, L.; AL-HARBAWI. A.F; BO, L.M; JUN, Z. e LONG, Y. “Characteristics of nitrogen removal from old landfill leachate by sequencing batch biofilm reactor”. **American journal of applied sciences**, 4 (4), 211-214. (2007)

TEYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**, 3<sup>rd</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

- THOMAS H. C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1664–1666, 1944.
- TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J.P.; JAOUEN, P.; QUEMENEUR, F. Effect of operating conditions on the nanofiltration of landfill leachates: pilotscale studies, **Environ. Technol.** 20 (1999) 587–596.
- TU, Y., YOU, C., CHANG, C. Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on reem manufactured nano-particles. **Journal of Hazardous Materials**. 235 – 236, p. 116 – 122, 2012
- URGATE, J. F., de O., SAMPAIO, J., A., FRANÇA, S., C., A., **Vermiculita** Capítulo 32. Coordenação de Processos Mineraiis (COPAM) CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, 2005.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Summary Review of Health Effects Associated with Ammonia** – Health Issue Assessment. EPA/600/8-89/052F. U.S Environmental Protection Agency, 1989, 62p.
- VAVILIN, V. A., FERNANDEZ, B., PALATSI, J., FLOTATS, X. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. **Waste management**, 28(6), 939-951, 2008
- VERHOEVEN, J. T. A.; MEULEMAN, A. F. M. Wetlands for wastewater treatment: Opportunities and limitations. **Ecological Engineering** 12, pp. 5-12, 1999.
- VILAR, V. J. P.; ROCHA, E. M. R.; MOTA, F. S.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**. 45, pp. 2647 – 2658, 2011.
- WANG, F.; SMITH. D.W.; EL-DIN, M.G. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment, J. **Environ. Eng. Sci.** 2 (2003) 413–427.
- WANG, Y.; LIU, S.; XU, Z.; HAN, T.; CHUAN, S.; ZHU, T. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptolite. **Journal of Hazardous Materials** B136, 735-740, 2006.
- WARAH, R. The state of the World’s cities – Urban Waste, 2001, pp. 70 – 71.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. **Environmental Science**, v. 29, p. 455-492, 1986.
- WIDIASTUTI, N., WU, H., ANG, H. M., ZHANG, D. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. **Desalination**, 277, p. 15 – 23, 2011

WILKINSON, C. S., PATOCZKA, J., WILLIAMS, J., GRAU, T. G. (2010). MBR Pretreatment of Landfill Leachate for the Removal of Ammonia and Potential Future Removal of Total Dissolved Solids. ***Proceedings of the Water Environment Federation***, 2010(13), 4064-4075.

WITHAM, C. S., OPPENHEIMER, C., HORWELL, C. J. Volcanic ash-leachates: A review and recommendations for sampling methods. ***Journal of Volcanology and Geothermal Research***, 141(3), 299-326. (2005).

WOESE, C. R.; FOX, G. E. Phylogenetic structure of the prokaryotic domains: the primary kingdoms. ***Proceedings of the National Academy of Sciences USA***, v. 74, n. 11, p. 5088-5099, 1977

WU, J.J.; WU, C., H. Ma; CHANG, C.C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes, ***Chemosphere*** 54, 997–1003, 2004.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 287, p. 25-34, 2005.

YANG, J., YU, M., QIU, T. Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr (VI) on KIP210 resin. ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***. 20, 480 – 486, 2014

YANGIN, C.; YILMAZ, S.; ALTINBAS, M.; OZTURK, I. A new process for the combined treatment of municipal wastewaters and landfill leachates in coastal areas, ***Water Sci. Technol.*** 46 (2002) 111–118

YUSOF, A. M., KEAT, L. K., IBRAHIM, Z., MAJID, Z. A., NIZAM, N. A. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. ***Journal of Hazardous Materials***. 174, p. 380 – 385, 2010

ZHAO, R., NOVAK, J. T., GOLDSMITH, C. D.. Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: A size distribution study. ***Water research***. (2012).



## APÊNDICE I

### TUTORIAL PARA A REALIZAÇÃO DE MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A seguir é apresentado um procedimento tutorial para determinar a ordem de reação. Para auxiliar o entendimento das etapas, é apresentada a Figura A1.

- 1) Inserir os dados obtidos pela cinética de adsorção, no *software* STATISTICA®7.0.
- 2) Nomear a coluna 1 de t e a coluna 2 de qt
- 3) Selecionar os dados e na barra de ferramentas selecionar *Statistics*
- 4) Selecionar o *Advanced Linear/Nonlinear Models, Nonlinear Estimation* (Figura A1A);
- 5) Selecionar *User specific regression, least squares* e registrar *ok* (Figura A1B);
- 6) Selecionar *function to be estimated* e escrever a equação do modelo de pseudo-primeira ordem ou de pseudo-segunda ordem (uma de cada vez), em linguagem computacional, e registrar *ok* duas vezes em sequência (Figura A1C)
- 7) Em *advanced*, selecionar *start values* e considerar valores para  $q_e$  e K. Geralmente  $q_e$  é o valor máximo de qt obtido no experimento de cinética, enquanto o valor de K varia de 1 a 0,01. Registrar *ok* e *ok*, novamente (Figura A1D);
- 8) Irá aparecer uma tela com o valor de R e R<sup>2</sup>, anotar esses valores (Figura A1E);
- 9) Clicar em *Fitted 2D function & observed vals*. Anotar a equação da reta resultante (Figura A1F);
- 10) Da equação da reta extrair os valores de  $q_e$  e K.
- 11) Comparar os valores de  $q_e$  e K obtidos experimentalmente com aqueles produzidos pela aplicação do modelo.

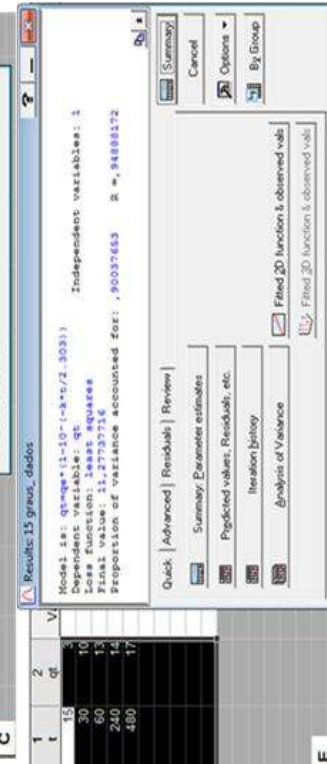
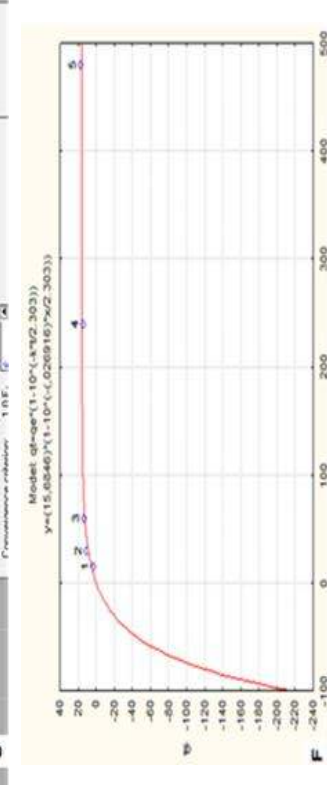
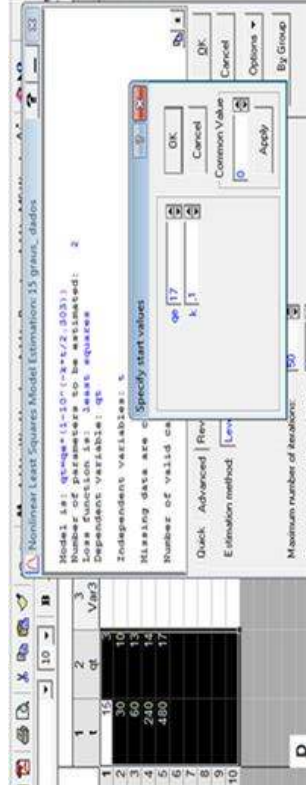
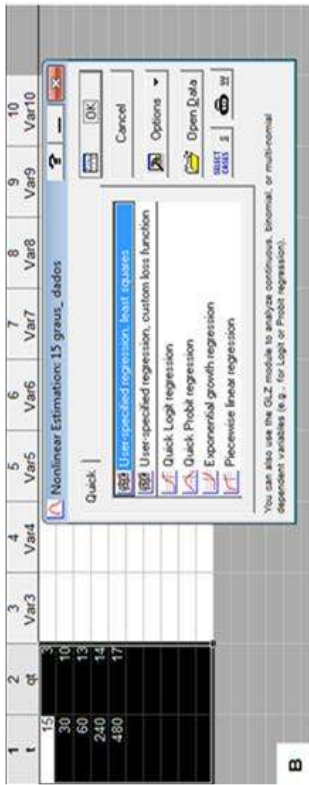


FIGURA A1 - ETAPAS PARA A DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO UTILIZANDO O SOFTWARE STATISTICA®7.0

## APÊNDICE II

### TUTORIAL PARA A REALIZAÇÃO DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A seguir está descrito o tutorial para determinar a isoterma que melhor representa o processo de adsorção. As etapas de 1 a 10 seguem os mesmos passos do Apêndice I:

- 1) Inserir os dados obtidos pela isoterma de adsorção, no *software* STATISTICA®7.0.
- 2) Nomear a coluna 1 de  $C_e$  e a coluna 2 de  $q_e$
- 3) Selecionar os dados e na barra de ferramentas selecionar no Statistics
- 4) Selecionar o *Advanced Linear/Nonlinear Models, Nonlinear Estimation*
- 5) Selecionar *User specific regression, least squares* e registrar *ok*
- 6) Selecionar *function to be estimated* e escrever a equação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich (uma de cada vez) em linguagem computacional e registrar *ok* duas vezes em sequencia
- 7) Em *advanced*, selecionar *start values* e considerar valores para  $q_{máx}$  e  $K$ , para Langmuir e  $K$  e  $n$ , para Freundlich. Geralmente  $q_{máx}$  e  $n$  são os valores máximo de  $q_e$  obtido no experimento da isoterma e o  $K$  varia de 1 a 0,01. Registrar *ok* duas vezes em sequencia
- 8) Irá aparecer uma tela com o valor de  $R$  e  $R^2$ , anotar esses valores
- 9) Selecionar *fitted 2D function & observed vals.*
- 10) Irá aparecer um gráfico com a equação do modelo ajustada para os dados experimentais. Guardar essa equação.
- 11) Inserir os dados obtidos pela isoterma de adsorção, no *software* Origin Pro8®.
- 12) Colocar os dados nas colunas A, B e C e os nomear como,  $C_e$ ,  $q_e$  e erro (desvio padrão), respectivamente (Figura A2A)
- 13) Selecionar os dados, e plotar um gráfico Y Error (Figura A2B)
- 14) Selecionar um dado no gráfico, selecionar *Graph*, selecionar *Add Function Graph* (Figura A2C)
- 15) No campo  $F(x)$  coloque a equação obtida anteriormente pelo software Statistica®7.0 (Figura A2D)
- 16) Selecionar *Line* e personalizar a linha do modelo e registrar em *ok* (Figura A2E)
- 17) Selecionar *File* e selecionar *Export Graphs* (Figura A2F)
- 18) Utilizar o gráfico para apresentar os resultados das isotermas.

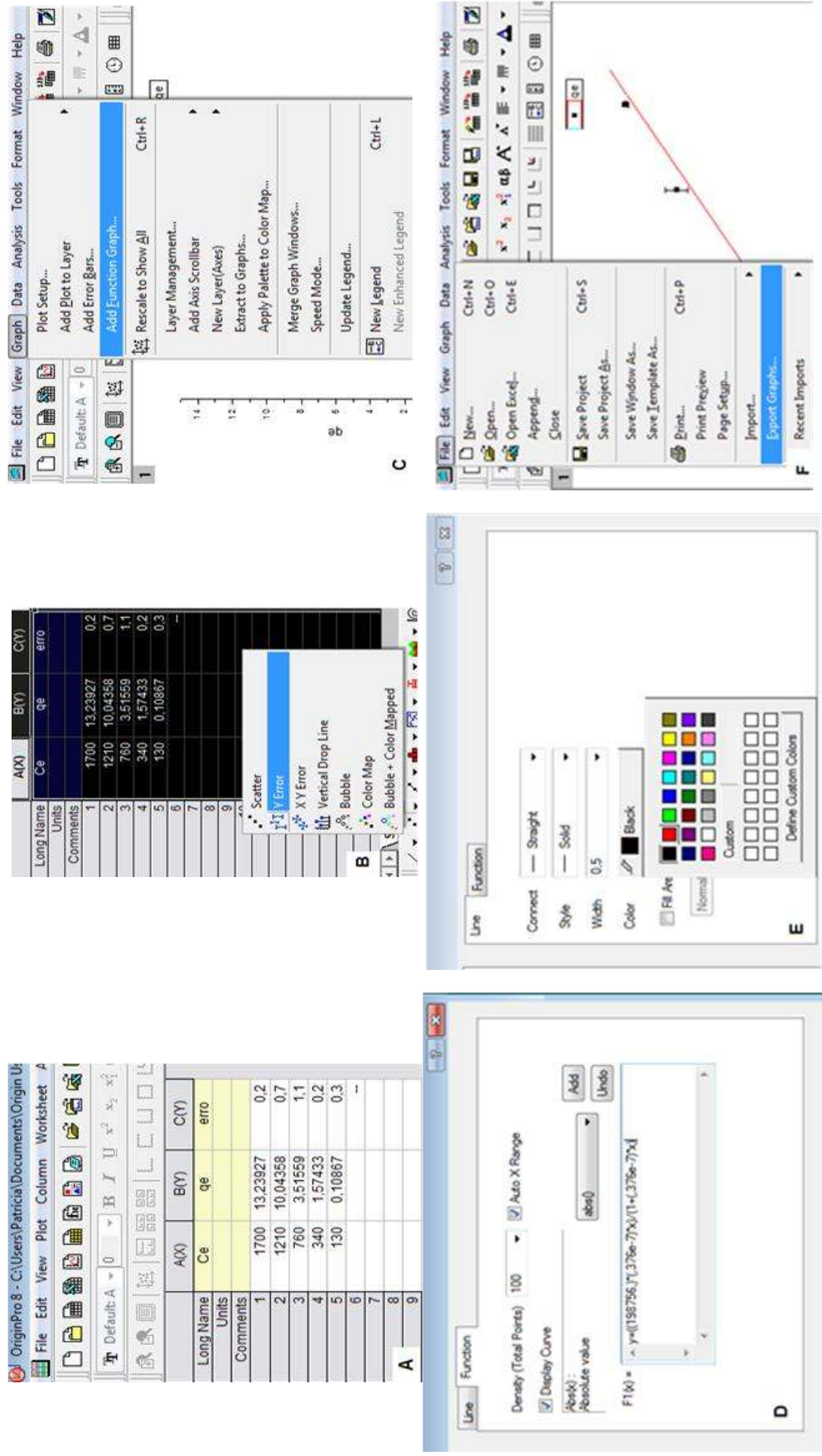


FIGURA A2 - ETAPAS PARA A DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO UTILIZANDO OS SOFTWARES STATISTICA®7.0 E ORIGINPRO8®

### APÊNDICE III

TUTORIAL PARA A REALIZAÇÃO DO PARÂMETRO ESTATÍSTICO SS (*SUM OF SQUARES*)

A seguir está apresentado o tutorial para o cálculo do parâmetro estatístico SS (*Sum of Squares*).

- 1) Inserir os dados obtidos pela isoterma de adsorção, na planilha Excell®
- 2) Na 1ª linha, colocar a equação obtida no *software* STATISTICA®7.0 (Figura A3A)
- 3) Em seguida, substituir na equação do *software* STATISTICA®7.0, os valores de  $C_e$ . Repetir isso para todos os valores de  $C_e$  (Figura A3B)
- 4) Diminuir o valor obtido na substituição pelo valor  $q_e$  correspondente (Figura A3C)
- 5) Elevar o valor resultante ao quadrado (Figura A3D)
- 6) Somar todos os valores obtidos elevados ao quadrado (Figura A3E)
- 7) Tirar a raiz quadrada desse valor (Figura A3F)
- 8) Multiplicar o valor obtido por  $1/n$ . Em que  $n$  corresponde ao número de concentrações utilizadas. Por exemplo, foi realizada um experimento de isoterma com 5 concentrações diferentes. Então, o  $n$  corresponde ao número 5 (Figura A3G)
- 9) Esse é o resultado do método estatístico SS.
- 10) Comparar esse resultado com os demais e verificar qual modelo de isoterma que melhor se ajusta aos resultados experimentais.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1													
2	temp	concentra	q medio	langmuir					freundlich				
3	1700	16,00		16,72051	0,72	0,52	9,31	3,0508	0,610152	17,126	1,13	1,27	
4	1200	13,89		11,8044	-2,09	4,36				11,66938	-2,22	4,94	
5	760	7,04		7,477059	0,44	0,19				7,056069	0,02	0,00	
6	340	1,39		3,345402	1,95	3,81				2,909382	1,52	2,30	
7	130	0,63		1,279201	0,65	0,43				1,00907	0,38	0,15	

FIGURA A3 - ETAPAS PARA A DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO ESTATÍSTICO SS



## APÊNDICE IV

### TUTORIAL PARA A REALIZAÇÃO DA TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

- Para a determinação da termodinâmica da adsorção foi realizado o seguinte tutorial:
- 1) Inserir os dados obtidos pela isoterma de adsorção, na planilha Excell®
  - 2) Determinar a massa molar do adsorvato (Figura A4A);
  - 3) Transformar  $q_e$  de mg/g para mol/g e  $C_e$  de mg/L para mol/L (Figura A4B);
  - 4) Calcular o  $q_e/C_e$  e plotar um gráfico  $q_e/C_e$  em função de  $q_e$  (Figura A4C)
  - 5) A partir da equação da reta obtida deve-se igualar o valor de  $q_e$  para zero, o que resultará no valor de  $K_{eq}$  (Figura A4D)
  - 6) Determinar  $\Delta G$  pela equação 11 ( $\Delta G_{ads} = -RT \ln K_a$ ), em que  $R$  é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, e  $T$  é a temperatura em Kelvin (Figura A4E)
  - 7) Plotar um gráfico 1/T em função de  $\ln K_{eq}$  (Figura A4F)
  - 8) Com a equação da reta, do gráfico plotado na etapa anterior, isolar os coeficientes angular e linear da reta (Figura A4G)
  - 9) Calcular  $\Delta H = -a * R$ , em que  $a$  é o coeficiente angular da etapa anterior e  $R$  é a constante universal dos gases (Figura A4H)
  - 10) Calcular  $\Delta S = b * R$ , em que  $b$  é o coeficiente linear da etapa 8 e  $R$  é a constante universal dos gases (Figura A4I)
  - 11) Interpretar os resultados obtidos.

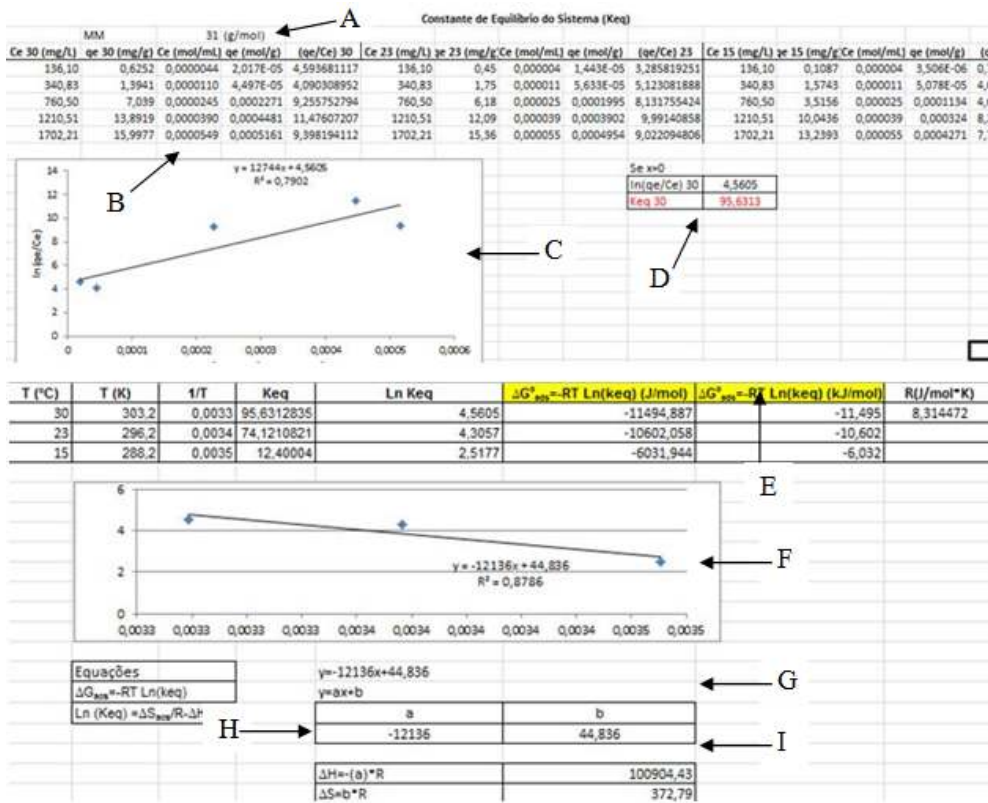


FIGURA A4 – TUTORIAL PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TERMODINÂMICA

## ANEXO I

LAUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DA ZEÓLITA