

II-092 - DETERMINAÇÃO DA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL EM AGREGADO DE ROCHA CONTENDO ZEÓLITA, UMA IDEIA AO POLIMENTO DE EFLUENTE

Fernanda Lacerda Fialho⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade La Salle Canoas. Mestranda em Avaliação de Impactos Ambientais na Universidade La Salle Canoas.

Davi Marcos Valduga⁽²⁾

Engenheiro Químico pela Universidade de Caxias do Sul. Mestrando em Avaliação de Impactos Ambientais na Universidade La Salle Canoas.

Joana de Souza Mücke⁽³⁾

Estudante de Engenharia Ambiental na Universidade La Salle Canoas.

Rubens Müller Kautzmann⁽⁴⁾

Engenheiro de Minas pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Mestre e Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. É professor titular do curso de Engenharia Ambiental e docente do Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade La Salle Canoas.

Endereço⁽¹⁾: Rua Alberto Torres, 26 – Centro – Canoas – RS – CEP: 92310-020 – Brasil – Tel: (51) 3031-4626 – email: fernandalacerda13@yahoo.com

RESUMO

Os aterros sanitários, embora sejam considerados uma solução segura para a destinação dos resíduos sólidos, geram duas principais fontes de poluição o gás de aterro e o lixiviado (chorume), os quais devem ser drenados, coletados e tratados. Os lixiviados devem passar por um tratamento antes de serem descartados, pois possuem quatro grupos de poluentes: material orgânico dissolvido, macro componentes inorgânicos, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos. O objetivo desta pesquisa foi avaliar, de forma exploratória, a eficiência do tratamento de lixiviados de nitrogênio amoniacal, um dos poluentes dos chorumes de aterro sanitário, utilizando agregado de rocha contendo zeólita como adsorvente. A metodologia consistiu nas etapas de: 1) preparação das amostras de agregados, em duas granulometrias, e de zeólitas puras, retiradas das amígdalas da rocha, as quais receberam a nomenclatura de SF, SM, IZ 01 SA, IZ 01 A, IZ 02 A, IZ 03 A; 2) estabelecer procedimento analítico de solução de cloreto de amônio; e 3) proceder ensaios de tratamento de solução de NH_4Cl utilizando amostras de agregados com zeólita e zeólita pura. Foram avaliadas a eficiência de adsorção e carregamentos, considerando o mecanismo de adsorção. Os resultados indicaram a potencialidade da utilização do material mineral no tratamento de compostos de amônio e que há um controle de eficiência em função da granulometria, que aumenta com decréscimo do tamanho das partículas.

PALAVRAS-CHAVE: Agregado com Zeólita, Lixiviado - Chorume, Tratamento de Efluentes.

INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2016) a geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) em 2016 foi de aproximadamente 78,3 milhões de toneladas. Entretanto o montante coletado foi de 71,3 milhões de toneladas, evidenciando que 7 milhões de toneladas de resíduos não foram objeto de coleta, e consequentemente, tiveram destino impróprio. Referente à disposição final cerca de 41,7 milhões de toneladas de RSU, ou 58,4% do coletado, seguiram para aterro sanitário, que se constituem como unidades adequadas. Enquanto que, cerca de 29,7 milhões de toneladas de resíduos foram enviados para destinação inadequada disposta em lixões ou aterros controlados, que não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessárias para proteção do meio ambiente contra danos e degradações.

A Norma Brasileira NBR-8419/1992 (ABNT, 1992) define aterro sanitário de RSU como a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos na menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível.

Dentro da realidade brasileira a opção pelos aterros sanitários deve-se ao fato de ser a forma de disposição mais viável, tanto do ponto de vista técnico quanto do ponto de vista econômico (LOPES, 2011). Essa disposição gera duas principais fontes de poluição o gás de aterro e o lixiviado, os quais devem ser drenados, coletados, conduzidos e tratados de forma adequada, para não contaminar o ar, solo, água subterrâneas e superficiais.

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido escuro de odor desagradável originado do processo de decomposição predominantemente anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos (BIDONE & POVINELLI, 1999). Com a percolação da água da chuva e pela própria umidade contida nos resíduos resulta em um líquido que apresenta em sua composição quatro grupos de poluentes: material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), macro componentes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , HCO_3^{-}), metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) e compostos orgânicos xenobióticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas etc.) (CHRISTENSEN et al., 2001 apud KJELDSEN et al., 2002).

O lixiviado apresenta um alto potencial poluidor e quando é descartado sem tratamento prévio pode causar danos irreversíveis ao meio ambiente e trazer problemas à saúde da população. Assim, é de fundamental importância o estudo de técnicas que reduzam a sua geração e o seu tratamento adequado (ORLANDO, 2014). A escolha do processo de tratamento deve levar em consideração as características do líquido, as quais podem variar tanto espacialmente quanto ao longo do tempo, devendo-se avaliar também, aspectos legais e tecnologias disponíveis (QUEIROZ et al., 2011).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e micro porosos compostos por tetraedros do tipo TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (O) (AUERBACH et al., 2003). A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina micro porosa que funciona como peneira molecular (LUZ, 1995). A adsorção se caracteriza como um fenômeno físico-químico, no qual as espécies químicas presentes em uma fase fluída interagem com a superfície de um sólido ou líquido promovendo a retenção, e consequente concentração das espécies fluídas a fase adsorvente (MARON & PRUTTOM, 1951).

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência da adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário utilizando agregado de rocha contendo zeólita como adsorvente.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa exploratória foi realizada no Laboratório de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Nanotecnológico da Universidade La Salle na cidade de Nova Santa Rita – RS. As amostras de agregado têm procedência de horizontes de rocha vulcânica amigdalóide, preenchidas com zeólita, coletadas em pedreira do município de Estância Velha localizado no estado do Rio Grande do Sul.

Para simular o efluente de lixiviado de aterro sanitário foi preparada uma solução de cloreto de amônio de concentração 50 mg/l.

AGREGADO DE ROCHA COM ZEÓLITA

O material rochoso amigdalóide após britado foi submetido a classificação granulométrica por peneiramento no equipamento Agitador de Peneiras para Análises Granulométrica Eletromagnético MAQ nº 2456 série 02.06 com base na Norma Brasileira NBR-7181. A distribuição granulométrica foi obtida por meio das peneiras de diâmetro 9,5, 4,0, 2,0, 0,85 mm para a amostra conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Dados da amostra de Estância velha – RS.

Φ peneira (mm)	massa retirada (g)	% retida em cada peneira	% retida acumulada	Massa Passante (g)	% que passa em cada peneira
9,50	4.292	38,49	38,49	6.858	61,51
4,00	3.858	34,60	73,09	3.000	26,91
2,00	1.344	12,05	85,15	1.656	14,85
0,85	762	6,83	91,98	894	8,02
< 0,85	894	8,02	100,00	-	0,00
Σ	11.150	100,00	-	-	-

O gráfico de distribuição granulométrica da amostra foi compilado a partir da Tabela 1 através do software Microsoft Office Excel e pode ser observado na Figura 1. Na qual apresenta as faixas de tamanho de partículas em pedregulho e areia. Do total da massa de 11.150 g, aproximadamente 70% é constituído por pedregulhos, 15% areia grossa e 15% areia média.

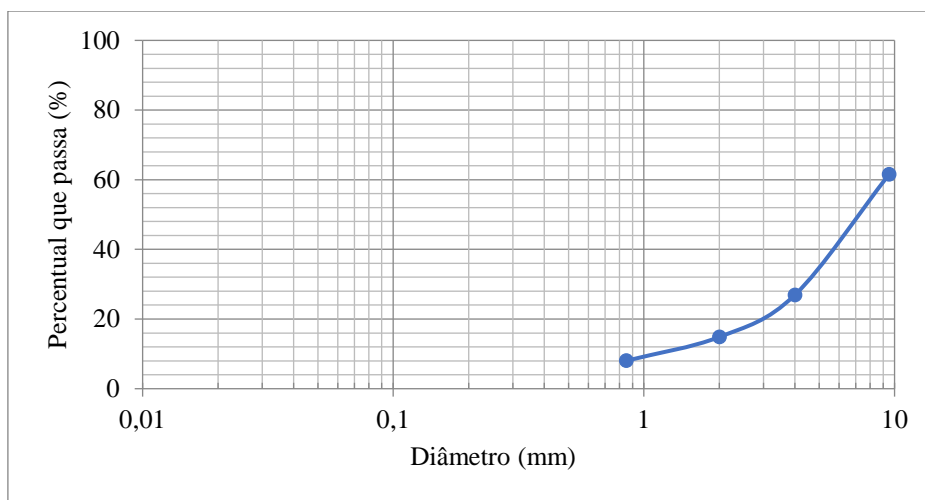


Figura 1: Curva granulométrica da amostra de Estância Velha – RS.

As amostras retidas nas peneiras 0,85 mm (amostra SF) e 2,00 mm (amostra SM), ilustradas na Figura 2 foram selecionadas a fim de dar continuidade ao experimento.

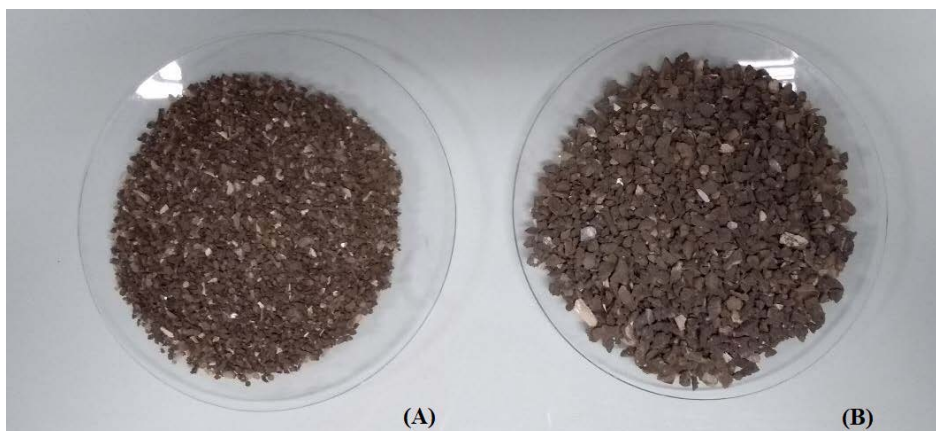


Figura 2: Agregado de rocha (A) SF e (B) SM.

AGREGADO DE ROCHA COM ZEÓLITA EM AMÍGDALAS

A zeólita presente nas cavidades das amígdalas de rochas vulcânicas ilustradas na Figura 3 foram removidas com o auxílio de espátulas e brocas metálicas. Estas amostras em pó receberam a nomenclatura de IZ 01, IZ 02 e IZ 03, respectivamente com massas de 140, 70 e 70 g. A amostra IZ 01 que apresentou uma massa de 140 g foi dividida em duas partes iguais e nomeadas como IZ 01 e IZ 01 A.



Figura 3: Agregado de rocha (A) IZ 01, (B) IZ 02, (C) IZ 03.

Com exceção da amostra IZ 01 as demais foram ativadas com solução de cloreto de sódio 1 M, passando a serem nomeadas como IZ 01 A, IZ 02 A, IZ 03 A. Para a ativação foram transferidas massas de 70 g de cada amostra para frascos de vidro e adicionado a cada um 233 ml de cloreto de sódio 1 M previamente submetidos a correção de pH para faixa de 10. Os frascos foram agitados em equipamento Jar Test Nova ética Modelo 218 – 6 Cod: Jar 218.0602 N° série: 26033/11 na rotação de 70 RPM no período de 24 horas. Transcorrido o período de agitação, a fase líquida foi removida e 200 ml de água destilada adicionada a cada um dos frascos, os quais foram submetidos a agitação por pouco tempo e medido o pH. Este procedimento de lavagem foi realizado até as amostras estarem com o pH em torno de 7.

ENSAIO DE EXTRAÇÃO

Para a medição das concentrações de cloreto de amônio após o tratamento (adsorção nas amostras) foi preparada uma curva de calibração nas faixas de concentração 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5, 10 e 15 mg/l. Tais concentrações foram obtidas a partir de diluições da solução de cloreto de amônio 50 mg/l. Para isto utilizou-se a Equação (1)

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad \text{equação (1)}$$

Onde, C_i é a concentração inicial da solução; V_i é o volume inicial da solução; C_f é a concentração final e V_f é o volume final.

A leitura da curva de calibração em absorvância foi realizada por espectrofotometria de luz visível através do equipamento Spectrophotometer SP 1105 Modelo 85-264VAC no comprimento de onda de 640 nm, tendo sido utilizadas cubetas de quartzo de 5 ml. Na Tabela 2 é apresentado a leitura de absorvância correspondentes as concentrações em mg/l da primeira e segunda leitura e a média obtida através da Equação 2.

$$X = \frac{\sum X_i}{n} \quad \text{equação (2)}$$

Onde, $\sum X_i$ é o somatório dos valores e n é o número total de valores.

Tabela 2: Leitura da Curva de Calibração.

Concentração (mg/l)	Absorbância 1	Absorbância 2	Média
0,1	0,027	0,033	0,030
0,5	0,136	0,140	0,138
1,0	0,212	0,241	0,227
2,5	0,543	0,530	0,537
5,0	1,051	1,011	1,031
10,0	1,780	1,793	1,787
15,0	1,868	1,980	1,924

Na figura 4 pode observar a curva de calibração da solução de cloreto de amônio para diferentes concentrações que foi elaborada através do software Microsoft Office Excel. A partir da inserção da reta de tendência foi possível obter a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2). A equação da reta é de fundamental importância para calcular a concentração de cloreto de amônio em cada amostra.

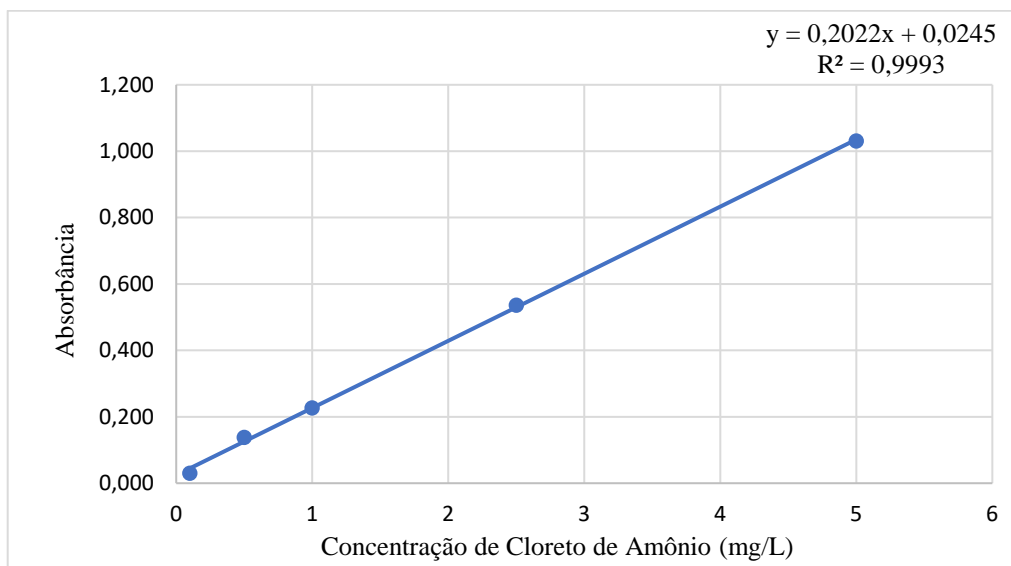


Figura 4: Curva de Calibração.

O experimento de adsorção compreendeu a agitação de 70g de cada amostra em 100 ml de solução de cloreto de amônio 50 mg/l. O tratamento realizado em frascos de vidro com tampa, identificados como SF, SM, IZ 01 SA, IZ 01 A, IZ 02 A, IZ 03 A, foram colocados no equipamento Agitador Wagner SL-97/8-A durante o período de 24 horas sob agitação de 2,5 RPM.

Para a medição da adsorção de nitrogênio amoniacal, após o tratamento, de cada frasco foi retirada uma alíquota de 10 ml da solução e adicionada a um balão volumétrico de 100 ml, o qual foi completado até o menisco com água destilada. Após foi transferida uma alíquota de 4,1 ml da amostra, 0,7 ml do reagente 1 e 0,4 ml do indicador colorimétrico 2 para um tubo de ensaio. O reagente 1 e indicador 2 fazem parte de um teste de amônia tóxica do Labcon Test. As leituras das análises em absorbância foram realizadas por espectrofotometria de luz visível através do equipamento Spectrophotometer SP 1105 Modelo 85-264VAC no comprimento de onda de 640 nm, tendo sido utilizadas cubetas de quartzo de 5 ml.

DETERMINAÇÃO DA ADSORÇÃO

A carga de adsorção de amônio (C), em mg/g, foi determinada por balanço de massa conforme Equação 3.

$$C = \frac{m_i - m_f}{m} \quad \text{equação (3)}$$

Onde, m_i é a massa inicial amônio (mg); m_f é a massa final amônio (mg) e m é a massa do material adsorvente (g).

A eficiência da remoção do nitrogênio amoniacal pelo processo de adsorção foi calculada através da Equação 4.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{equação (4)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A boa correlação encontrada na curva de calibração com o Coeficiente de Determinação (R^2) de 0,993 garante a confiabilidade dos resultados das leituras de absorbância em espectrofotômetro UV-Visível. A Tabela 3 apresenta os resultados de eficiência de adsorção ou redução do cloreto de amônio em solução para as amostras de agregado com zeólita e amostras de zeólita pura.

Nota-se que a granulometria mais grossa mostrou a menor eficiência, como era esperado, uma vez que sua superfície específica é menor dificultando o contato entre a solução com o material adsorvente. No entanto não houve distinção da eficiência de tratamento entre as amostras de zeólita pura e a amostra de agregado fino. É possível que o experimento utilizou massas de amônia ainda bastante aquém da capacidade de carregamento das zeólitas.

Tabela 3: Resultados das análises.

Nomenclatura	Absorbância	Concentração final de cloreto de amônio (mg/l)	Carga adsorção de amônio (mg/g)	Eficiência (%)
SF	0,025	0,025	0,0241	99,951
SM	0,216	9,471	0,0195	81,058
IZ 01 SA	0,017	0,841	0,0237	98,318
IZ 01 A	0,009	0,445	0,0239	99,110
IZ 02 A	0,061	1,805	0,0232	96,390
IZ 03 A	0,033	0,420	0,0239	99,159

O tratamento de ativação realizado com cloreto de sódio 1 M indicou uma pequena diferença de 1% entre a amostra IZ 01 SA (sem ativação) e a amostra IZ 01 A (ativada).

Neste trabalho não foi determinado o tipo de zeólita das amostras IZ 01, IZ 02 e IZ 03. É sabido que cada espécie mineral zeólita possui diferentes diâmetros de poros. Esta variabilidade pode explicar a menor eficiência apresentada pela amostra IZ 02. A Figura 5 mostra visualmente as eficiências de tratamento encontradas.

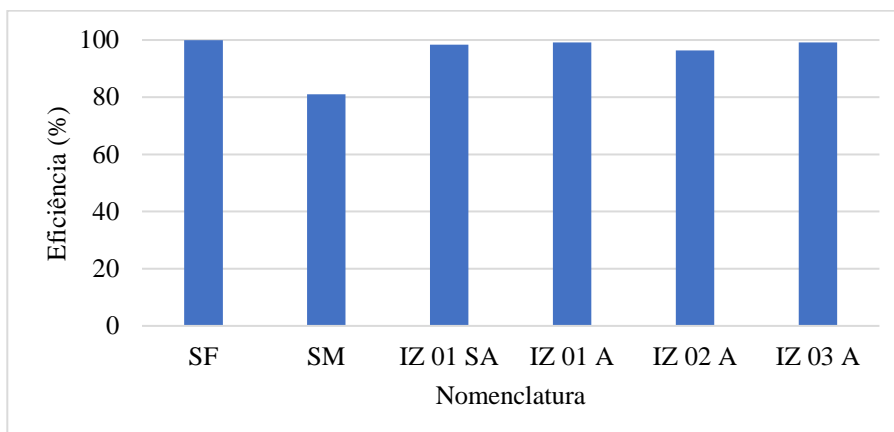


Figura 5: Eficiência da remoção de Nitrogênio Amoniacal.

Considerando que o processo de tratamento se dá pelo mecanismo de adsorção dos cátions amônio na matriz mineral, principalmente nos poros estruturais das zeólitas, foi calculado o carregamento mássico do amônio na massa mineral (Figura 6). Os resultados do tratamento mostram claramente a influência da granulometria, ou superfície específica, na eficiência do processo. A amostra SM que possui a maior granulometria, que implica em menor superfície específica foi a que teve o menor carregamento em amônio.

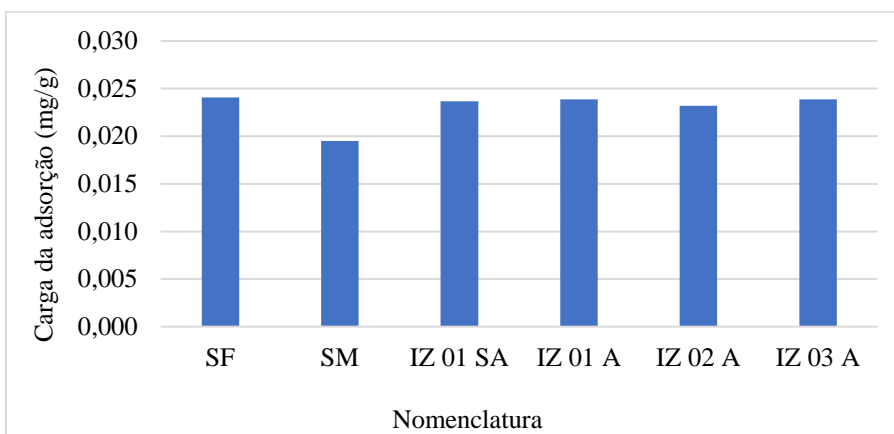


Figura 6: Carga de adsorção de Amônio.

Não houve distinção que mereça discussão entre o material com zeólita pura e os agregados de massa vulcânica contendo zeólita.

CONCLUSÕES

O trabalho de pesquisa exploratória apresentou resultados que indicam a potencialidade para utilização de agregado contendo zeólita, de baixo custo, no tratamento de lixiviados contendo amônio.

Para uma concentração inicial de cloreto de amônio igual a 50 mg/l as amostras SF e IZ 03 A apresentaram, respectivamente, as melhores eficiências de 99,95 e 99,16%. Pode-se concluir que a capacidade de adsorção da zeólita aumenta com o decréscimo no tamanho das partículas, ou seja, com o aumento da superfície específica de contato solução-adsorvente.

Portanto, sugere-se a realização de estudos futuros a fim de estudar a influência das espécies de zeólita, da granulometria e os níveis de carregamento, para fins de propor processos de tratamento em escala piloto, para efluentes de aterros sanitários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. Panorama dos resíduos Sólidos no Brasil. São Paulo, 2016.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 7181:Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR8419:Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992.
4. AUERBACH, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 585 p. 2003.
5. BIDONE, F.R.A. e POVINELLI, J. Conceitos básicos de Resíduos Sólidos. São Carlos: EESC/USP, 120p. 1999.
6. 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.
7. KJELDSSEN P.I.; BARLAZ, M.A; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. *Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.32, p.297-336, 2002.
8. LOPES, D.D. Tratamento biológico de lixiviado com remoção de nitrogênio: sistemas de lodos ativados. In: GOMES, L.,P.(coord). Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. PROSAB ABES. Rio de Janeiro, 2011.
9. LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35 p. 1995.
10. MARON, H. S.; PRUTTOM, C. F.; *Principles of Physical Chemistry*. 3ª Ed. The MacMillan Company, New York, 1951.
11. ORLANDO, L.M. Avaliação de desempenho da estação de tratamento de lixiviado da central de tratamento de resíduos da Zona da Mata – Juiz de Fora/MG. Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Faculdade de Engenharia da UFJF, Minas Gerais, 2014.
12. QUEIROZ, L. M., AMARAL, M. S., MORITA, D. M., YABROUDI, S. C., SOBRINHO, P. A. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v.16, n.4, p. 403-410, out./dez. 2011.