



III-284 - ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA ZEÓLITA NATURAL PARA APLICAÇÃO EM UM SISTEMA DE BARREIRA REATIVA PERMEAVEL PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERROS SANITÁRIOS

Cecília Maria Mota Lins⁽¹⁾

Graduada em Engenharia Civil pela UFPE. Mestre em Engenharia Civil - Geotecnia Ambiental pela UFPE; Doutoranda em Engenharia Civil - Geotecnia Ambiental pela UFPE. Membro do Grupo de Resíduos Sólidos (GRS-UFPE). Pesquisadora do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) e da Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental.

Maria Cristina Moreira Alves

Professora da Escola de Engenharia Politécnica da UFRJ, colaboradora do Grupo de Resíduos Sólidos GRS/UFPE. Doutora em Geotecnia pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio. Coordenadora Institucional Adjunta da ReCESA na UFPE, 2006. Pesquisadora do Projeto PRONEX e PROSAB.

Fabrcia Maria Santana Silva

Graduada em Ciências Biológicas pela UPE; Mestre em Engenharia Civil - Geotecnia Ambiental pela UFPE; Doutoranda em Engenharia Civil - Geotecnia Ambiental pela UFPE; Membro do Grupo de Resíduos Sólidos (GRS-UFPE) e Pesquisadora do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) e da Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental.

Eduardo Antonio Maia Lins

Mestre em Geotecnia Ambiental pela UFPE; Doutorando em Geotecnia Ambiental pela UFPE; Responsável pelo monitoramento ambiental do Aterro da Muribeca; Professor do Instituto de Administração Municipal – IBAM, FUNDAJ e da Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental – RECESA. Pesquisador do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB).

José Fernando Thomé Jucá

Professor do Departamento de Engenharia Civil da UFPE. Doutor pela Universidad Politecnica de Madrid. Coordenador do Grupo de Resíduos Sólidos da UFPE (GRS-UFPE). Coordenador dos Projetos PROSAB-FINEP, PRONEX/FACEPE/CNPq e CHESF/UFPE Consultor do Ministério das Cidades na área de Resíduos Sólidos. Diretor do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE.

Endereço⁽¹⁾: Rua Gervásio Campelo, 209, apto 404 - Prado - Recife – PE - CEP: 50720-180 - Brasil - Tel: (81) 9471-7305 - e-mail: ceciliammmlins@yahoo.com.br

RESUMO

O descarte inadequado do lixiviado é um dos fatores chaves do impacto ambiental de aterros de resíduos sólidos urbanos. Entre os compostos presentes no lixiviado, o nitrogênio amoniacal destaca-se devido as suas altas concentrações mesmo após longos períodos de deposição dos resíduos. O desenvolvimento de procedimentos eficientes e de baixo custo para o tratamento dos mesmos, principalmente os de origem de aterros sanitários, torna-se fundamental. Dessa forma, a presente pesquisa tem a finalidade de avaliar a eficiência da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento do lixiviado de Aterros Sanitários, a fim de aprimorar o tratamento com vistas na redução da concentração nitrogênio amoniacal presente no lixiviado. Desse modo, esta investigação foi composta por duas etapas. Na primeira foi realizada a caracterização do material, no caso zeólita natural e a caracterização completa do lixiviado utilizado na pesquisa. Em seguida, foi executado os ensaios em coluna, onde foram simuladas as condições de campo. Com base nos resultados obtidos e considerando os ensaios realizados em escala de bancada, a técnica de barreira reativa composta de zeólita natural apresenta-se promissora para um sistema de polimento final de tratamento do lixiviado do Aterro da Muribeca.

PALAVRAS-CHAVE: Zeólita natural, Lixiviado, Barreira Reativa Permeável.

INTRODUÇÃO

Lixiviados provenientes de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos são considerados, atualmente, um dos grandes problemas ambientais, uma vez que podem provocar a contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais. Nos últimos anos, o tratamento do lixiviado vem merecendo uma maior atenção



dos órgãos públicos e de pesquisadores, visto que políticas mais eficientes estão sendo implantadas buscando o estabelecimento de padrões ambientais de descartes cada vez mais rígidos, devido as elevadas concentrações de poluentes encontradas nos efluentes e a necessidade da manutenção da qualidade ambiental.

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

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

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

Estudos (D. KARADAG *et al.* 2008; SALTALI *et al.* 2007; SARIOGLU 2005; WANG *et al.* 2005) demonstram que as zeólitas podem substituir, de forma vantajosa, as resinas para troca catiônica no tratamento de efluentes, sendo capazes de promover a troca iônica entre o íon amônio (NH_4^+) e outros cátions biologicamente aceitáveis como Sódio (Na^+), Cálcio (Ca^{+2}), Potássio (K^+) ou Hidrogênio (H^+). Adicionalmente, apresentam alta capacidade de troca de cátions, boa resistência física e química e excelente compatibilidade com o meio ambiente. Desse modo, as zeólitas constituem uma classe de adsorventes de grande interesse econômico e social, principalmente no que se refere a remoção de cátions de metais e íons amônio. Outra vantagem importante com relação à utilização de zeólitas é a possibilidade de regeneração que estes minerais apresentam (LEITÃO, 2006).

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

As BRP's são projetadas com materiais que atraem e adsorvem os contaminantes, como por exemplo, reagentes químicos, orgânicos, carvão ativado ou outros tipos de materiais reativos. Alves *et al.* (2006) desenvolveram um estudo sobre o comportamento de uma barreira reativa permeável composta por argila, tendo como mineral predominante a caulinita, para o tratamento terciário do lixiviado do Aterro da Muribeca-PE. Adicionalmente à argila, foi utilizado como alternativa carvão ativado para melhorar a permeabilidade e capacidade de adsorção dos metais manganês, cromo e ferro. Os resultados dos ensaios de batch test e de coluna mostraram que o uso solo/carvão ativado contribuiu positivamente para o aumento da sorção dos metais estudados.

Com base neste contexto, a presente pesquisa tem a finalidade de avaliar, através do ensaio de coluna, a eficiência da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento do lixiviado de Aterros Sanitários, a fim de aprimorar o tratamento com vistas na redução da concentração nitrogênio amoniacal presente no lixiviado.



MATERIAIS E MÉTODOS

Com intuito de avaliar a eficiência da zeólita natural, utilizada como material de enchimento da barreira reativa permeável para a remoção do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado do Aterro da Muribeca a presente pesquisa foi composta por duas etapas. Na primeira foi realizada a caracterização do material, no caso zeólita natural e a caracterização completa do lixiviado utilizado na pesquisa. Em seguida, foi executado os ensaios em coluna, onde foram simuladas as condições de campo.

CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA E DO LIXIVIADO

Nesta primeira esta foi realizada uma caracterização física, química e mineralógica da zeólita. A caracterização física da zeólita seguiu as normas descritas pela ABNT para caracterização de solos e foi realizada no Laboratório de Solos e Instrumentação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco. A composição química dos óxidos presentes na zeólita estudada foi feita através da análise semi-quantitativa por espectrofotômetro de fluorescência de Raios X Rigaku modelo RIX 3000, no laboratório Neg-Labise da UFPE e a determinação das características mineralógicas da zeólita foi realizada no Laboratório de Minerais e Rochas da UFPE, através das análises de difração de Raio X.

O lixiviado utilizado na pesquisa foi proveniente da caixa de vazão localizada após a lagoa de decantação da estação de tratamento do Aterro da Muribeca, visando obter um lixiviado com uma menor presença de sólidos suspensos e mais homogenizado. Posteriormente a coleta, foi realizada uma caracterização físico-química do lixiviado, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil da UFPE

ENSAIO DE COLUNA

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

Para realização deste ensaio, o corpo de prova foi montado na célula do equipamento de forma a ter característica próxima da barreira permeável de campo. Foram colocadas 715g de zeólita seca em um cilindro de material pet, com auxílio de um funil, com dimensões de 10 cm de diâmetro, 9 cm de altura. Em seguida, colocou-se duas pedras porosas com interface feita com papel filtro entre as pedras e a zeólita. Este cilindro com zeólita foi revestido por uma membrana de látex e, logo após, a célula do equipamento foi fechada e conectada ao permeâmetro (Figura 1).

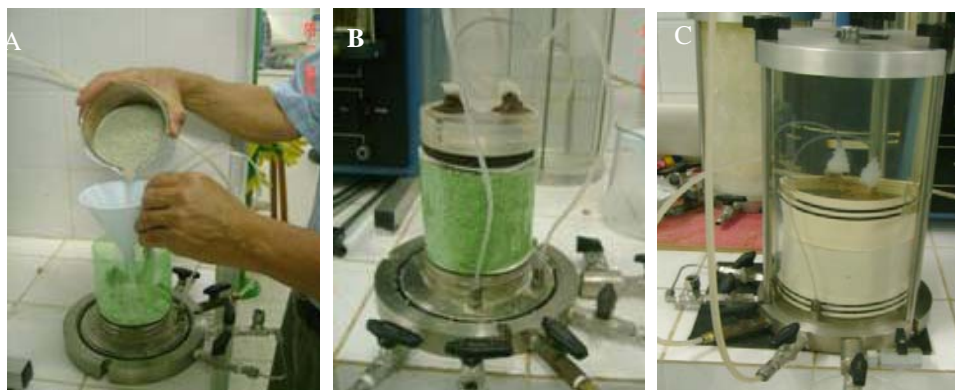


Figura 1: Montagem do corpo de prova para o ensaio de coluna: A) Preenchimento do corpo de prova com zeólita; B) Interface de papel filtro e pedra porosa; C) Fechamento da célula para ensaio.

Após a montagem do corpo de prova, encheu-se a célula com água destilada. Em seguida, aplicou-se uma pressão confinante de 30kPa e um gradiente de pressão de 10kPa, para que a zeólita atingisse a saturação. Ao



mesmo tempo foi realizado o ensaio de permeabilidade a água. A saturação da amostra foi alcançada quando se obteve uma permeabilidade à água constante. Assim, foi suspensa a alimentação de água e conectado o recipiente com o Lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*, iniciando-se o ensaio de coluna propriamente dito segundo LINS (2008).

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

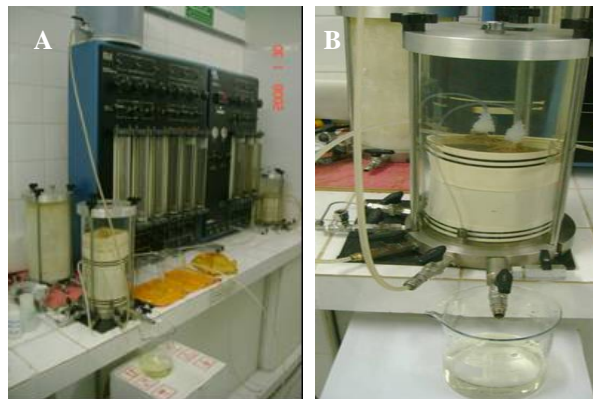


Figura 2: Etapas do ensaio de coluna: A) Percolação do Lixiviado pré-tratado; B) Coleta do efluente para análise.

RESULTADOS

CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA

A zeólita natural utilizada apresenta o cálcio como principal íons de compensação e uma capacidade de troca de cátions de 130 meq/100g (Figura 3). Além disso, a partir dos resultados mineralógicos, juntamente com as análises da composição dos óxidos presentes na zeólita verificou-se que a zeólita estudada é, possivelmente, do tipo clinoptilolita. A caracterização geotécnica forneceu valor de massa específica de 2,25 g/cm³ teor de umidade higroscópica de 6%, granulometria característica de areia grossa e não apresentou limites de consistência. Na Figura 4 é apresentada a curva granulométrica obtida para zeólita utilizada.

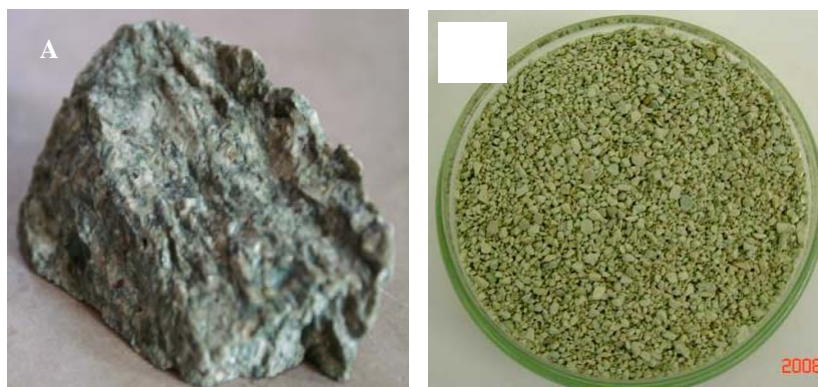


Figura 3: A) Zeólita Clinoptilolita Bruta (www.greenmaker.nl). B) Zeólita utilizada na pesquisa.

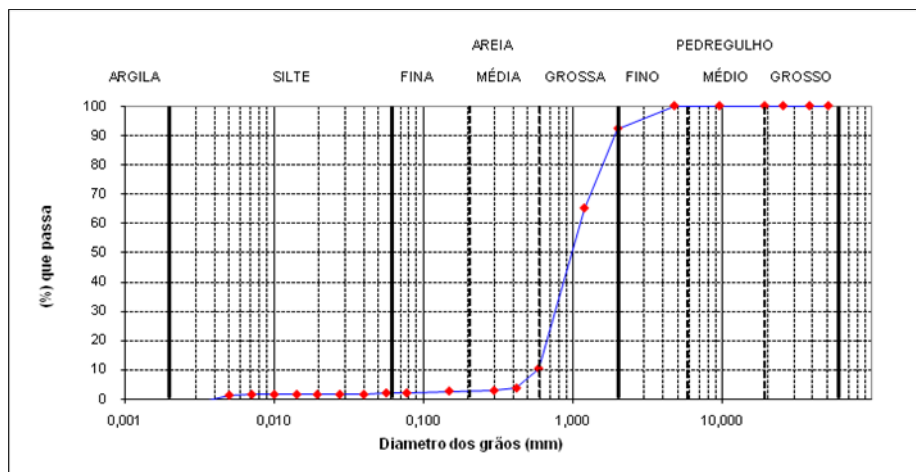


Figura 4: Curva granulométrica da zeólita natural estudada.

CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Na Tabela 1 estão apresentados os principais parâmetros avaliados na caracterização do Lixiviado utilizado nesta pesquisa, que foram nitrogênio amoniacal, pH, condutividade elétrica, cor e DQO. O lixiviado utilizado foi pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*, para a realização dos experimentos em coluna.

Tabela 1: Caracterização do Lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*.

Parâmetros	Lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio + <i>Stripping</i>
pH	8,4*
DQO (mg/L)	2.598
Cor (Hz)	5.285
Condutividade (mS/cm)	15,07
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	264

*pH corrigido

ENSAIO DE COLUNA

O ponto principal do ensaio de coluna é a análise da curva de concentração relativa, geralmente, a mesma se aproxima da forma de “S” em processos de sorção. No entanto, alguns parâmetros tais como, concentração do poluente inicial, pH, taxa de fluxo, mecanismo de adsorção e diâmetro da coluna podem afetar sua forma (KOON & KAUFMAN, 1975 *apud* SARIOGLU, 2005).

Na Figura 5 é possível observar, através da análise da curva de concentração relativa, que até o décimo volume de vazios, o qual correspondeu a 16 hs de ensaio, a relação C/C_0 é muito baixa, fato que representa uma elevada sorção do nitrogênio amoniacal pela zeólita. A partir deste ponto esta relação começa a aumentar tendendo a saturação da zeólita. A partir deste ponto esta relação começa a aumentar tendendo a saturação da zeólita. Desse modo, o ensaio de coluna foi encerrado após 159 horas devido a questões operacionais, atingindo cerca de 70% ($C/C_0 = 0,7$) da zeólita neste período. D. Karadag *et al.* (2008), em seu estudo com lixiviado com concentração de nitrogênio amoniacal de 200 mg de NH_4^+/L , constataram que a saturação da zeólita ocorria após 164 horas de ensaio.

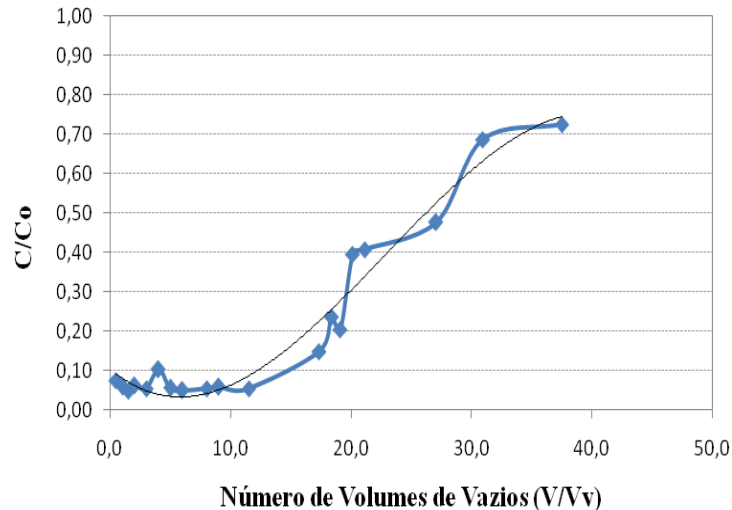


Figura 5: Curva de ruptura (breakthrough) de remoção de nitrogênio amoniacal pela zeólita com concentração inicial do Lixiviado pré-tratado de 264 mg NH_4^+ /L.

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

Anteriormente à realização do ensaio de coluna com o Lixiviado pré-tratado foi avaliada a permeabilidade da zeólita com relação à água deionizada, onde foi encontrada uma taxa de $2,52 \times 10^{-4}$ cm/s. Já para o Lixiviado em estudo a permeabilidade média obtida foi de $1,48 \times 10^{-4}$ cm/s. Assim pode-se verificar que não houve alteração significativa na permeabilidade da zeólita com a percolação do Lixiviado. No entanto, durante a percolação deste lixiviado a permeabilidade foi diminuindo ao longo do tempo, como observado na Figura 6.

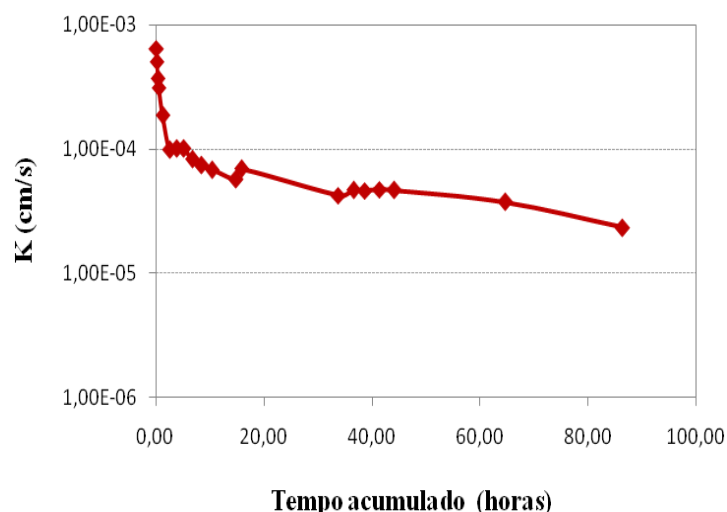


Figura 6: Monitoramento da permeabilidade da zeólita ao Lixiviado durante o ensaio de coluna.

Possivelmente, esta diminuição da permeabilidade foi devido à obstrução dos poros da zeólita por algumas partículas de sólidos presentes no lixiviado. Nos estudos realizados por Park *et al.* (2002), também foi possível observar este decréscimo da permeabilidade, segundo os autores este fato ocorre devido à saturação da espécie ou devido à obstrução dos poros da clinoptilolita dificultando o fluxo.



Durante o ensaio de coluna também foram avaliadas as alterações ocorridas no pH e na condutividade do Lixiviado conforme apresentado na Figura 7.

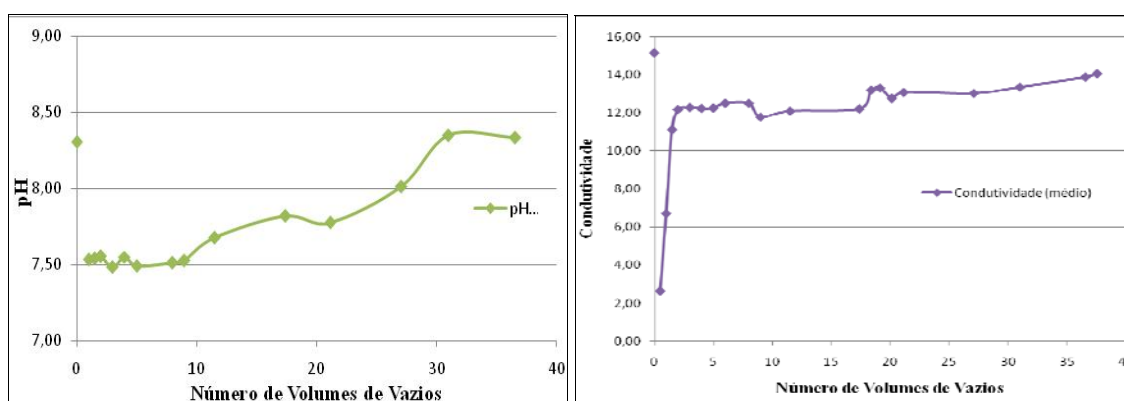


Figura 7: Monitoramento do pH e da condutividade do Lixiviado pré-tratado durante o ensaio de coluna.

Constatou-se uma pequena alteração no pH do Lixiviado efluente. Este apresentava pH de 8,4 antes da percolação pela zeólita e logo nos primeiros volumes percolados passou para 7,5. Ao longo do processo o pH foi aumentando, aproximando-se do pH inicial do Lixiviado. Isto ocorre, possivelmente, devido a remoção de grandes concentrações de nitrogênio amoniacal do lixiviado pela zeólita. A partir do décimo volume de vazios onde a remoção de nitrogênio amoniacal começa a diminuir, o valor do pH do lixiviado efluente aumenta e no decorrer do processo, quando não há mais remoção do nitrogênio amoniacal, o pH iguala-se ao inicial. Quanto a condutividade, verificou-se que este parâmetro também não sofreu grandes alterações permanecendo, após o terceiro volumes de vazios, em torno de 13mS/cm, que corresponde a uma redução média de apenas de 13%. Como a condutividade está relacionada com a quantidade de sais presentes no efluente, estes sais também podem ser removidos pela zeólita por trocas iônicas. No entanto, foi observada uma preferência pelo íon amônio, o que justifica uma pequena remoção da condutividade.

CONCLUSÕES

A barreira reativa permeável composta por zeólita natural, simulada pelo ensaio de coluna, foi eficiente na remoção de nitrogênio amoniacal presente no Lixiviado pré-tratado com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*. Ao longo deste ensaio de coluna também foi constatado uma diminuição da permeabilidade da zeólita com relação ao lixiviado, possivelmente devido a colmatação da zeólita.

Quanto aos outros parâmetros estudados verificou-se uma pequena variação do pH com o processo de sorção. A condutividade elétrica e a DQO diminuíram em relação ao valor inicial, sendo este decréscimo mais acentuado para as concentrações mais elevadas. Quanto a cor do lixiviado não foram constatadas alterações significativas com a utilização da zeólita natural.

Considerando os ensaios realizados em escala de bancada, a técnica de barreira reativa composta de zeólita natural apresenta-se promissora para um sistema de polimento final de tratamento do lixiviado do Aterro da Muribeca.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, M. C. M.; BELTRÃO, K. G. Q.; JUCÁ, J. F. T. (2006). Assessment of Metals Sorption in the Permeable Reactive Barrier of the Leachate Treatment System of Muribeca Landfill, Recife, Brazil. In: 5th International Congress on Environmental Geotechnics, Cardiff - Wales, United Kingdom.
2. APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. Washington: American Public Health Association. 1220 p.
3. CHEN, P.H. (1996). Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment. Environment. International, v. 22, p. 225–237.



4. D. KARADAG; TOK, S.; AKGUL, E.; TURAN, M.; OZTURK, M.; DEMIR, A. (2008). Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gordes clinoptilolite. *Journal of Harzardous Materials*, v. 153, p. 60-66.
5. LEITÃO, R.L.F. (2006). Remoção de nitrogênio amoniacal de efluente de reator hidrolítico de lodo primário de estação de tratamento de esgotos utilizando adsorção em zeólita visando à produção de fonte de carbono para desnitrificação. Dissertação Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.
6. LINS, C. M. M. (2008). Avaliação da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento do lixiviado do Aterro da Muribeca/PE. Dissertação de Mestrado - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. p. 130.
7. PARK, J. B.; LEE, S. H.; LEE, J. W.; LEE, C. Y. (2002). Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and metals using clinoptilolite (01 – 29B). *Journal Hazardous Materials*, v. 95, p. 65 – 79.
8. SALTALI, K.; SARI, A.; AYDIN, M. (2007). Removal of ammonium íon from aqueous solution by natural turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality. *Journal of Harzardous Materials*, v. 141, p. 258-263.
9. SARIOGLU, M. (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, v. 41, p. 1-11.
10. UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - US EPA (1998). *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*. Office of Research and Development, Washington.
11. WANG, Y.; LIU, S.; XU, Z.; HAN, T.; CHUAN, S.; ZHU, T. (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 735–740.