



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia

Monica Bomilcar Albano

**Uso do solo do Aterro de Rio das Ostras em processos de sorção como
etapa de tratamento de lixiviados de aterros sanitários**

Rio de Janeiro
2008

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/B

A326 Albano, Monica Bomilcar.
Uso do Solo do aterro de Rio da Ostras em processos de sorção
como etapa de tratamento de lixiviados de aterros sanitários/
Monica Bomilcar Albano. –2008.
112 f. : il.

Orientador : Elisabeth Ritter.
Co-orientador: Gandhi Giordano
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Engenharia.
Bibliografia: f.

1. Aterro sanitário – Teses. 2. Lixiviação – Teses. 3. Resíduos –
Tratamento - Teses. 4. Solo – Uso - Teses. I. Ritter, Elisabeth. II.
Giordano, Gandhi. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 628.4

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

**USO DO SOLO DO ATERRO DE RIO DAS OSTRAS EM
PROCESSOS DE SORÇÃO COMO ETAPA DE TRATAMENTO DE
LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS**

Aprovado em: _____

Banca examinadora :

Prof^a.Dr^a. Elisabeth Ritter D.Sc. (Orientador)
Faculdade de Engenharia da UERJ

Prof. Dr. Gandhi Giordano, D.Sc.
Faculdade de Engenharia da UERJ

Prof^a.Dr^a Danielle Maia Billa , D.Sc
Faculdade de Engenharia da UERJ

Prof^a.Dr^a Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
Escola de Química - UFRJ

**Rio de Janeiro
2008**

Monica Bomilcar Albano

**Uso do solo do Aterro de Rio das Ostras em processos de sorção como
etapa de tratamento de lixiviados de aterros sanitários**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-
graduação em Engenharia Ambiental da
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de
Concentração: Tratamento de Destino Final de
Resíduos Sólidos.

Orientadora: Prof^ª. Elisabeth Ritter D.Sc.
Co-Orientador: Prof. Gandhi Giordano D.Sc.

**Rio de Janeiro
2008**

Uso do solo do Aterro de Rio das Ostras em processos de sorção como
etapa de tratamento de lixiviados de aterros sanitários

Aprovado em: _____

Banca examinadora :

Prof^ª.Dr^ª. Elisabeth Ritter D.Sc. (Orientador)
Faculdade de Engenharia da UERJ

Prof. Dr. Gandhi Giordano, D.Sc.
Faculdade de Engenharia da UERJ

Prof^ª.Dr^ª Danielle Maia Billa , D.Sc
Faculdade de Engenharia da UERJ

Prof^ª.Dr^ª Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
Escola de Química - UFRJ

DEDICATÓRIA

Ao Conselheiro José Maurício de Lima Nolasco, que sempre me incentiva a novos desafios, e aos meus pais Fantina e Roberto, *in memoria*

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Elisabeth Ritter, por toda a confiança depositada em mim, orientação, revisões e incentivo.

Ao Prof. Gandhi Giordano, por sua indispensável participação.

Ao Prof. João Alberto Ferreira, pelas aulas ministradas e apoio nas horas difíceis.

Ao Prof. Rogério Feijó, Chefe do Laboratório de Mecânica dos Solos (LMS/UERJ).

Ao técnico e colega João Antonio da Costa Pires, pela paciência, longas conversas e ajuda indispensável.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental da Faculdade de Engenharia da UERJ Rita de Cássia Pinheiro Fernandes e Grazieli Simões, por terem me recebido com tanta atenção e pela realização de muitas análises laboratoriais.

Ao colega Olegário Fernandes Vieira Neto, Coordenador do Laboratório da Tecma Tecnologia em Meio Ambiente, sempre pronto a me receber, trocar idéias e propiciar espaço necessário para a realização das análises.

Ao técnico Adelino Osório do Laboratório de Mecânica dos Solos (LMS/UERJ), por toda a colaboração na preparação do solo.

A Engenheira Izabella Christyne Ribeiro Pinto Valadão, por todas as discussões, atenção e simulações realizadas em Volta Redonda.

Ao Engenheiro José Paulo Pinto Teixeira, por todas as discussões produtivas sobre disposição de resíduos sólidos e o apoio em todos os aspectos.

À Escola de Contas e Gestão do TCE-RJ, pela sugestão e seleção do curso, em especial ao Presidente José Augusto Assumpção Brito e o Coordenador Bruno Scott.

À Empresa Tecma Tecnologia em Meio Ambiente Ltda, por ter me propiciado meio e equipamentos para realizar algumas análises laboratoriais necessária ao estudo.

Aos professores do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da Faculdade de Engenharia da UERJ, em particular aos que atuaram ministrando aulas no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, PEAMB, pelo empenho, apoio e dedicação longo do curso, o que tornou possível a ascensão de mais este degrau.

Aos meus amigos Sergio Machado, Odair Quintella e Stella Regina Reis da Costa, pelas revisões, discussões e ensaios.

Aos meus amigos Mônica da Cunha Rocha Fonseca, Flavia de Brito Albuquerque, Maria Helena Ramos e Sergio Ypiranga dos Guarany's, sempre dispostos a apoiar as minhas decisões, que entenderam meus períodos de ausência e ansiedade.

Aos amigos Patrícia e Marco Aurélio Alencar, por todo o apoio na educação da Roberta, pois sem este todos os projetos seriam muito mais difíceis.

A minha filha Roberta, a primeira prejudicada ao longo deste projeto de vida, porém torcendo sempre para o sucesso deste trabalho.

A Deus e Jesus pela saúde e a Nossa Senhora de Nazareth por toda a proteção.

Um dia é preciso parar de sonhar e, de algum modo, partir.

Amyr Klink

RESUMO

ALBANO, Monica Bomilcar *Uso do Solo do Município de Rio das Ostras como uso em processos de sorção como etapa de tratamento de lixiviados de aterros sanitários.*

Este trabalho investiga a utilização do solo do Aterro Sanitário de Rio das Ostras como forma de tratamento de lixiviado, de modo a quantificar a redução de contaminantes, cor e valores de DQO. A utilização do solo argiloso para redução de contaminantes, cor e valores de valores de DQO foi estudada usando três lixiviados diferentes: Rio das Ostras, Morro do Céu e aterro grande porte em ensaios para medida de sorção. As análises de redução de cor e valores de DQO foram realizadas, tendo o resultado mostrado uma redução de cor que variou de 45 a 73% e valores de DQO entre 7 e 66%, usando ensaios do tipo *Batch Tests* pelo Método CSI. Outros ensaios foram realizados pelo Método ECI de *Batch Tests* que mostraram resultados melhores de redução de cor, entre 60 e 80% apresentando uma capacidade de sorção do solo argiloso de 22 mg/g. Os ensaios de sorção, com os três lixiviados, foram também utilizados, para estudo do comportamento de certos contaminantes amônio, potássio, sódio e cálcio com relação ao solo argiloso de Rio das Ostras. Foi observada uma dessorção para os íons sódio e cálcio e também uma alta sorção para os íons amônio e potássio. O solo e o lixiviado do Aterro Sanitário de Rio das Ostras foram utilizados para pesquisa de determinação dos coeficientes de difusão molecular para os íons amônio, potássio, sódio, cloreto e cálcio, simulados nos programas computacionais POLLUTE e MPHMTTP. Os resultados do coeficiente de difusão para o POLLUTE variaram entre 0,03 m²/ano e 0,1 m²/ano sendo no MPHMTTP de 0,06 m²/ano a 0,1 m²/ano. Os dados experimentais mostraram melhor comportamento nas simulações realizadas no MPHMTTP.

Palavras-Chave: Sorção. Difusão. Solo como Tratamento. Lixiviado. Redução de cor.

ABSTRACT

This work is an investigation study of the use of Rio das Ostras MSW clay soil as a leachate treatment. The activity of the clay soil for color and COD reduction was studied using three different leachates: Rio das Ostras, Morro do Céu and another one without identification. Analysis of the color and COD reduction were performed and the results for color reduction vary from 45 to 73% and the COD reduction from 7 to 66 %, using CSI Batch Tests. Other tests using one of the leachates with ECI Batch Tests presented better results for color reduction, the results of ECI tests showed an sorption capacity for the clay soil of 22 mg/g. The sorption tests, with the three leachates, were also performed to study the behavior of certain contaminants; Sodium, Ammonium, Potassium and Calcium in the presence of a clay soil from Rio das Ostras MSW. A Sodium and Calcium desorption was observed as well as a higher sorption for ammonium and potassium. The molecular diffusion coefficients determination using the soil and the leachate of Rio das Ostras MSW for the Chloride, Sodium, Ammonium, Potassium and Calcium ions were researched and the software POLLUTE and MPHMPPT (Multi Phase Heat and Mass transfer program) were used. The results vary between 0,03 m²/year to 0,1 m²/year for POLLUTE software and 0,06 m²/year to 0,1 m²/ year for MPHMPPT model. The experimental data showed better agreement for MPHMPPT.

Keywords: Sorption. Treatment using soil. Leachate. Color Reduction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aspecto do lixiviado bruto (à esquerda), clarificado com cal (no centro) e permeado na membrana de nanofiltração (à direita)	37
Figura 2 – Redução da cor do chorume (medido em 350 nm) do Aterro Sanitário de Campinas – SP	39
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura da sílica	46
Figura 4 – Representação esquemática de uma estrutura típica da caulinita	48
Figura 5 – Isoterma de Langmuir	57
Figura 6 – Isoterma de Freundlich	57
Figura 7 – Cinética da sorção do Corante Vermelho do Congo	58
Figura 8 – Destorroamento do solo	64
Figura 9 – Soluções de Lixiviados: (a) de Rio das Ostras, (b) Morro do Céu e (c) Grande Porte	65
Figura: 10 – (a) Pesagem de solo no frasco e (b) frascos do ensaio em branco de Rio das Ostras	65
Figura 11 – Frascos contendo os ensaios no “ <i>shaker</i> ”	66
Figura 12 - Soluções de Rio das Ostras antes da filtração	66
Figura 13 – Conjunto de Filtração.....	67
Figura 14 – Conjunto de Filtração a vácuo (a) e Coleta de lixiviado.....	67
Figura 15 – Solo retido no papel e lixiviado no Kitazato.....	67
Figura 16 – Lixiviados antes e depois da sorção: (a) Rio das Ostras ; (b) Morro do Céu e (c) grande porte	68

Figura 17 – (a) Pesagem de solo; (b) preparação do lixiviado nos frascos para sorção pelo Método ECI (c) lixiviado no frasco e no balão volumétrico	69
Figura 18 – (a) Frascos na mesa agitadora e (b) Amostras do Lixiviado do AGP na mesa agitadora	70
Figura 19 – (a) Equipamento de filtração à vácuo e (b) vista do solo no papel de filtro	70
Figura 20 – Comparação visual da redução da cor, vista panorâmica das cinco amostras mais concentradas	71
Figura 21 – Célula de difusão.....	72
Figura 22 - Preparo do solo na umidade ótima; pesagem; preenchimento e compactação da célula de difusão.....	73
Figura 23 – (a) Equipamento triaxial, TRITECH 100, sem a célula e (b) com a célula	74
Figura 24 – Célula de difusão com reservatório de percolado (a); Célula de difusão com lixiviado (b) e (c) a célula durante a difusão	75
Figura 25 – Retirada de sobrenadante	75
Figura 26 – Célula de difusão desmontada e em fase de separação das 6 camadas de 1 cm.....	76
Figura 27 – Equipamento Orion 290 A	78
Figura 28 –Conjunto de análise de cálcio, sódio e potássio.....	79
Figura 29 – Condutivímetro DIGIMED modelo DM31 durante as medidas dos lixiviados (a e b).....	79
Figura 30 – pHmetro da marca DIGIMED modelo DM21.....	80
Figura 31 – Conjunto para Determinação de cor	81
Figura 32 – Curva de calibração em 340 nm	82
Figura 33 – Digestor HACH.....	83

Figura 34 – (a) Espectrofotômetro da HACH, modelo DR 2800 e (b) as soluções utilizadas para Determinação dos valores de DQO	83
Figura 35 – Equipamento utilizado para Determinação do Cloreto	84
Figura 36 – Isotermas de sorção para os íons amônio e potássio de Rio das Ostras	88
Figura 37 – Isotermas de sorção para os íons amônio e potássio de Morro do Céu	88
Figura 38 – Isotermas de sorção para os íons amônio e potássio do aterro de grande porte	88
Figura 39 – Isotermas de sorção para os íons sódio e cálcio de Rio das Ostras	89
Figura 40 – Isotermas de sorção para os íons sódio e cálcio de Morro do Céu	89
Figura 41 – Isotermas de sorção para os íons sódio e cálcio do AGP	90
Figura 42 – Condutividade antes e depois da sorção	91
Figura 43 – pH antes e depois da sorção	91
Figura 44 – Condutividade antes e depois da sorção	91
Figura 45 – pH antes e depois da sorção	92
Figura 46 – Condutividade antes e depois da sorção.....	92
Figura 47 – pH antes e depois da sorção	92
Figura 48 – Avaliação visual do lixiviado de ASRO: (a) Solução e Sorvido a 50, 75 e 100% e (b) todas as soluções e sorções nas concentrações de 15, 35, 50, 75, 100%	94
Figura 49 – Avaliação visual do lixiviado do AMC: (a) Solução e Sorvido a 100%, 75% e 50% e (b) solução e sorvido todas as concentrações, 15, 35, 50, 75 e 100%	95

Figura.50 – Avaliação visual do lixiviado do AGP: (a) Solução e Sorvido a 50, 75 e 100%; (b) soluções e (c) sorvidos nas concentrações 15, 35, 50, 75 e 100%	95
Figura 51 – Redução de cor dos lixiviados dos três aterros variando a concentração	96
Figura 52 – Redução de valores de DQO nos lixiviados dos três aterros variando a concentração	97
Figura 53 – Redução da cor pelo Método ECI	99
Figura 54 – Verificação da semelhança de cor em três soluções 1 g/L, 2g/L e 5g/L pelo Método ECI	99
Figura 55 – Comparação redução de cor em três soluções pelo Método ECI	100
Figura 56 – Capacidade de sorção do solo de Rio das Ostras	100
Figura 57 – Redução comparativa da DQO pelo Método ECI	101
Figura 58 – Comparação da redução de cor e de valores de DQO	102
Figura 59 – Variação da condutividade na difusão	104
Figura 60 – variação do pH na difusão	104
Figura 61 – Simulações da Difusão do íon Cloreto (3dias) (a) POLLUTE (b) MPHMTMTP ..	105
Figura 62 – Simulações da Difusão do íon Amônio (3dias) (a) POLLUTE (b) MPHMTMTP...	105
Figura 63 – Simulações da Difusão do íon Potássio (3dias) (a) POLLUTE (b) MPHMTMTP .	106
Figura 64 – Simulações da Difusão do íon Sódio (3dias) (a) POLLUTE (b) MPHMTMTP	107
Figura 65 – Simulações da Difusão do íon Cálcio (3dias) (a) POLLUTE (b) MPHMTMTP	107
Figura 66 – Redução da cor durante a difusão (3 dias) com lixiviado e solo de ASRO.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores Característicos de lixiviados de aterros novos e consolidados	31
Tabela 2 – Características de lixiviados de alguns Aterros Brasileiros.....	33
Tabela .3– Características de lixiviados de alguns Aterros no mundo	34
Tabela 4 – Características Médias do Lixiviado do Aterro Sanitário de Campinas	38
Tabela 5 – Características do Lixiviado do Aterro de Jebel Chakir – Tunísia	42
Tabela 6 – Relação entre o pH e a remoção da Cor	44.
Tabela 7 – Métodos de análise utilizados.....	78
Tabela 8– Lixiviados dos três aterros utilizados nos ensaios de sorção e difusão	86
Tabela 9 – Intervalos de tempo de equilíbrio para o lixiviado do Aterro de Morro do Céu	87
Tabela 10 – Coeficientes de distribuição – K_d para os três lixiviados	91
Tabela 11 – Redução % dos parâmetros estudados nos lixiviados dos três aterros.....	93

Tabela 12 – Redução de cor do Aterro de Rio das Ostras	108
Tabela 13 – Redução % dos valores de DQO dos lixiviados dos três aterros.....	97
Tabela 14 – Resultados de cor dos ensaios de sorção pelo Método ECI	98
Tabela 15 – Redução dos valores de DQO Método ECI	101
Tabela 16 – Solo condições iniciais – ensaio de difusão	102
Tabela 17 – Características dos lixiviados de ASRO utilizados	103
Tabela 18 – Resultados das análises dos íons cloreto, amônio, potássio, sódio e cálcio	104
Tabela 19 – Comparação dos Coeficientes de difusão encontrados nas simulações	108
Tabela 20 – Coeficientes de difusão encontrados nas simulações feitas por Pires, 2007	108
Tabela 21 – Redução de cor em cada camada de solo ao longo da difusão	109

LISTA DE ABREVIATURAS

Al^{3+} - Íon alumínio

Al_2O_3 = Óxido de Alumínio

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ = Sulfato de Alumínio

ADD – Água Destilada e Deionizada

C = concentração

C_1 = concentração de soluto no tempo T_1

Ca = cálcio

Ca^{2+} = Íon cálcio

C_b = concentração da solução do ensaio em branco

C_e = concentração de equilíbrio

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem

Cd = Cádmio

C_0 = concentração inicial ou concentração da solução original

CO_2 = Gás carbônico

CO_3^{-2} = Íon carbonato

COT = Carbono Orgânico Total

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cr = Cromo

CSI - Constant Soil:Solution Ratio Isotherm

Cu = Cobre

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

D_e = coeficiente de difusão molecular

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}]

D_m = coeficiente de dispersão mecânica [L^2T^{-1}]

D_o = coeficiente de difusão em solução livre

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ECI - Environmentally Conservative Isotherm

EPA - United State Environmental Protection Agency

e^- = elétron

F_A = fluxo por advecção

F_D = fluxo de difusão molecular

Fe^{2+} = Íon ferro (II)

Fe^{3+} = Íon ferro (III)

$FeSO_4$ = Sulfato Ferroso

$Fe_2(SO_4)_3$ = Sulfato Férrico

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (RJ)

HCO_3^- = Íon Bicarbonato

HCl = Ácido Clorídrico

H_2O = Molécula de água

H_2O_2 = Molécula de água oxigenada (peróxido de hidrogênio)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

K = potássio

K = Coeficiente de permeabilidade

K^+ = íon potássio

K_d - Coeficiente de distribuição

kPa -Kg Pascal

kN - Kg Newton

LES - Laboratório de Engenharia Sanitária

LMS - Laboratório de Mecânica dos Solos

M -massa de solo seco

(M) - Metal

Min – Minuto

Mg^{2+} = Íon magnésio

Mn = Manganês

MPHMTP – Multi Phase Heat and Mass Transfer Program

n = porosidade

NT - Norma Técnica (FEEMA- RJ)

N_2 = Molécula de nitrogênio

Na^+ = Íon Sódio

Na = Sódio

Na OH = Hidróxido de Sódio

NH_4^+ = Íon amônio

NH_3 = Gás amoníaco

Ni = Níquel

NO_2^- = Íon nitrito

NO_3^- = Íon nitrato

N-NH₃ = nitrogênio amoniacal

O₂ = Molécula de oxigênio

Pb = Chumbo

PEAD - Polietileno de alta densidade

PVC - Policloreto de vinila

pH - Potencial Hidrogeniônico

PO_4^{3-} = Íon fosfato

R² - Coeficiente de correlação

RSS - Razão Solo:Solução

S - quantidade de soluto adsorvida por quantidade de massa de adsorvente;

SDT = Sólidos Dissolvidos Totais

SDV = Sólidos Dissolvidos Voláteis

Si^{4+} = Íon Silício

SiO₂ = Óxido de Silício

SO_4^{2-} = Íon Sulfato

SS - Sólidos Suspensos

SST– Sólidos Suspensos Totais

TECMA– Tecnologia em Meio Ambiente Ltda

UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

UV – Ultravioleta

V - volume de solução

v_a = velocidade de advecção

αL = coeficiente de dispersividade longitudinal [L]

ρ = massa específica

ω = coeficiente de tortuosidade (adimensional)

Zn = Zinco

SIMBOLOS

> maior

< menor

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Aspectos Gerais.....	25
1.2 Objetivo.....	26
1.2.1 <u>Objetivo Geral</u>	26
1.2.2 <u>Objetivos Específicos</u>	26
1.3 Organização da dissertação.....	27
2.0 REFERENCIAL TEÓRICO.....	28
2.1 Resíduos Sólidos Urbanos.....	28
2.2 Lixiviado de Aterro Sanitário.....	29
2.3 Tratamento de lixiviado com ênfase na redução da cor.....	35
2.3.1 Processos Oxidativos Avançados.....	37
2.4 Conceituação do Solo.....	45
2.5 Argilo-Minerais.....	47
2.5.1 <u>Caulinitas</u>	49
2.5.2 <u>Mica Argílica (Ilita)</u>	50
2.5.3 <u>Cloritas</u>	50
2.5.4 <u>Montmorilonitas</u>	51
2.5.5 <u>Esmectitas</u>	51
2.5.6 <u>Vermiculitas</u>	52
2.6 Transporte de Contaminantes no solo.....	52
2.7 Processo de Interação Solo-Contaminante.....	54
2.8 Métodos de Descoramento e Refino	55
3.0 METODOLOGIA.....	58
3.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote (<i>Batch Test</i>).....	58
3.1.1 <u>Razão: Solo Solução</u>	60
3.1.2 <u>Determinação do tempo de equilíbrio</u>	61
3.1.3 <u>Determinação da quantidade de Solute Sorvido por massa de Adsorvente</u>	61
3.1.4 <u>Procedimento do Ensaio</u>	63
3.1.4.1 Sorção pelo Método CSI.....	63
3.1.4.2 Sorção pelo Método ECI.....	67

3.2 Ensaio de Difusão.....	70
3.2.1 <u>Descrição da Célula de Difusão e Montagem do Ensaio.....</u>	70
3.2.2 <u>Lixiviação dos Amostras do Solo (após ensaio de difusão).....</u>	75
3.3 Análises Químicas.....	76
3.3.1 <u>Método de Determinação de Nitrogênio Amoniacal.....</u>	77
3.3.2 <u>Método de Determinação de Sódio.....</u>	77
3.3.3 <u>Método de Determinação de Potássio.....</u>	77
3.3.4 <u>Método de Determinação de Cálcio.....</u>	77
3.35 <u>Método de Determinação da Condutividade</u>	78
3.36 <u>Método de Determinação do pH.....</u>	79
3.37 <u>Método de Determinação da Cor.....</u>	79
3.37 <u>Método de Determinação da Demanda Química de Oxigênio.....</u>	81
3.38 <u>Método de Determinação de Cloreto.....</u>	82
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.1 Caracterização dos Lixiviados dos Aterros de Rio das Ostras, de Morro do Céu e de Grande Porte.....	85
4.2 Ensaio de Equilíbrio em Lote – Sorção.....	87
4.2.1 <u>Ensaio de equilíbrio em lote pelo Método CSI (solo constante).....</u>	87
4.2.2 <u>Resultados relacionados à redução de cor e valores de DQO nos 3 lixiviados.....</u>	93
4.2.2.1 Resultados da redução de cor.....	93
4.2.2.2 Resultados da redução valores de DQO.....	96
4.3 Ensaio de Equilíbrio em Lote – Sorção pelo Método ECI.....	98
4.4 Ensaio de Difusão.....	102
4.5.1 <u>Cálculos dos Coeficientes de difusão.....</u>	105
4.5.2 <u>Redução de cor durante a difusão molecular.....</u>	109
5.0 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	111
5.1 Conclusões.....	111
5.2 Sugestões.....	112

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS:

ANEXO I – Resultados dos Ensaio de Sorção para o Aterro de Rio das Ostras

ANEXO II - Resultados dos Ensaio de Sorção para o Aterro de Morro do Céu

ANEXO III - Resultados dos Ensaio de Sorção para o aterro de grande porte

ANEXO IV – Gráficos com todos os resultados dos ensaios efetuados.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Aspectos Gerais

No Brasil, de acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB, 2000), coleta-SE cerca de 228.413 toneladas de resíduos sólidos diariamente, sendo 125.258 toneladas referentes aos resíduos domiciliares. Mais de 80% dos municípios vazam seus resíduos em locais a céu aberto, em cursos d'água ou em áreas ambientalmente protegidas, a maioria com a presença de catadores (IBGE, 2000).

Grande parte dos locais de disposição de resíduos no Brasil não possui nenhum tipo de tratamento para o líquido percolado ou o trata de maneira ineficiente. Desta forma, é relevante o desenvolvimento de técnicas de tratamento tanto eficientes na redução da carga poluidora do lixiviado como compatíveis com a realidade técnica e econômica dos municípios.

O tratamento do líquido percolado, lixiviado, através da massa de lixo mostra-se um desafio nos projetos de aterros sanitários, uma vez que suas características são alteradas em função dos tipos de resíduos vazados no aterro e, sobretudo, com a idade deste. Quando o lixiviado atinge as águas subterrâneas, acometem toda uma população que utiliza poços artesianos para abastecimento (Sissino e Oliveira, 2000). Pela magnitude do problema e por sua complexidade o tratamento de lixiviado é um desafio do saneamento ambiental, considerando-se as viabilidades técnicas e econômicas das diversas técnicas conhecidas (Giordano, 1999).

Várias formas de tratamento do lixiviado “*in situ*” são encontradas, como a recirculação de lixiviado; os sistemas naturais, como exemplo os *wetlands* formados por leitos de plantas aquáticas, os quais apresentam baixo custo de implantação e pequena demanda técnica para sua operação; o sistema de tratamento por lagoas biológicas; sedimentação; filtração; floculação; ozonização; e nanofiltração (Mannarino, 2003).

Estes tratamentos são sempre utilizados de forma combinada devido à variabilidade das características dos líquidos percolados através das camadas de lixo no aterro, onde ocorre a solubilização de substâncias orgânicas e inorgânicas, com a formação de um novo líquido de composição bastante variável devido a aterros com idades de aterramento diferentes, além de variações de qualidade e volume. Conforme se verifica na literatura. Muitas pesquisas são desenvolvidas com objetivo de definir novas tecnologias eficientes e a custos compatíveis

para o tratamento de lixiviado, entre as quais (Bertazzoli e Pelegrini 2002), (Meira 2003) e Monje-Ramirez (2004). Outras tecnologias de descoramento de lixiviado e óleos com a utilização de argilas combinadas com sílica em Rossi (2003), argilas bentoníticas, Folleto (2006) e argilas quimicamente modificadas em (Coelho 2007) são também encontradas. Nesse contexto, a utilização de solo como alternativa a um dos processos de tratamento de lixiviado tem relevância na área de saneamento ambiental.

Em pesquisas desenvolvidas por Pires (2007) e Valladão (2008), com o objetivo de avaliar o comportamento de barreiras de proteção no Aterro Sanitário de Rio das Ostras, que utilizam solo compactado e solo compactado com geomembrana, observou-se em todos os ensaios realizados em laboratório utilizando solo e lixiviado do Aterro Sanitário de Rio das Ostras uma redução considerável da cor do lixiviado. Assim, considerou-se pertinente iniciar estudo sobre este tema.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é avaliar a utilização de solo como processo alternativo de etapa de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Nesse contexto foi adotado o solo do Aterro Sanitário de Rio das Ostras e verificando o seu comportamento para os seguintes lixiviados dos Aterros de: Rio das Ostras e Morro do Céu de Niterói e de um aterro grande porte.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Avaliação do uso do solo de Rio das Ostras com forma de tratamento dos três lixiviados, especialmente para redução da cor e valores de DQO;
- ❖ Avaliação dos parâmetros de transporte de contaminantes e interação solo-contaminante (medida da sorção) para o solo e lixiviado de Rio das Ostras;
 - ✓ Serão realizados ensaios de sorção pelos Métodos *Constant Soil:Solution Ratio Isotherm* (CSI) e *Environmentally Conservative Isotherm* (ECI) para avaliar a eficácia na redução de cor, valores de DQO e dos íons amônio, potássio, sódio, cálcio;
 - ✓ Serão realizados ensaios de difusão Molecular (D_e), através de simulações nos modelos computacionais do programa POLLUTE,

versão 7 e do MPHMTF (Multi Phase Heat and Mass Transfer Program) e dos íons amônio, potássio, sódio, cloreto e cálcio.

1.3 Organização da dissertação

No Capítulo 2 está apresentado o referencial teórico, sendo abordados os seguintes assuntos: resíduos sólidos urbanos; estudo comparativo de características de lixiviados; tratamento de lixiviado; conceituação de solo; transporte de contaminantes; e métodos de descoramento.

O Capítulo 3 são apresentadas as metodologias utilizadas nos experimentos: ensaios de equilíbrio em lote e os procedimentos de ensaio; ensaio de difusão molecular e descrição da célula e os procedimentos analíticos utilizados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote pelos Métodos CSI e ECI e nos ensaios de difusão molecular.

O Capítulo 5 sumariza as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO

Impacto ambiental é qualquer alteração nas propriedades físicas, químicas e biológicas do ambiente causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afete “a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do ambiente e a qualidade dos recursos ambientais”(CONAMA,1986).

Ao ocorrer um impacto ambiental dois componentes estão em jogo:

- Alterações na estrutura e no fluxo;
- Fator tempo.

Há impacto ambiental quando as estruturas e os fluxos do sistema ecológico, social ou econômico são alterados profundamente no decorrer de um espaço de tempo muito reduzido.

O termo “reduzido” deve ser analisado em função da escala temporal e das dimensões ou grandezas das alterações ocorridas. A avaliação de impactos ambientais gerados por qualquer atividade abrange não apenas aspectos ecológicos, mas também aspectos sociais e econômicos (Mannarino, 2003).

2.1 - Resíduos Sólidos Urbanos

Os resíduos sólidos, quando não são tratados adequadamente, constituem uma constante ameaça à saúde pública e ao meio ambiente, limitando as potencialidades econômicas locais.

A disposição de resíduos em locais sem preparação e sem critério frequentemente acarreta a poluição dos corpos hídricos em torno do local de vazamento. Já a poluição das águas superficiais pode acontecer pela dissolução ou decomposição de elementos presentes nos resíduos carreados por ação das chuvas e por deslizamentos do terreno ou da própria massa de lixo mal compactada. Os córregos e canais assoreados pelo lixo têm seus regimes hídricos alterados, provocando alagamentos nas áreas adjacentes. Deve-se considerar, ainda, que a poluição causada pelo líquido percolado proveniente do lixo, conhecido como chorume, ao atingir os cursos d’água, altera-lhes a característica original com comprometimento de seus usos para fins de abastecimento, irrigação e recreação, com impactos para a fauna e a flora locais. O lixiviado dos resíduos pode também contaminar as águas com patógenos e com

elementos tóxicos que, acima de determinados níveis, são prejudiciais à saúde humana (Mannarino, 2003).

Quando o lixiviado atinge o lençol freático, acomete toda uma população que utiliza poços artesianos para abastecimento, o que pode provocar endemias, desencadear surtos epidêmicos ou provocar intoxicações. Outras formas de contaminação das águas subterrâneas são a passagem direta pela massa de lixo e a transferência de gases solúveis na água produzidos pela decomposição do lixo (Sisinno, 2000).

No entanto antes de contaminar a água ele irá migrar através do solo. Por isso, o entendimento desse material e suas possibilidades como forma de tratamento de contaminantes são fundamentais.

2.2 – Lixiviado de Aterro Sanitário

São encontradas na literatura diversas designações para o líquido escuro, turvo e malcheiroso proveniente do armazenamento e tratamento do lixo. A mais usual é chorume, mas também são encontradas sumeiro, chumeiro, percolado e lixiviado. Independente da designação utilizada, associa-se sempre a uma sensação desagradável (Almeida, 2000).

O lixiviado é o resultado da percolação, através dos resíduos sólidos resultando na extração de materiais extraídos da massa de lixo dos materiais dissolvidos ou em suspensão. Na maioria dos aterros os lixiviados compõem-se de líquidos de origem externa (água de chuva, subterrâneas, de nascentes, de córregos que cortam o local) e dos líquidos resultantes da decomposição de resíduos orgânicos. A composição química do lixiviado varia muito de acordo com a idade do aterro e eventos que precedem a tomada da amostra, resultando, assim, na necessidade de tratamentos muito diferentes de lixiviados, por exemplo, de aterros velhos e aterros novos (Tchobanoglous, 1993).

A definição da Comunidade Econômica Européia para lixiviado é *“qualquer líquido que escoe através de resíduos depositados, seja emitido ou que fique contido no aterro”* (EUROPEAN COMMUNITY, 1999)

Algumas características comuns de lixiviados independente da idade dos aterros são presença de sais de sódio, cálcio, potássio, compostos orgânicos, compostos amoniacais e a cor característica que varia de amarela clara a negra (Giordano, 2003).

A geração de lixiviado é influenciada por uma série de fatores, dos quais podem ser destacados três grandes grupos: os fatores climáticos e correlatos (regime de chuva, escoamento superficial, infiltração e evapotranspiração), os fatores relativos aos resíduos sólidos (composição, densidade e teor de umidade inicial) e os fatores relacionados à disposição (características de permeabilidade do aterro, escoamento superficial e idade do aterro) (Mannarino, 2003).

A biodegradação dos RSU (Resíduos Sólidos Urbanos), no caso de teores de umidade entre 60 e 80%, inicia-se nos pontos geradores devido ao tempo decorrido entre o condicionamento dos resíduos e o transporte, havendo a liberação da água contida no lixo, que é recebida nas estações de transferência de resíduos, ou até em muitos casos derramada para fora do veículo de transporte (Almeida, 2000).

A formação do lixiviado é o resultado de processos físico-químicos e biológicos que se iniciam pela solubilização dos RSU. Após a formação de ácidos orgânicos por processos fermentativos, ocorre também a lixiviação dos RSU, incluindo os resíduos de produtos contidos em embalagens (Giordano, 2003).

Deve-se ressaltar que a composição do lixiviado é determinada sobretudo pelo estágio de decomposição biológica em que o lixo se encontra. O processo de decomposição dos resíduos acontece em três fases: a primeira, aeróbia; a segunda, acetogênica; e a terceira, metanogênica. Em cada fase, a suscetibilidade à lixiviação das substâncias químicas é modificada, alterando-se a composição do lixiviado. Durante a vida de um aterro, é usual a presença das três fases de decomposição da matéria orgânica acontecendo simultaneamente, uma vez que coexistem resíduos depositados há muitos anos e outros vazados recentemente, conforme descrito a seguir (Giordano, 2003).

A primeira etapa de formação do lixiviado começa pela própria deposição dos resíduos no aterro, ocorrendo um processo de perda de água da parte superior para a inferior. A decomposição aeróbia ocorre num curto espaço de tempo, aproximadamente um mês, enquanto ainda há oxigênio na região aterrada. As bactérias aeróbias iniciam a decomposição da matéria orgânica presente nos resíduos com produção de gás carbônico (CO_2) e grande liberação de calor. Nesta fase, o lixiviado apresenta altas concentrações de sais solúveis à quente (Almeida, 2000).

A segunda fase é a acetogênica, que começa quando há redução do oxigênio disponível e as bactérias anaeróbias e facultativas iniciam sua atuação. Nesta fase são produzidos

compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, principalmente ácidos graxos voláteis, e nitrogênio amoniacal. Os ácidos reduzem o pH do lixiviado, liberando gases como o ácido sulfídrico (H_2S) e a amônia (NH_3), causadores de odores desagradáveis. Esta fase pode durar alguns anos. O lixiviado apresenta grande quantidade de matéria orgânica com altos valores de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e de DQO (Demanda Química de Oxigênio).

As bactérias metanogênicas, na ausência de oxigênio, representam papel importante na terceira e última fase, pois consomem os compostos orgânicos simples formados na fase anterior. Há formação de metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2). Devido ao consumo dos ácidos voláteis, o pH se eleva para próximo da neutralidade. A DBO, na fase metanogênica, é baixa, enquanto a DQO continua relativamente elevada, indicando uma menor biodegradabilidade do lixiviado e explicando a recalcitrância de lixiviados velhos e a baixa eficiência dos tratamentos biológicos (Mannarino, 2003).

A variabilidade das características do lixiviado de diferentes aterros e de áreas com idades de aterramento diferentes exige que os métodos de tratamento sejam adaptáveis às variações de qualidade e de volume, conforme apresentado na Tabela 1. No processo de percolação de líquidos através das camadas de lixo no aterro, ocorre a solubilização de substâncias orgânicas e inorgânicas, formando um novo líquido de composição bastante variável.

Tabela 1 – Valores Característicos de lixiviados de aterros novos e consolidados.

Parâmetros (mg/L)	Aterro novo (menos de 2 anos)		Aterro consolidado (mais de 10 anos)
	Variação	Típico	Variação
DBO	2.000 – 30.000	10.000	100 – 200
DQO	3.000 – 60.000	18.000	100 – 500
COT	1.500 – 20.000	6.000	80 – 160
N-NH ₃	10 – 800	200	20 – 40
P (fósforo total)	5 – 100	30	5 – 10
Alcalinidade	1.000 – 10.000	3.000	200 – 1.000
pH	4,5 – 7,5	6	6,6 – 7,5
Ca ⁺² (cálcio)	200-3.000	1.000	100 – 400
K ⁺ (potássio)	200- 1.000	300	50 – 400
Na ⁺ (sódio)	200 – 2.500	500	100 – 200
Cl ⁻ (cloreto)	200 – 3.000	500	100 – 400
Fe (ferro total)	50 – 1.200	60	20 – 200

Fonte: adaptação de Almeida, (2000).

Os lixiviados dos aterros sanitários brasileiros e internacionais, apresentados nas Tabelas 2 e 3, indicam uma variação acentuada em grande parte dos parâmetros analisados.

A Tabela 1 sugere como 100 – 500 mg/L a faixa de variação dos valores de DQO para lixiviados de aterros consolidados. Não foi possível encontrar valores nesta faixa em nenhum dos 22 lixiviados de aterros apresentados nas Tabelas 2 e 3. O valor máximo de DQO é 12.0000 mg/L, do Aterro Sanitário Delta em Campinas, em operação desde 1993, um aterro maduro; e o mínimo, de DQO 818 mg/L, encontrado no Aterro Sanitário de Piraí, um aterro jovem.

No caso internacional na Tabela 3, o maior valor de DQO cerca de 54.000 mg/L, foi apresentado no Aterro Sanitário de Shangai, o maior da China, que recebe 9.000 t/dia de RSU; e o mínimo, de DQO na Malásia, cerca de 2.000 mg/L, aterro jovem com três anos de funcionamento. Os valores levantados nas Tabelas 2 e 3 não são compatíveis com os valores médios encontrados na Tabela 1.

Apenas um lixiviado, entre os quatorze estudados, apresentou valores de nitrogênio amoniacal dentro da faixa apresentada na Tabela 1, o do Aterro de Muribeca, Recife (PE), 78 mg/L. O maior valor de nitrogênio amoniacal, 2.000 mg/L, levantado, na Tabela 2 de lixiviados brasileiros, foi no Aterro de Bandeirantes/SP. Entre os aterros internacionais, encontram-se um mínimo de 440 Istambul mg/L na Turquia e um máximo de 5.500 mg/L no Sul de Formosa, valores muito acima dos sugeridos na Tabela 1.

Outro parâmetro importante ressaltado nas Tabelas 2 e 3 é o cloreto, cujo menor valor ocorreu em Curitiba, 271 mg/L; e o maior, no México, 7.000mg/L

Os valores de pH nas Tabelas 2 e 3 apresentaram grande uniformidade, variando apenas entre 7 e 8, exceto em Campinas. Aqui também existe diferença entre os valores apresentados na Tabela 1, que sugere 6,0 como valor típico para aterros jovens e 6,6 – 7,5 para aterros consolidados.

Tabela 2 – Características de lixiviados de alguns aterros brasileiros

Locais/ Parâmetros	Unidades	Morro do Céu – Niterói- RJ	Belo Horizonte. MG	Gramacho RJ	Bandeirantes SP	Muribeca Recife - PE	Jangurussu Fortaleza CE	Bangu / RJ	Curitiba /PR	Marambaia RJ	Campinas - SP	Piraí RJ
DQO	mg/L	5.200	818	2.541	7.775	4.000	6.027	3.789	4.500	1.605	12.000	818
DBO ₅	mg/L	2.800	215	370	1.421	2.170	409	453	-	1.429	7.500	215
Condutividade	mS/cm	3,09	7,61	16,5	-	143,7	-	10,87	-	7,2	8	761
pH	mg/L	7,7	7,04	8,13	-	8,3	8,5	7,9	8,6	8,7	11	7,04
P	mg/L	-	0,71	5	-	-	7,42	3,81	-	-	-	0,71
SST	mg/L	-	201	215	-	-	-	-	-	56	-	351
Cl ⁻	mg/L	-	1.146	3.380	-	1.700	4.204	2.499	271	1.413	-	1.146
N-NH ₃	mg/L	-	351	974	2.009	78	526	1.787	-	173	-	351
Alcalinidade	mg/L	212	2.817	5.360	-	5.600	3.325	-	-	-	-	2.817

Fonte: in Giordano, 2003; Pacheco, 2004; Ritter, 2006; Sissino, 2002; Campos, 2004; Lange, 2006; Ritter, 2006; Moser, 2006; Beltrão, 2004.

Tabela 3 – Características de lixiviados de alguns aterros no mundo

Locais/ Parâmetros	Unidade	Xangai Laogang China	Burung Penag Malasia	Bordo Poniente México	Jebel Chakir Tunis Tunísia	Thessaloniki Norte Grécia	Kormurcuoda - Anattolian- Istambul - Turquia	Odayeri – Istambul - Turquia	Reus - Catalunia Espanha	Shalu Centro Formosa	Chen-Shi-Li - Tainan Sul Formosa
DQO	mg/L	54.651	2.608	5.000	5.230	5.050	9.600	4.024	4.512	3.750	6.500
DBO5	mg/L	-	285	20	500	840	6.630	50	558	n/d	500
COT	mg/L	16.232	-	-	-	-	-	1.620	1.849	-	4.000
PH	-	7,13	8,24	-	8,7	8,0	7,3	7,7	-	7,8	8,1
SST	mg/L	-	342	-	-	-	890	380	-	7.750	-
Cl ⁻	mg/L	-	-	7.000	4.870	-	1.460	-	-	-	6.000
NH3-N	mg/L	3.143	1.104	-	-	-	440	2.40	1.623	-	5500
Cor	mg Pt	1.000	4.800	8.300	-	2.310	8.730	2.700	-	8.250	1.200
alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	-	-	12.000	-	1.060	1.750	2.420	9.588	-	650
Cr	mg/L	-	0,1	-	2,24	-	0,52	-	-	-	-
As	mg/L	-	-	-	2.000	-	0,78	-	-	-	-
Fé	mg/L	-	0,1	-	-	-	62	-	-	-	-

Fonte: Ziyang, 2007; Aziz, 2007; Monje-Ramirez, 2004; Tizaoui, 2007; Ntampou, 2006; Calli, 2005; Ozturk, 2003; Ganigué, 2007; Wu, 2004.

A forma mais adequada de estimativa da produção de lixiviado de aterro sanitário é através do balanço hídrico, que consiste na soma das parcelas de água que entram e na subtração das parcelas que deixam a célula (Almeida, 2000).

O cálculo do volume de lixiviado pode ser realizado considerando-se que a parcela de maior influência é relativa à infiltração das águas de chuva na parte superior do aterro, mesmo havendo a cobertura dos resíduos. Para se avaliar a contribuição das águas de chuva, é preciso conhecer as características pluviométricas da região.

É possível se estimar a produção mensal de lixiviado através do balanço hídrico do aterro. Nesse cálculo são somadas as parcelas de água que entram e subtraídas as que deixam a célula do aterro mensalmente, conforme equação 1 a seguir:

$$LL = AC - ES - CC - E - T \quad (1)$$

LL = Líquido lixiviado;

AC = Água de Chuva;

ES = Escoamento Superficial;

CC = Capacidade de Campo;

E = Evaporação;

T = Transpiração

O Escoamento Superficial diz respeito à água que é desviada ao longo da superfície do solo, após as camadas superiores estarem saturadas, de maneira que não ocorra mais infiltração de água no local. A Capacidade de Campo é o limite de água que uma camada do aterro pode reter antes de liberar o líquido para outras camadas. As Evaporações diretas do lixiviado e a Transpiração dos vegetais estão ligadas principalmente a fatores climáticos (Pires, 2007).

2.3 Tratamento de Lixiviado com ênfase na redução de cor

O tratamento do líquido lixiviado pode se dar no próprio aterro ou através da descarga do mesmo em um sistema externo de tratamento. As tecnologias utilizadas são similares às de tratamento de esgotos. As diferenças estão nos valores dos parâmetros envolvidos, que, na composição do lixiviado, têm concentrações significativamente mais altas do que nos esgotos domésticos (Ferreira, 2000).

Destacam-se, entre os principais processos, o tratamento biológico aeróbio e anaeróbio, os de separação com membranas, os oxidativos, o eletroquímico, os sistemas naturais como os “*wetlands*” e a recirculação do lixiviado no próprio aterro, usualmente combinada com outros processos. Em virtude da alta recalcitrância a biodegradação do lixiviado o mais usual é a utilização de uma combinação de processos. A decomposição de ácidos húmicos pode deixar amarelas, marrons ou pretas as águas e combinações de tratamentos físicos, químicos e biológicos são usuais para melhorar a eficiência da remoção da cor de lixiviado de aterros. (Ferreira, 2000).

Os tratamentos físico-químicos são amplamente utilizados como pós-tratamento de lixiviados pré-tratados biologicamente. Tradicionalmente, compostos orgânicos e com nitrogênio amoniacal são removidos por processos oxidativos, *stripping*, troca-iônica, processos com membrana, como a nanofiltração, ou precipitação química de lixiviado.

A nanofiltração é uma tecnologia de separação por membranas, cuja força motriz é o gradiente de pressão, que apresenta propriedades intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose inversa, porém tem uma séria limitação operacional: o fenômeno conhecido como *fouling*, ou seja, incrustação da membrana (Giordano, 2003).

O *fouling* leva a um acúmulo de material na superfície e/ou no interior dos poros da membrana. A formação destes depósitos pode causar diminuição na quantidade de fluxo permeado, alterações na qualidade das correntes efluentes da operação e, principalmente, diminuição do tempo de vida da membrana (Giordano, 2003).

Os processos oxidativos avançados têm sido considerados uma alternativa para efluentes com as características apresentadas pelos lixiviados, ou seja, volumes relativamente pequenos e elevados valores de DQO, reduzidos valores de DBO e presença de espécies coloridas recalcitrantes e tóxicas. Uma forma eficiente de geração de radical hidroxila (OH), *in situ* catalisada pela decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), um agente oxidante poderoso e altamente reativo, promove a degradação de inúmeros poluentes em tempos razoavelmente reduzidos (Pacheco, 2004).

De acordo com Giordano (2003), o efluente tratado do Aterro Metropolitano de Gramacho – Duque de Caxias/RJ, após processo biológico, é bombeado através de um filtro de areia para um tanque-pulmão, sendo então encaminhado para a última etapa do tratamento, que é a redução da cor. Deste tanque o efluente é bombeado para um pré-filtro de celulose e

daí para a membrana de nanofiltração. A membrana de nanofiltração tem uma capacidade de retenção (*cut off*) para moléculas orgânicas não carregadas de massa molar 150-300 Dalton.

O valor de DQO do efluente é normalmente inferior a 200 mg/L, o que garante uma boa eficiência para o sistema. O rejeito da nanofiltração era na implantação do processo 40% da vazão total. Mais recentemente, após o desenvolvimento do processo e com a redução do *fouling* nas membranas, a vazão do rejeito foi reduzida para 20%, com a conseqüente redução dos custos operacionais. Este procedimento continua sendo utilizado (Comunicação verbal)¹. O fluxo não permeado (rejeito) é retornado para a lagoa de equalização, servindo inclusive para a preparação do leite de cal (suspensão de cal na concentração m/v de 10%).

Na Figura 1 são apresentadas as variações da cor do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho ao longo do processo de tratamento. O efluente tratado escoava para a baía de Guanabara, apresentando aspecto incolor e inodoro, além de estar compatível com todos os parâmetros da legislação ambiental, inclusive no que se refere à toxicidade a peixes. O lodo gerado é disposto no próprio aterro.



Figura 1 – Aspecto do lixiviado bruto (à esquerda), clarificado com cal (no centro) e permeado na membrana de nanofiltração (à direita).

Fonte: Giordano, 2003

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados

Bertazzoli & Pelegrini (2002) apresentou resultados da aplicação do processo fotoeletroquímico, em escala piloto, no tratamento de soluções que se caracterizam pela alta concentração de espécies poluentes e fortes colorações. Os tratamentos biológicos convencionais são pouco eficientes na remoção de cor.

Ainda de acordo com Bertazzoli & Pelegrini (2002) a tecnologia eletroquímica atua de forma que o único reagente é o elétron. O processo eletroquímico foto assistido, também

chamado de fotoeletroquímico, consiste na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico, onde o anodo, revestido com óxidos metálicos, permanece sob radiação UV. Este processo fotoeletroquímico apresentou-se interessante como forma de pré-tratamento para os descartes aquosos gerados nas indústrias têxteis e de papel e celulose, além do lixiviado proveniente de aterros sanitários municipais. Verificou-se que os resultados aplicam-se para meio ácido e o processo envolve diversas etapas, nas quais o radical hidroxila se forma aditivamente, o que explica as altas velocidades de degradação de matéria orgânica.

O desenvolvimento do estudo de Bertazzoli & Pelegrini (2002) foi obtido em um reator de 20 L, com anodo revestido com mistura de óxido de rutênio e de titânio, catodo de tela de titânio expandida e incidência de radiação UV. Uma parte do estudo utilizou o lixiviado coletado em um dos aterros sanitários de Campinas/SP, com as características listadas na Tabela 4, e apresentou índice de redução de cor, após o tratamento fotoeletroquímico, de 75% a partir de 5 (cinco) horas de tratamento, embora 2 (duas) horas tenham sido suficientes para a redução de 60%. Em se tratando de lixiviado de coloração negra, mesmo com esse grau de descoloração será necessário um tratamento biológico posterior com maior eficiência cinética.

Tabela 4 - Características Médias do Lixiviado do Aterro Sanitário de Campinas

Absorvância (em 350 nm)	0,515
pH	8,0
DQO (mg/L)	12000
DBO (mg/L)	7500
COT (mg/L)	3050
Metais detectados	Cu, Ni, Pb, Mn, Cd, Zn, Na, K e Cr

Fonte: Bertazzoli & Pelegrini (2002)

Ainda em Bertazzoli & Pelegrini (2002) a medição da descoloração utilizou espectrofotômetro UV-Vis, usando comprimento de onda no qual a maior adsorvância foi observada, conforme a Figura 2, acompanhada de uma redução da carga orgânica em 20%. O valor do COT (carbono orgânico total) foi reduzido em 600 mg L⁻¹. O odor característico do lixiviado desapareceu por completo a partir da terceira hora de processamento.

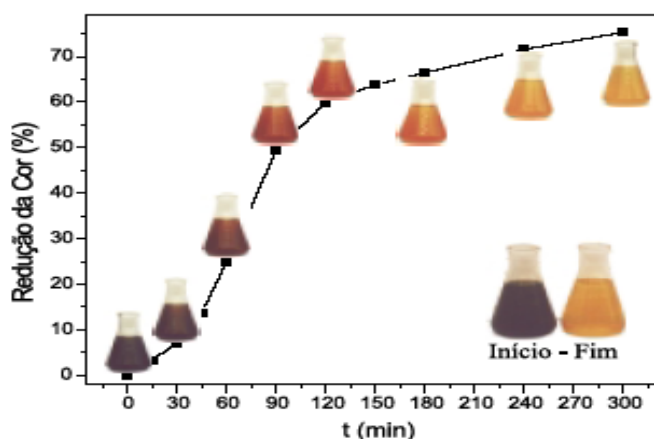


Figura 2 - Redução da cor do lixiviado (medido em 350 nm) do Aterro Sanitário de Campinas - SP

Fonte: Bertazzoli & Pelegrini (2002)

O processo fotoeletroquímico para tratamento de contaminantes representa uma nova concepção em tratamento de efluentes; em experimentos realizados apresentaram bom desempenho para tratar soluções com forte coloração. Esta é uma técnica com possibilidade de aplicação em grande escala, que também pode ser empregada como pré-tratamento e dessa forma contribuir de maneira acentuada para a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes.

Meira (2003) apresenta estudos comparativos dos processos de tratamento do lixiviado flocculação/coagulação e fotocatalise heterogênea, um exemplo de processo oxidativo avançado, com relação à eficiência do processo convencional (anaeróbio/facultativo), utilizando o lixiviado do Aterro de Goiânia. O processo biológico anaeróbio/facultativo e a recirculação de lixiviado através do aterro utilizado no Aterro Sanitário de Goiânia têm eficiência média para o período analisado de cerca de 68 % de redução de DQO e 80 % para DBO₅, num tempo de 3 meses, e não atendem à exigência da legislação em vigor de remoção de 98% da matéria orgânica. Além desta desvantagem, o processo utilizado não altera a cor do lixiviado.

Os testes realizados por Meira (2003) pelo processo de fotocatalise heterogênea em reator de vidro, em escala de laboratório, equipado com um tubo de quartzo no meio para permitir a passagem de luz visível e ultravioleta. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor, geralmente TiO₂, (óxido de titânio), no caso 1g/L, por

luz solar ou artificial. A eficiência do processo na remoção da cor foi de 11% e a redução da DQO, de 53%, num período de apenas 4 horas.

Ainda de acordo com Meira (2003) o processo de coagulação/floculação, utilizando sulfato de alumínio, 1.000mg/L, como coagulante, óxido de cálcio como alcalinizante e o polieletrólito, 0,4 mg/L, como auxiliar da coagulação, em *Jar Test*, mostrou uma eficiência de 40 % na redução de cor (absorvância) e na redução dos valores de DQO de 35 %, em um tempo de decantação de 30 minutos. Recomenda-se a coagulação/floculação como pré-tratamento para o lixiviado do Aterro Sanitário de Goiânia, eliminando dessa forma a recirculação, cujo custo corresponde a 64% do custo do processo biológico ali utilizado e induz à recalcitrância de matéria orgânica.

Monje-Ramirez e Velásquez (2004) apresentam o uso de coagulação-ozonização como tratamento de lixiviados estabilizados salinos coletados em 1999 no Aterro Sanitário de Bordo Poniente da Cidade do México, em operação desde 1985. Esta pesquisa mostra a eficácia da técnica na redução de cor, da matéria orgânica recalcitrante medida como valores de DQO, cuja redução foi de 78%, sendo a redução de cor atingida de 96 - 100%. O controle da alcalinidade do lixiviado através da manutenção do pH entre 4 e 5 permitiu a redução do uso de coagulantes e acabou mostrando que o sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ é o mais efetivo.

Monje-Ramirez e Velásquez (2004) realizam a coagulação precedida de ajuste de pH, para redução da alcalinidade em equipamento de *Jar Test*; os parâmetros avaliados foram DQO e remoção da cor; a oxidação foi efetuada em um reator de vidro, semicontínuo, agitado; e o ozônio foi produzido a partir de ar enriquecido com oxigênio.

Os resultados de coagulação e ozonização separados, apresentados por Monje-Ramirez e Velásquez (2004), mostraram que o primeiro é um excelente pré-tratamento para remoção de matéria orgânica recalcitrante, especialmente aquelas relacionadas com a cor. O controle de pH reduz a quantidade de coagulante necessária. O segundo, por outro lado, é excelente para lixiviados de aterros jovens estabilizados, porém a transformação de matéria orgânica recalcitrante em CO_2 é limitada devido ao tempo muito longo apenas 33% de redução de valores DQO em 120 minutos. Por outro lado, devido à alta salinidade do lixiviado, o processo de ozonização não foi afetado e houve um aumento na relação DBO_5/DQO de cerca de cinco vezes. A conjugação dos dois processos é a melhor solução como forma de redução de matéria orgânica recalcitrante encontrada em lixiviados de aterros salinos estabilizados, chegando-se a resultados de 96 - 100% de redução da cor, 78% de redução de valores de

DQO e um aumento de DBO_5/DQO de 0,006 para 0,015, que não tornou o lixiviado biodegradável (Monje-Ramirez e Velásquez 2004).

Ntampou, Zoubolis & Sâmaras (2006) relatam outra forma de tratamento de lixiviado, a ozonização seguida de coagulação/floculação, que se mostrou uma eficiente técnica integrada para tratamento de lixiviados velhos e relativamente estabilizados (ou biologicamente tratados), especificamente o lixiviado da lagoa de estabilização do Aterro Sanitário de Thessaloniki, Norte da Grécia, que foi transferido para a estação de tratamento de esgoto para desenvolvimento dos estudos apresentados e mantido em uma pequena lagoa. Foi apresentada uma comparação da eficiência de métodos e a combinação destes, investigando-se as condições operacionais ótimas para remoção de compostos orgânicos recalcitrantes, tipo ácidos húmicos. A DQO atingiu valores menores que 180 mg/L (cerca de 80% de redução).

Ntampou Zoubolis & Samaras (2006) apresentam a correlação entre a redução da absorvância UV_{254} e a redução da DQO com o tempo de reação. Uma significativa descoloração foi encontrada durante a ozonização, resultando em mais de 95% de redução da cor. A cor inicial marrom escuro do lixiviado torna-se amarelo claro assim que a reação de ozonização se desenvolve. A taxa de descoloração mostra-se nitidamente alta durante os estágios iniciais de ozonização. Nos primeiros 30 minutos foi possível observar 80% - 90% de redução de cor (para doses de ozônio de 1,5 e 2,0 g/h). Depois de um prolongado período foi possível reduzir 97% da cor. Numa primeira abordagem a redução da cor pode ser atribuída ao ataque direto às duplas ligações do carbono, resultando produtos “clareados”, tais como ácidos alifáticos, cetonas e aldeídos.

Foram apresentados também, resultados de tratamento combinado de ozonização seguida de coagulação/floculação, que levaram à conclusão de que o uso de pré-ozonização permite a redução do consumo de coagulantes para a mesma faixa de redução de valores de DQO. Em termos gerais, acreditam Ntampou Zoubolis & Samaras (2006) que a ozonização reduz as massas molares de alguns ácidos húmicos, facilitando, assim, seu tratamento posterior. O uso de coagulação/floculação seguida de ozonização foi sugerido para compostos recalcitrantes presentes em lixiviados de aterros antigos.

De acordo com Tizaoui et al (2007), a ozonização é um processo atrativo para tratamento de lixiviados de aterros devido ao alto poder oxidativo do ozônio, que é particularmente efetivo na redução de cor e na desinfecção da água. Os processos de tratamento com ozônio são mais efetivos em meios com valores de pH altos (O_3/OH^-) e também pela adição de peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). As amostras de lixiviado coletadas

em um dia de inverno (17 °C) no Aterro Controlado (6 anos) de Jebel Chakir ao Sul de Tunis, na Tunísia, foram utilizadas em experiências realizadas em Tizaoui et al (2007) e apresentaram o desempenho do O_3 (ozônio) e O_3/H_2O_2 em um sistema de oxidação caracterizado por altos valores de DQO (cerca de 5230 mg/L), baixa biodegradabilidade ($DBO_5/DQO = 0,1$) e uma cor intensa e escura. Os valores medidos encontram-se na Tabela 5, que é uma expansão dos dados apresentados na Tabela 3, onde só foram considerados parâmetros comuns aos diversos lixiviados.

Tabela 5 – Características do Lixiviado do Aterro de Jebel Chakir - Tunísia

Aterro Jebel Chakir Sudoeste de Tunis – Tunísia		
	Unidade	
DQO	mg/L	5.230
DBO_5	mg/L	500
pH		8,7
Cloretos	mg/L	4.870
P	mg/L	8,79
(Ca e Mg) ⁺²	mg/L	2.000
Cr	mg/L	2,24
Cu	mg/L	0,14
Zn	mg/L	0,94
Ni	mg/L	0,53
SO_4^{2-}	mg/L	76
HCO_3^-	mg/L	21.750

Fonte: Tizaoui et al (2007)

Os resultados de Tizaoui et al (2007) demonstram que O_3 na dosagem de 1,5 kg O_3 /kg de DQO removido na presença de H_2O_2 na concentração de 2g/L é uma combinação eficiente para tratamento de lixiviado, uma vez que houve redução de DQO de 48%, aumento da biodegradabilidade para 0,7 e redução de cor de 94%. O uso de H_2O_2 aumentou a eficiência do tratamento com O_3 , pois a velocidade de redução da cor também aumentou em 50% se comparada com O_3 isoladamente. A concentração ótima de H_2O_2 encontrada nestes estudos é de 2g /L. Observa-se também que O_3 molecular e o radical hidroxila são responsáveis pelas reações de oxidação. Houve decréscimo dos íons sulfatos devido à presença dos radicais hidroxilas e do efeito de tamponamento dos bicarbonatos.

Finalmente, os estudos de Tizaoui et al (2007) com propósitos apenas comparativos dos custos operacionais levaram a conclusão que a relação O_3/H_2O_2 de 2g/L apresenta o menor custo; e sugerem ainda que sejam feitos estudos posteriores com tratamento biológico do lixiviado antes daquele com O_3/H_2O_2 .

Aziz et al (2007) apresentam pesquisa cujo objetivo é investigar a eficiência de processos de coagulação e floculação para remoção de sólidos em suspensão, redução de cor e determinação de valores de DQO, em diferentes valores de pH, realizado com o lixiviado gerado no Aterro Podal Burung, em Byram Forest Reserve, Penag (PBLs), Malásia, que possui uma barreira de argila marinha natural. Os coagulantes utilizados foram alúmen sulfato de alumínio hidratado ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$), cloreto férrico ($FeCl_3$), sulfato ferroso ($FeSO_4$) e sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$). O lixiviado utilizado é de um aterro semi-aeróbio (condição mantida por um processo de convecção, que envolve as diferenças de temperatura dentro e fora do aterro).

O lixiviado estudado apresentava características alcalinas; alta concentração de matéria orgânica recalcitrante, valores de cor e níveis de nitrogênio amoniacal muito altos (em média 970 mg/L). A coagulação foi realizada após um estágio de decantação por uma hora, com *Jar Test* e agitação. Foram utilizados ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para ajuste de pH.

As amostras foram retiradas e os testes de determinação de cor, DQO e turbidez foram realizados. A fórmula usada para redução de cor encontra-se na equação 2.

$$\text{Remoção \%} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C_i = cor inicial

C_f = cor final do lixiviado, respectivamente.

Em Aziz et al (2007) o efeito da filtração na redução de cor foi corrigido por meio de uma amostra de controle. Os resultados apresentados na Tabela 6 levaram à conclusão de que valores de pH entre 4 e 12 propiciaram ótimos resultados para remoção dos parâmetros estudados por processos de coagulação e floculação. O estudo da remoção de cor variando apenas o pH, mostra que a cor do lixiviado passou de preto para marrom claro apenas com mudança no pH. Os melhores resultados foram para valores de pH mais baixos e mais altos. A faixa de pH entre 5 e 9 não apresentou resultados satisfatórios. O cloreto férrico, entre os

coagulantes, foi superior aos outros sais metálicos, combinado com pH igual a 4 atingiu uma remoção de cor de 94%.

Finalmente, o estudo de Aziz et al (2007) sugere que o cloreto férrico pode ser um coagulante viável para resolver problemas de cor em lixiviados, pois menores quantidades foram necessárias na remoção de cor, sólidos em suspensão e DQO, se comparado ao alumínio ou FeSO_4 . Verifica-se, porém, que a melhor solução é um sistema integrado que inclua tratamento biológico e físico, particularmente para remoção de sólidos em suspensão, cor e valor de DQO.

Tabela 6 - Relação entre o pH e a remoção da cor

pH	Resultado/ condições	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	FeCl_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeSO_4
4	Dosagem ótima ⁽¹⁾	2.200	800	1.000	1.800
	Conc. Inicial ⁽²⁾	6.988	7.075	7.070	7.104
	Conc. Final	1.258	425	636	3552
	% Redução da Cor	82	94	91	50
6	Dosagem ótima	5.000	2.500	5.000	5.500
	Conc. Inicial	7.005	7.100	7.010	7.003
	Conc. Final	1.401	213	701	3.712
	% Redução da Cor	80	97	90	47
12	Dosagem ótima	1.200	800	1.000	1.200
	Conc. Inicial	7.043	7.050	6.980	6.996
	Conc. Final	1.620	1.692	1.745	1.609
	% Redução da Cor	77	76	73	77

(1) mg/L e (2) as medidas de cor foram apresentadas como cor verdadeira em 455 nm e o resultado é em unidades de cor Pt-Co, sendo produzida por 1 mg Pt/L na forma de íon cloroplatino.

Fonte: Aziz (2007)

2.4 - Conceituação do Solo

Solo é um sistema trifásico (sólido, líquido e gasoso), onde as fases sólida e líquida são de fundamental importância na interação com contaminantes. Ele é um material poroso, através do qual, além da água presente nos seus interstícios, soluções com composições

químicas variadas, percolam, podendo ter o solo capacidade de adsorver moléculas destes solutos. Os contaminantes do solo podem ser decompostos por microorganismos que vivem nos seus poros, situação esta em que o solo funciona como um biofiltro. Uma outra característica importante do solo é sua grande capacidade de tamponamento ou resistência a mudanças rápidas sob processos naturais (Yong, Mohamed & Warkentin, 1992).

Todos os solos se originam da decomposição das rochas que constituíam inicialmente a crosta terrestre, sendo a decomposição decorrente de agentes químicos, físicos e, em menor proporção, biológicos. O repetido congelamento e derretimento da água, nas fendas, quebra fisicamente a rocha em pedaços menores e expõe uma grande área de sua superfície à ação química. A chave para o intemperismo está no deslocamento de certos elementos destes minerais notadamente cálcio, magnésio, sódio e potássio – por íons hidrogênio, seguido da reorganização dos óxidos remanescentes em novos minerais (Ricklefs, 2003).

A presença da fauna e da flora promove o ataque químico através da hidratação, hidrólise, oxidação, lixiviação, capacidade de troca catiônica, carbonatação etc. O conjunto destes processos, que são mais atuantes em climas quentes, leva à formação dos solos que, conseqüência, são misturas de partículas pequenas que se diferenciam pelo tamanho e composição química. A maior ou menor concentração de cada tipo de partícula num solo depende da composição química da rocha que lhe deu origem (Pinto, 2000).

Em termos médios de ordem de grandeza, os componentes do solo podem ser encontrados na seguinte proporção:

- 45% de elementos minerais;
- 25% de ar;
- 25% de água;
- 5% de matéria orgânica.

As proporções de água e ar variam sazonalmente com os períodos de maior ou menor precipitação. A matéria orgânica é proveniente da queda de folhas, frutos, galhos, restos de animais, excrementos e outros resíduos em diferentes estágios de decomposição, em fase sólida ou líquida (Ricklefs, 2003).

2.5 – Argilo-Minerais

A fase sólida do solo inclui os componentes orgânicos e inorgânicos, estes tomando a forma de minerais cristalinos ou amorfos e sendo os compostos orgânicos substâncias húmicas e polissacarídeos (Braga et al, 2005).

Os minerais primários ou não-argílicos são ourindos da “rocha-mãe” apresentando-se inalterados, devido a processos de intemperismo físico. Deles fazem parte areias e siltes (ou limo), sendo minoritários em frações do solo argiloso. O mais abundante é o feldspato (cerca de 60%), seguido de quartzo (12%), anfibólios e piroxênicos (17%), mica e outros. O presente estudo sobre argilo-minerais foi desenvolvido com base em Yong, Mohamed & Warkentin, 1992 e Rowe, Quigley & Booker, 1995 e Baird 2002.

Os minerais secundários são as camadas de silicatos (philosilicatos), que compõem a maior parte da fração argilosa nos solos. As camadas mais comuns de silicatos no solo incluem caulinitas, cloritas, micas, montmorilonitas e vermiculitas. O termo argila tem mais de um significado, pois refere-se ao tamanho das frações do solo com partículas menores que 2 µm de diâmetro efetivo, ou também a certos minerais chamados argilo-minerais, que resultam do intemperismo de rochas e que usualmente não estão presentes nas partículas grandes. Os argilo-minerais são alumino-silicatos, ou seja, óxidos de alumínio e silício com pequenas quantidades de íons metálicos substituídos no cristal, conforme Figura 3.

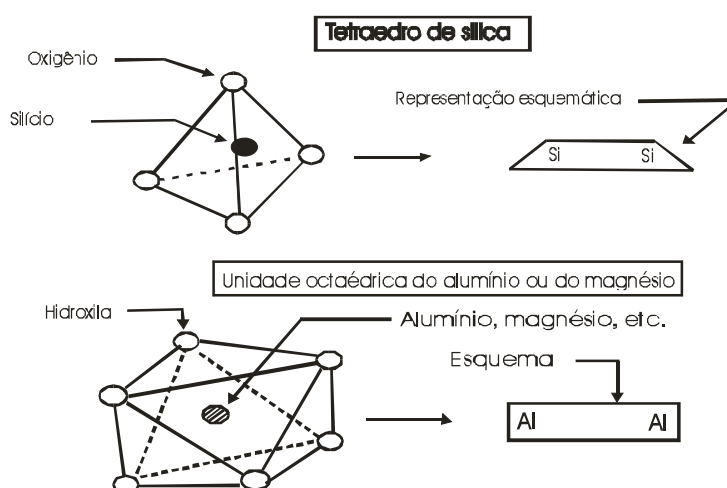


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da sílica.

Fonte: Yong, Mohamed & Warkentin (1992)

A característica mais importante dos argilo-minerais é carregar cargas negativas residuais, que são expressas pelo déficit no número de elétrons por unidade de célula de 10

oxigênios com relação à carga neutra. Se não existir nenhum cátion fixo entre as folhas, o déficit de cargas negativas relaciona-se diretamente com a Capacidade de Troca Catiônica (CTC).

A taxa de troca iônica em solos é dependente do tipo, da quantidade de componentes orgânicos e inorgânicos, da carga e o raio do íon. A carga dos íons também afeta a cinética das trocas iônicas. Os íons da fase sólida são substituídos por quantidades equivalentes de outros íons em solução na fase líquida.

No caso específico das argilas, ocorrem cargas residuais negativas causadas por substituição isomórfica. Visando a preservar a neutralidade, os cátions são atraídos e permanecem seguros entre as camadas e a superfície das partículas. A Capacidade de Troca Catiônica também pode ser definida como a quantidade de cátions que são adsorvidos reversivelmente por unidade de massa de material seco, medida em nº de mols de cargas positivas (milimols) e massa de solo de 100 gramas ou centimols/kg.

Os dois elementos estruturais mais importantes das argilas são os tetraedros de silício e os octaedros de alumínio ou magnésio. As cargas presentes em um dado argilo mineral estão localizadas em uma ou nestas duas unidades. O tetraedro de silício compreende quatro oxigênios (O^{2-}) cercando o silício (Si^{4+}). A ligação Si-O é a mais forte do sistema de argilo mineral. A carga residual de um tetraedro é menos quatro elétrons “ $4e^-$ ”. O octaedro de alumínio ou magnésio consiste de seis hidroxilas (OH^-) cercando um Al^{3+} ou Mg^{2+} , ambos, freqüentemente, presentes em argilo-minerais.

A carga individual do octaedro de alumínio é “ $3e^-$ ” e do Mg, “ $4e^-$ ”. Muitos outros elementos encaixam-se no espaço de $0,65 \text{ \AA}$ entre as hidroxilas. As sílicas tetraédricas são ligadas por compartilhamento de oxigênios em uma grande variedade de redes, cadeias e folhas para formarem muitos minerais no sistema de silicatos. Os tetraedros individuais são mantidos juntos por compartilhamento de oxigênio de tal forma que o topo de uma folha consiste de uma rede de buracos hexagonais cercados por oxigênios.

Em lixiviados de RSU encontra-se K^+ e NH_4^+ de forma abundante, tendendo a serem adsorvidos por certas argilas minerais altamente carregadas, fixando-se nos buracos ou vazios na superfície das folhas tetraédricas, causando redução da CTC. Os octaedros individuais são ligados por compartilhamento de hidroxilas para formar folhas. Se somente íons Al^{3+} estiverem presentes, dois terços das posições estarão ocupadas e se formará uma folha octaédrica neutra conhecida como gipsita. Se a substituição isomorfa dos cátions divalentes

com Fe^{2+} ou Mg^{2+} por Al^{3+} acontecer, então a folha octaédrica da gipsita ficará negativa. Por sua vez, o Fe^{2+} ou Mg^{2+} vão preencher somente alguns vazios, deixando a gipsita positiva.

2.5.1 Caulinitas

Quando argilo- minerais se formam durante o intemperismo, as folhas de sílica crescem simultaneamente com as folhas octaédricas para formar unidades de duas ou três camadas. Sob condições ligeiramente ácidas (pH 5-6) e tropicais, o alumínio é retido e a sílica é gradualmente expulsa do solo. Assim as unidades de dupla camada 1:1 tendem a se formar. A caulinita é um exemplo de folhas octaédricas com duas camadas e as esmectitas e ilinitas são típicas de sanduíches de duas folhas de sílica e uma folha octaédrica conforme Figura 4.

Caulinitas:

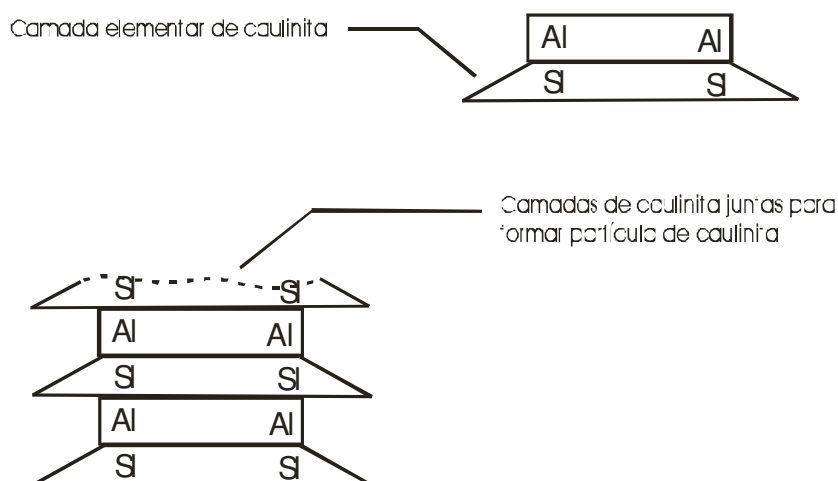


Figura 4 - Representação esquemática de uma estrutura típica da caulinita.

Fonte: Yong, Mohamed & Warkentin, 1992

As ligações são relativamente fortes, prevenindo a hidratação entre camadas e permitindo a formação de muitas outras camadas. Um cristal típico de caulinita pode ter 70-100 camadas de espessura. A superfície específica da caulinita está entre 10 e 20 m^2/g e sua CTC é cerca de 5 a 15 cmol/kg .

A fórmula estrutural das caulinitas é: $[(\text{Al}_4^0)(\text{Si}_4^{-0,015})\text{O}_{10}(\text{OH})_8^{-0,015}](\text{M}^{+0,015})$. Quase não existe carga no mineral, tornando-o bastante inativo e com pouca capacidade de adsorção.

A carga elétrica é considerada a segunda fonte de cargas das partículas; a primeira é o efeito da substituição isomorfa. Como as caulinitas apresentam baixa substituição isomorfa, as cargas elétricas têm maior importância entre elas.

2.5.2 - Mica Argílica (Ilita)

Os minerais do tipo mica consistem de repetidas camadas de folha de alumínio entre duas de sílica com oxigênios compartilhados para formar uma unidade de quatro átomos de oxigênio de espessura. As camadas são ligadas por íons potássio, K^+ , que têm o tamanho exato para caber nos vazios hexagonais da folha de sílica. A Ilita é composta de camadas 2:1 mantidas juntas por uma ligação com K^+ muito forte, devido a dois fatores principais:

a) uma carga negativa muito alta dentro das folhas do tetraedro ($-0,6$ até $-1,0$ “ e^- ” por unidade de célula de 10 oxigênios) e

b) os buracos das folhas do tetraedro nos quais K^+ é parcialmente sugado.

A carga negativa que serve para equilibrar os íons potássio surge da substituição isomorfa de alumínio por silício na folha de sílica. A fórmula estrutural da Ilita é $[(Al, Mg, Fe)_2 \text{ ou } 3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2] (K^+) (M)$. As cargas negativas presentes provêm da substituição isomorfa de um Si^{4+} por Al^{3+} .

A CTC da Ilita é cerca de 25 cmol/kg, com área superficial de cerca de 80 m^2/g e condutividade hidráulica de 10^{-9} m/s, o que permite abundante adsorção de espécies indesejáveis; como alguns metais pesados, e pouca possibilidade de contração/expansão, tornando-a o melhor mineral argiloso para utilização em barreiras para RSU.

As argilas do tipo Mica, Ilita e Glauconita diferem muito de minerais como Muscovita e Biotita por terem tamanho de partícula menor, menos potássio e quantidade de substituições de alumínio por silício, bem como camadas distribuídas de forma mais aleatória com conseqüente enfraquecimento das ligações entre elas. Os solos contendo Ilita têm propriedades intermediárias entre a caolinita de baixa atividade e a montmorilonita de alta atividade.

2.5.3 - Clorita

Repetidas camadas de minerais cloríticos compostas de folhas na seqüência sílica/alumínio/sílica/alumínio/bricit. Pode-se descrever a clorita como feita de camadas de

mica, tipo 2:1, presas por folhas de brucita ou gipsita. Em muitos aspectos a clorita é similar à illita e pode ser usada como barreira não reativa para RSU .

Na clorita ocorre substituição de cátions de silício e alumínio, podendo ocorrer na folha de sílica pode ocorrer substituição do Al^{3+} pelo Si^{4+} , gerando, assim, uma carga negativa. Uma parte desta carga negativa é neutralizada pela substituição do alumínio por magnésio divalente da camada de brucita. A formula estrutural da Clorita é $\{(\text{Fe,Mg})_3(\text{Si}_{3-3,5}\text{Al}_{1-0,5})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\}\{(\text{Mg, Fe, Al})_3(\text{OH})_6\}$. A CTC da Clorita é 10 - 40 cmol/kg e a área superficial é 70-150 m²/g. A clorita também é um produto do intemperismo no solo.

2.5.4 Montmorilonita

As argilas do tipo Montmorilonita têm as mesmas camadas que a Illita, entretanto a substituição isomorfa ocorre principalmente nas folhas de alumina, com o magnésio ou o ferro substituindo o alumínio nos minerais dioctaédricos.

Estes argilo- minerais possuem alta atividade e alto limite de liquidez. Quando existe uma camada de carga baixa como nas Montmorilonitas, moléculas polares, tais como água, entram nos planos basais resultando na expansão do sistema. Esta expansão, que pode aumentar o volume seco diversas vezes, é devida à adsorção da água entre as camadas, separando-as. A combinação de alta superfície específica, CTC e potencial de inchamento tornam as Montmorilonitas atrativas quando misturadas ao solo usado como material para barreiras em aterros. O valor da CTC das Montmorilonitas é 80 -120 cmol/kg, estando a área superficial na faixa de 600-800 m²/g. Deve-se levar em conta também que as Montmorilonitas saturadas com água podem permitir a penetração de certos compostos orgânicos líquidos com relativa facilidade.

2.5.5 Esmectitas

As Esmectitas são parte do grupo de argilas capazes de expansão que formam camadas do tipo 2:1 com um déficit de carga entre “0,2e” e “0,6e” por unidade de célula. Normalmente esta carga presente na camada octaédrica é muita baixa para fixar os cátions e prender as camadas. É importante entender que a esmectita consiste de partículas muito pequenas com a superfície específica acima de 800 m²/g, com baixa condutividade hidráulica e mais baixa ainda taxa de vazios. As características anteriores fazem com que a Esmectita seja usada (assim como as bentonitas) como aditivo adicionado a areia para fazer barreiras

argílicas ou em combinação com geotextil para formar barreiras argílicas geocompostos. Muito cuidado deve ser tomado com a compatibilidade do lixiviado a ser retido, pois este poderá induzir quimicamente uma contração causando fissuras.

2.5.6 Vermiculitas

As vermiculitas têm estrutura do tipo da mica e parecem com as montmorilonitas, exceto pelo fato que a absorção de água entre as camadas é geralmente limitada a duas espessuras de moléculas de água. Ocorre a substituição do alumínio por silício nas folhas da sílica, conduzindo a alta carga negativa residual. O cátion trocável dominante na vermiculita é o magnésio. Possuem a mais alta CTC de todas as argilas, com carga entre 120-150 cmol/kg (devido a maior parte da substituição isomórfica nas folhas tetraédricas Al^{3+} por Si^{4+}) e área superficial próxima à da montmorolinita.

2.6 Transporte de Contaminantes no solo

A poluição do solo não é tão visível, entretanto seus efeitos podem ser muitos nocivos, pois o solo é um compartimento ambiental de pouca mobilidade e de baixa taxa de regeneração se comparado ao ar e à água. (BRASIL,1983 apud Mannarino, 2003).

O tempo de permanência dos contaminantes sobre o solo será maior ou menor, dependendo de vários fatores, tais como as características físico-químicas do solo, a sua composição, o valor de pH e o teor de matéria orgânica, entre outros parâmetros, conforme visto anteriormente, além das propriedades físicas e químicas dos compostos e das condições climáticas da região onde está localizado o depósito (Sisino, 2000).

O avanço de um contaminante através do solo é governado pelos mecanismos de transporte e de interação solo-contaminante envolvidos. O grau de contaminação dos solos depende principalmente da sua porosidade, concentrações de espécies químicas e capacidade de troca de íons (Fetter (1993) apud in Ritter,1998).

A percolação de líquidos pelo solo pode levar poluentes além da área de disposição de resíduos, havendo comprometimento do lençol freático e a possível contaminação de locais distantes. O problema da contaminação do lençol freático pode ser mais grave quando se trata de solos arenosos ou sedimentares, onde o processo de infiltração é mais rápido. Quando se dispõem resíduos perigosos sobre o solo também são atingidos os organismos que vivem em

suas camadas mais superficiais, responsáveis pelos sistemas de respiração e de fixação de nutrientes no solo. Além da possibilidade de esterilização do solo, os organismos contaminados podem passar a transportar elementos indesejáveis para outros horizontes.

Entre as formas de contaminação de solo podemos destacar a causada pela infiltração de substâncias líquidas resultantes da lixiviação de massas de resíduos sólidos parcialmente biodegradadas. Daí decorre a necessidade de a disposição de resíduos sólidos ser fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, permitindo o confinamento seguro em termos de controle da poluição ambiental e proteção à saúde pública (ABNT, NBR 8419,1984).

Para evitar a contaminação do subsolo e de aquíferos subjacentes pela migração de contaminantes nos solos de aterros, torna-se necessária a impermeabilização do solo. A norma NBR 13896 (ABNT,1997 b) declara que o local ideal deve apresentar um manto de solo homogêneo de 3,0 m de espessura com um coeficiente de permeabilidade $K = 5 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$, não sendo recomendada a construção de aterros em solos com coeficiente de permeabilidade igual ou superior a $K = 5 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$, mesmo utilizando-se impermeabilizações complementares.

Os solos argilosos, as argilas compactadas e as geomembranas sintéticas estão entre os materiais comumente empregados na impermeabilização de aterros, devendo as camadas impermeabilizantes atender às especificações de permeabilidade e às espessuras mínimas, de modo a representar uma barreira à migração dos poluentes contidos no lixiviado (Almeida, 2000).

O movimento dos contaminantes não depende somente do fluxo do líquido no qual está dissolvido, mas dos processos físicos, químicos e biológicos aos quais as substâncias estão submetidas. No caso do transporte de contaminantes em meios porosos, os principais mecanismos físicos de transporte envolvidos são a advecção e a dispersão hidrodinâmica. A advecção é o deslocamento relativo de uma certa quantidade do material em relação ao observador, sob ação, por exemplo, da gravidade e pressão. O fluxo por advecção é definido pela concentração na fase líquida multiplicada pela velocidade de advecção. A dispersão hidrodinâmica é a soma da dispersão mecânica (D_m) e a difusão molecular (D_e).

A dispersão mecânica (D_m) ($L^2 T^{-1}$) que se caracteriza pelo espalhamento ou espalhamento do material através do meio e é função dos gradientes de velocidade.

A difusão molecular (D_e) é um mecanismo preponderante no caso de solos finos, com baixa permeabilidade e se caracteriza pela difusão de íons, átomos ou moléculas por forças de natureza intermolecular, ou seja, pontes de hidrogênio, forças dipolo-dipolo e Forças Van der Waals, ocorrendo em função do gradiente de concentração das espécies químicas. Independe da existência ou não de um movimento do fluido (Bear, 1972 apud Ritter, 1998).

A equação 3 que representa o modelo advectivo dispersivo para a determinação do transporte de solutos não reativos em solos saturados.

$$\partial C / \partial t = D_h \partial^2 C / \partial x^2 - v_a \partial C / \partial x \quad (3)$$

2.7 Processos de Interação Solo-Contaminante

Durante o transporte de poluentes ocorrem ainda através do solo algumas interações entre os solutos e partículas, originadas em processos físicos, químicos ou biológicos, dependendo das características físico-químicas do contaminante e do solo, além das propriedades da solução para cada situação específica. Essas interações podem retardar o transporte de contaminantes, causando um decréscimo permanente ou transitório na concentração de contaminantes (íons) presentes na solução percolante, durante um determinado tempo ou distância percorrida (Yong, Mohamed & Warkentin, 1992).

Entre os processos atenuantes no transporte de contaminantes, temos sorção, complexação, precipitação, dissolução, quelação, oxi-redução, atividade biológica e outros, que não ocorrem individualmente, podendo ser em conjunto, simultaneamente ou com o predomínio de um deles, sendo fortemente influenciados pelo ambiente químico local, como por exemplo o pH (Yong, Mohamed & Warkentin, 1992).

A sorção é experimentalmente quantificada, utilizando-se ensaios de equilíbrio em lote *Batch Test* realizados em laboratório (EPA, 1992), em que se utiliza uma solução de composição e volume conhecidos, em temperatura e pressão constantes, por um período de tempo suficiente para que o equilíbrio seja atingido.

Por meio destas técnicas, obtém-se valores de massa de soluto (S) correspondente à concentração do soluto na solução de equilíbrio. Tais valores são plotados em gráficos chamados isotermas de sorção. Deve-se observar que, no ensaio de equilíbrio em lote, os valores de sorção são maximizados pela intensa exposição da superfície do solo com a fase líquida proporcionada pela agitação, o que não ocorre em um solo natural, em que parte das

partículas está em contato com outras partículas, diminuindo a superfície disponível para que ocorra a sorção.

Os resultados obtidos experimentalmente nas isothermas são ajustados através de modelos matemáticos Freundlich, Langmuir, não lineares e do modelo linear, de modo a fornecer o coeficiente de partição (afinidade de determinado soluto em relação a um solo específico), possibilitando, assim, o cálculo do fator de retardamento. O modelo mais adequado, para cada solo ou lixiviado, pode ser obtido através da comparação de valores dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos.

Conforme Fetter (1993) apud in Ritter (1998), a equação unidimensional 4 descreve o transporte de substâncias dissolvidas no meio poroso, considerando a advecção, dispersão hidrodinâmica e a sorção:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{n} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} + \lambda C \quad (4)$$

dispersão advecção sorção decaimento

onde:

C = concentração do contaminante no tempo t e na profundidade z

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica

v_a = velocidade de advecção ou de Darcy

ρ = densidade seca

n = porosidade

O termo $\partial S / \partial C$ é a relação entre a quantidade da espécie química (soluto) adsorvida pela partícula sólida (S) e a concentração da mesma espécie química num líquido total em equilíbrio (C), sendo expressa em termos de isothermas de sorção (Ritter, 1998).

2.8 Métodos de Descoramento e Refino

A utilização das argilas para descoramento é descrita por Foletto, Volzone & Porto (2006) como uma etapa importante no refino de óleos vegetais, particularmente óleo de algodão. A clarificação é geralmente um processo de adsorção e estudos com dois tipos de argilas bentoníticas com alto teor de montmorilonita, provenientes da província de Mendonça na Argentina, mostraram bons resultados quando tratadas previamente com ácidos fortes como o clorídrico e o sulfúrico.

Os íons hidrogênio atacam as camadas de alumino-silicatos pela região entre-camadas e uma amostra contendo o argilo-mineral com menor teor esmectita e maior de quartzo e feldspato mostrou-se mais eficiente, sugerindo que o conteúdo da argila é um requisito importante para a ativação ácida e também mostrando que clarificação relaciona-se com a destruição das folhas octaédricas resultantes do tratamento ácido (Foletto, Volzone & Porto 2006).

Rossi et al (2003) apresentam os resultados de estudos de clareamento físico-químicos de óleos. Os adsorventes utilizados removem pigmentos e outras impurezas, tais como sabões, traços de metais, fosfolipídios, outros produtos de oxidação e poliaromáticos. A remoção destas impurezas é importante para as características sensoriais de óleos e também pela estabilidade oxidativa.

Ainda de acordo com Rossi et al (2003), os adsorventes ativados, alumino-silicatos hidratados, conhecidos como argilas branqueadoras, previamente purificados e ativados por tratamento com ácido, resultam na de-laminação da estrutura, aumentando, assim, a área superficial da argila e a capacidade de adsorção. Especificamente as argilas neutras são excelentes branqueadoras e adsorventes para metais. Além de argilas, outros adsorventes podem ser usados, tais como carvão ativado, sílica sintética e hidrogel.

A capacidade de branqueamento de um adsorvente e a forma característica de adsorção pode ser descrita respectivamente por K e n, parâmetros definidos pela Isortema de Freundlich na equação 5:

$$\frac{X}{M} = Kc^n \quad (12)$$

Na qual:

X = quantidade de substância adsorvida;

M = quantidade de adsorvente;

c = quantidade da substância residual dissolvida e

K e n = constantes não relacionadas às quantidades de adsorventes e solutos.

Esta equação é válida para qualquer medida de cor, desde que as unidades de medida sejam aditivas e proporcionais a real concentração das substâncias no óleo.

O estudo apresentado por Rossi et al (2003) investiga o desempenho da sorção de três argilas usadas em combinação com sílica sintética para refino de óleo de palmeira cru

proveniente da Indonésia, com diferentes concentrações de argila natural e ativada, em uma planta piloto visando à remoção de caroteno, fósforo, íons metálicos, acidez e produtos de oxidação. As experiências foram realizadas em tanque de clarificação de uma planta piloto. Os dados levantados demonstraram que as argilas ativadas são mais eficientes que a argila natural na remoção dos pigmentos de caroteno e fósforo, entretanto não foi encontrada relação similar para adsorção de cobre, chumbo e ferro. A eficiência global do processo deve ser considerada no controle da qualidade do óleo. Observa-se também, que considerando os custos, o uso de argilas mais baratas e em menores concentrações pode ser feito sem redução da qualidade do óleo final. A combinação de argila com sílica sintética possui ação sinérgica melhorando, portanto, a ação dos diversos tipos de argilas.

Na revisão sobre argilas quimicamente modificadas, realizada por Coelho & Santos (2007), a caulinita eletricamente neutra possui uma distância entre dois planos de oxigênio entre camadas sucessivas de 7,16 Å ou 0,716 nm. A espessura entre camadas 1:1 é de 4,37 Å, então o espaço entre as camadas tem 2,79 Å, valor que permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas. Moléculas orgânicas, inorgânicas eletricamente neutras podem ser introduzidas ou intercaladas.

A caulinita é a única entre os argilo- minerais lamelares que possui camadas assimétricas eletricamente neutras, tendo anions OH^- de um lado e O^{2-} de outro, permitindo portanto a intercalação de compostos orgânicos ou inorgânicos polares, como hidrazina, uréia entre outros. As caulinitas podem ser modificadas para serem capazes de receber compostos orgânicos maiores ou polares pelo “método de deslocamento” capaz de expandir o espaçamento basal da caulinita (Coelho & Santos, 2007).

Ainda segundo Coelho & Santos (2007) as montmorilonitas podem ser ativadas através de tratamento com ácidos inorgânicos que geram alterações morfológicas tais como: desorientação e separação dos extremos e das arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais; manutenção do centro do cristal e a distância interplanar sem alteração; substituição dos cátions trocáveis originais por Al^{3+} e H^+ . Os diâmetros dos poros são aumentados e seus volumes ficam mais acessíveis a líquidos e gases. Uma vez ativadas por ácido as Montmorilonitas na quase totalidade, são usadas no refino (branqueamento ou descolorimento) de óleos e gorduras comestíveis, além de ceras industriais, sabões e sabonetes, componentes orgânicos de vernizes e tintas. Conforme a argila e o material a ser descolorado, o teor ponderal de argila fica na faixa de 0,25 a 5,0 % e as temperaturas utilizadas variam de 80 a 300 °C sob vácuo.

Finalmente Coelho & Santos (2007) esclarece que a área específica dos cristais quanto seu poder descorante (*bleaching performance*) aumentam até atingirem um máximo e depois diminui com o tempo de ataque ácido. Uma boa argila, esmectita ativada por ácido, para ser usada como agente descorante deve ter uma área específica na faixa de 120 - 140 m²/g, pH entre 6,0 e 7,5, porosidade entre 60 e 70%.

Em Mumin et al (2007) são apresentados resultados de estudo da capacidade de adsorção de solo argiloso (24 % Fe₂O₃, 5,75 % Al₂O₃ e 58% SiO₂) coletado em Bangladesh na remoção do corante Vermelho do Congo de soluções aquosas. O solo foi lavado, secado, queimado e foi usado como adsorvente. O adsorvato é uma solução aquosa do corante Vermelho do Congo (Merck). O pH é ajustado com soluções de HCl ou NaOH. As concentrações de corante foram determinadas em espectrofotômetro na adsorvância de 498 nm para solução neutra. Os ensaios de sorção (*Batch Test*) foram realizados em 7 horas. As soluções seguiram para a centrifugação, separação e análise. Os dados de equilíbrio tratados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich encontram-se nas Figuras 5 e 6.

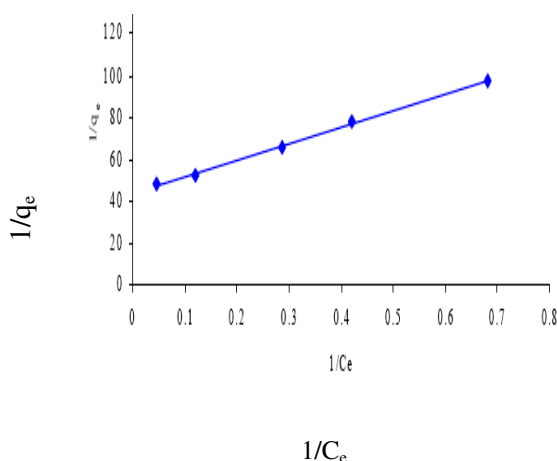


Figura 5 - Isoterma de Langmuir.

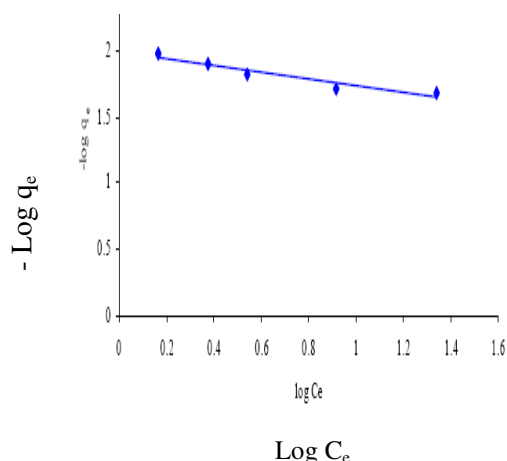


Figura 6 - Isoterma de Freundlich.

Ainda em Mumin et al (2007) o efeito do tempo de contato e da concentração inicial do corante Vermelho do Congo é estudado em ensaios onde a concentração de corante varia de 40-80 mg/L e com o pH = 3. Verifica-se que o equilíbrio é alcançado em 200, 300, 350 e 420 minutos para concentrações de corante de 40, 50, 60 e 80 mL respectivamente. As curvas da cinética de adsorção do corante vermelho do Congo apresentam-se na Figura 7.

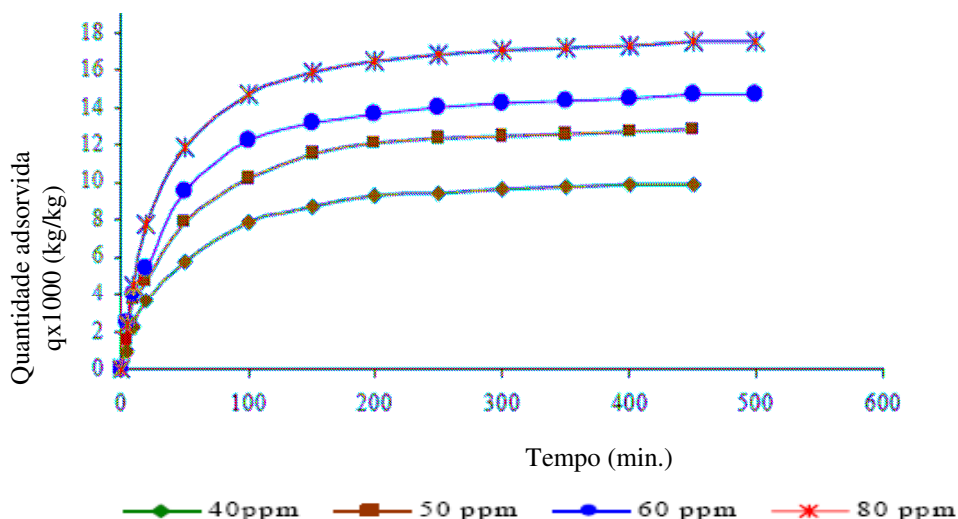


Figura 7 - Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo.

A capacidade de sorção da argila do corante vermelho do Congo, é de $22,83 \times 10^{-3}$ kg/kg de adsorvente. Os estudos da cinética de adsorção indicam que remoção do corante ocorre mais rapidamente no início do contato e gradualmente decresce com a aproximação do tempo de equilíbrio. O decréscimo da taxa de remoção próximo ao final sugere a formação de uma monocamada de cobertura com as moléculas de corante na superfície externa do adsorvato e nos poros na superfície interna das partículas devido à contínua agitação durante o ensaio. Os resultados obtidos chegam a 40% de remoção de cor, indicando que argila queimada remove razoavelmente a cor o que demonstra o potencial da argila queimada para remoção do corante vermelho do Congo de soluções aquosas. Numa comparação com carvão ativo se verifica cerca de 100% de remoção de cor para este, porém com custos mais altos, dificuldade de disposição final e impossibilidade de dessorção para o caso de uso em larga escala são apontadas como desvantagem.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA DOS ENSAIOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados nos experimentos de sorção e difusão. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Sanitária (LES) da UERJ e alguns procedimentos em relação à compactação e saturação do solo no foram realizados Laboratório de Mecânica dos Solos (LMS) também da UERJ.

Apresentam-se, também, os procedimentos das análises químicas para estudo do descoramento de lixiviado efetuadas no LES da UERJ e na Tecma-Tecnologia em Meio Ambiente.

3.1 – Ensaios de Equilíbrio em Lote (*Batch Test*)

Este ensaio fornece uma estimativa da sorção de uma substância química “soluto” (íon), presente em uma solução, por um solo até atingir o equilíbrio. O uso desta técnica permite a obtenção de curvas isotermas de sorção que indicam a variação de concentração de um soluto de uma solução em contato com o solo.

A massa de adsorvente e a solução contendo os solutos investigados permanecem em contato, com agitação constante, durante um período de tempo pré-definido, no qual uma situação de equilíbrio entre adsorção e dessorção é alcançada a temperatura constante, daí surgindo o termo isoterma.

No que diz respeito aos estudos de determinação de valores de DQO e cor, poderia ter sido escolhido o *Jar Test*, entretanto os ensaios de equilíbrio em lote mostraram-se mais completos, uma vez que propiciaram um intenso contato físico solo:contaminante e, a partir destes, isotermas de adsorção foram construídas.

Visando conhecer de forma mais completa o processo de sorção de contaminantes e de descoramento de lixiviados, foram usadas duas técnicas de *Batch Test*: CSI e ECI.

As duas técnicas usadas para obtenção das isotermas de adsorção são:

- *Environmentally Conservative Isotherm* (ECI) - principia-se com uma solução matriz ou efluente, em que volumes iguais dessa solução inicial, portanto de concentrações idênticas de solutos, são colocados em contato com diferentes quantidades de massa de adsorvente num recipiente sob agitação por um tempo definido. Em seguida a mistura é filtrada e procede-se à determinação da concentração dos solutos nas diversas soluções filtradas; e

- *Constant Soil: Solution Ratio Isotherm* (CSI) – a partir de uma solução matriz ou efluente que contenha o(s) soluto(s) investigado(s), preparam-se várias diluições da mesma, obtendo-se, assim, uma variedade de soluções com concentrações de solutos diferentes. Volumes iguais dessas soluções são colocados em recipientes com a massa de adsorvente (solo) fixa sob agitação durante um período de tempo estabelecido, e logo após essas misturas são filtradas procedendo à análise dos solutos nas soluções filtradas (Ritter, 2000)

Na isoterma CSI, iniciou-se o ensaio com a concentração de soluto variando nas soluções (a quantidade de adsorvente foi constante em cada recipiente), enquanto na isoterma pelo Método ECI, o ensaio começou com a concentração inicial de soluto constante nas soluções (variando a massa de adsorvente em cada recipiente).

Ao determinar as espécies (solutos) que foram investigadas, levou-se em consideração a sua estabilidade e foram necessárias precauções para evitar a ocorrência de processos que reduzem a velocidade a taxas insignificantes durante os procedimentos do ensaio. Para tanto, utilizou-se um branco, ou seja, a solução original submetida ao procedimento de ensaio sem que esta entre em contato com o adsorvente. O percentual da diferença da concentração entre a solução original e o branco foi calculado conforme a equação 5.

$$\% D = \frac{(C_o - C_b) * 100}{C_o} \quad (5)$$

onde:

% D = percentual de diferença

C_o = concentração inicial do soluto na solução (mg/L)

C_b = concentração do soluto no branco do teste (mg/L)

Essa diferença foi determinada para cada soluto investigado e para todos os ensaios em branco. Os recipientes usados no ensaio eram inertes tanto com relação ao adsorvente quanto à solução. Frascos de polietileno em geral são compatíveis e foram usados com os adsorventes e soluções.

Os experimentos foram realizados em um laboratório climatizado, onde a flutuação de temperatura não foi superior a 6 °C. Em todos os casos a temperatura em que se realizou o ensaio foi registrada e, para que os resultados apresentados fossem consistentes, a razão solo:solução e o tempo de equilíbrio foram determinados.

3.1.1 – Razão Solo:Solução (RSS)

A razão solo:solução (RSS) foi definida como a massa equivalente de solo seco em gramas (adsorvente) por volume em mililitros da solução contendo o soluto investigado (adsorbato) dos ensaios. A razão solo:solução recomendada é a que proporciona um percentual de adsorção entre 10% e 30% da concentração de soluto mais alta. Calculou-se o percentual adsorvido (%A) usando a concentração de soluto na solução inicial e a concentração do soluto após contato com o adsorvente, conforme equação 6:

$$\% A = \frac{(C_o - C) * 100}{C_o} \quad (6)$$

onde:

% A = percentual adsorvido

C_o = concentração inicial do soluto (mg/L)

C = concentração do soluto após agitação com o adsorvente e filtração (mg/L)

A determinação da RSS foi conduzida usando-se o procedimento para construção de isotermas com razão solo:solução constante (CSI), ou seja, variando-se a concentração da solução (adsorbato) e mantendo a massa de adsorvente (solo) constante para um tempo de equilíbrio de 24 horas, devendo-se observar que a massa de adsorvente refere-se à massa de solo seco.

Nos testes realizados pelo método ECI estes procedimentos também foram observados, exceto a utilização de brancos.

3.1.2 – Determinação do Tempo de Equilíbrio

O tempo de equilíbrio é definido como o intervalo de tempo mínimo a que as amostras são agitadas durante o ensaio para estabelecer uma variação na concentração de soluto na solução inferior a 5% .

O tempo de equilíbrio foi determinado usando-se quatro intervalos de tempo de agitação; 1, 24, 48 e 72 horas. Estes intervalos de tempo representaram o tempo de agitação em que a interação entre a superfície sólida do adsorvente e a fase líquida foi intensificada, possibilitando uma maior interação entre as fases sólida e líquida. O procedimento de ensaio foi similar ao ensaio de adsorção, diferenciando-se apenas o intervalo de tempo de agitação a que o adsorvente e a solução são submetidos.

A variação na concentração dos solutos na solução pode ser determinada pela equação 7.

$$\% \Delta C = \frac{(C_1 - C_2) * 100}{C_1} \quad (7)$$

onde:

$\% \Delta C$ = variação da concentração em porcentagem

C_1 = concentração de soluto no tempo t_1 ;

C_2 = concentração de soluto no tempo t_2 (1, 24, 48 e 72 horas).

Baseado nas análises realizadas para cada um dos parâmetros estudados (NH_4^+ , K^+ , Na^+ e Ca^{+2}) para cada intervalo de tempo de agitação (1, 24, 48 e 72 horas), foi efetuado o cálculo da variação da concentração de modo a se obter um intervalo de tempo ideal em que a variação de concentração do soluto tenha permanecido constante ou com uma variação menor que 5%.

Uma vez obtido o tempo de equilíbrio (tempo onde as velocidades de transferência de soluto: adsorvente sejam iguais) para cada espécie de soluto investigada, foi escolhido o maior intervalo encontrado entre os solutos investigados.

3.1.3 – Determinação da Quantidade de Solute Sorvido por Massa de Adsorvente.

A massa de soluto adsorvida da solução por unidade de massa de adsorvente foi determinada pela expressão 8:

$$S = \frac{(C_o - C_e) * (V)}{M} \quad (8)$$

onde:

S = quantidade de soluto adsorvida por quantidade de massa de adsorvente;

M = massa de adsorvente em gramas na mistura (massa equivalente de solo seco);

C_o = concentração inicial do soluto na solução;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na solução; e

V = volume de solução em contato com o adsorvente.

As isotermas são obtidas plotando-se S x C_e . Três modelos de isotermas podem servir de ferramenta: linear e não lineares do tipo Freundlich e Langmuir. A comparação entre os

coeficientes de correlação (maior R^2) dos gráficos indica a que melhor se ajusta ao comportamento apresentado pelo soluto “contaminante”.

No modelo linear, o coeficiente angular da reta corresponde ao coeficiente de distribuição (K_d). A capacidade de adsorção do solo é finita e o coeficiente de distribuição representa a sorção exercida pelo adsorvente de quantidades uniformemente crescentes.

Para os casos em que o modelo linear se mostre inadequado, os dados obtidos podem ser ajustados pelas equações linearizadas do tipo Freundlich ou Langmuir.

A equação 9 é a expressão linear da equação de Freundlich.

$$\text{Log } S = K_f + 1/n \log C_e \quad (9)$$

onde:

S = quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente;

K_f = constante

$1/n$ = constante

C_e = concentração de equilíbrio do soluto de Lang

A equação 10 é a expressão linear da equação de Langmuir.

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{(K_L M)} + \frac{C_e}{M} \quad (10)$$

onde:

S = quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente

K_L = constante

M = constante

C_e = concentração de equilíbrio do soluto

Algumas informações foram registradas de modo a garantir a repetibilidade do ensaio, caso seja necessário:

- temperatura na qual os testes foram efetuados;
- condutividade e pH de todas as soluções de soluto antes da filtração;

- concentração das soluções-estoque (soluções diluídas), do branco e qualquer fator de correção usado;
- razão de solo:solução correspondente;
- quantidade de soluto nas soluções inicial e final;
- percentual de soluto adsorvido e quantidade de massa de adsorvente;
- variação da quantidade de soluto no tempo de equilíbrio;
- equação da melhor reta de ajuste e valor do coeficiente de correlação (R^2);
- determinação completa do adsorvente.

3.1.4 – Procedimento do Ensaio

3.1.4.1 Sorção pelo Método – CSI

A amostra de solo (adsorvente) foi destorroada e espalhada em uma superfície como apresentado na Figura 8 e modo a formar uma camada de aproximadamente 2 cm secando ao ar a temperatura ambiente.



Figura 8 – Destorroamento do solo.

Com o resultado da umidade foi efetuado o cálculo da correção da massa de solo usada no ensaio, isto é, determinação da massa de solo úmido equivalente à massa de solo seco que foi utilizada no ensaio, uma vez que, a razão solo:solução é expressa em massa seca de adsorvente.

A partir do lixiviado e de água destilada e deionizada (ADD) foram preparadas soluções diluídas de 15, 35, 50 e 75% de lixiviado (Figura 9 a,b e c), além de se usar a solução original de percolado (100%) e água destilada e deionizada como solução isenta de contaminantes (0%, de lixivado).

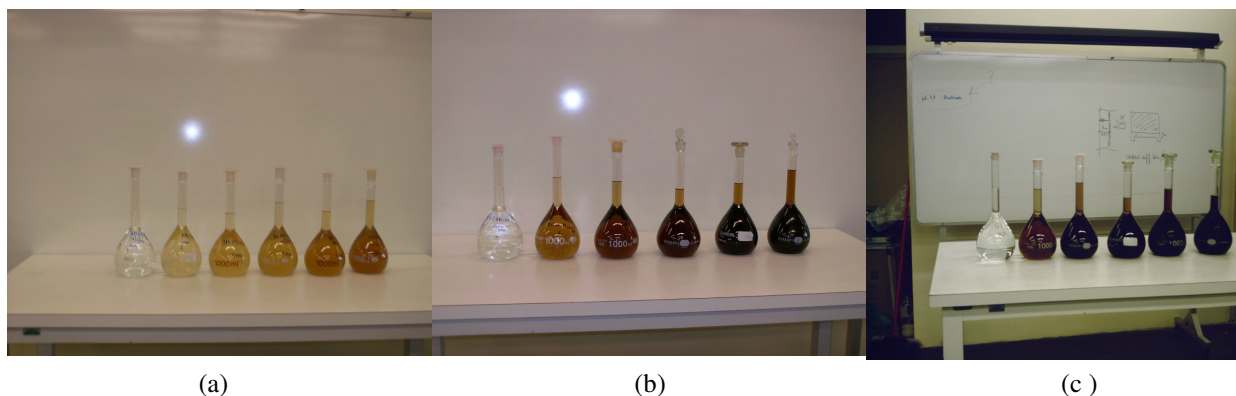


Figura 9 - Soluções de Lixiviados: (a) de Rio das Ostras, (b) de Morro do Céu e (c) de Grande Porte.

A partir da determinação da massa de solo úmido, pesou-se o solo dentro do frasco de polietileno (Figura 10 a). Em seguida as soluções de lixiviado foram adicionadas nas concentrações de 0%, 15%, 35%, 50%, 75% e 100%, na razão solo:solução determinada, e simultaneamente foram preparados os brancos referentes a cada solução, ou seja, frascos contendo somente a solução de lixiviado em volume igual ao da amostra, Figura 10 (b).

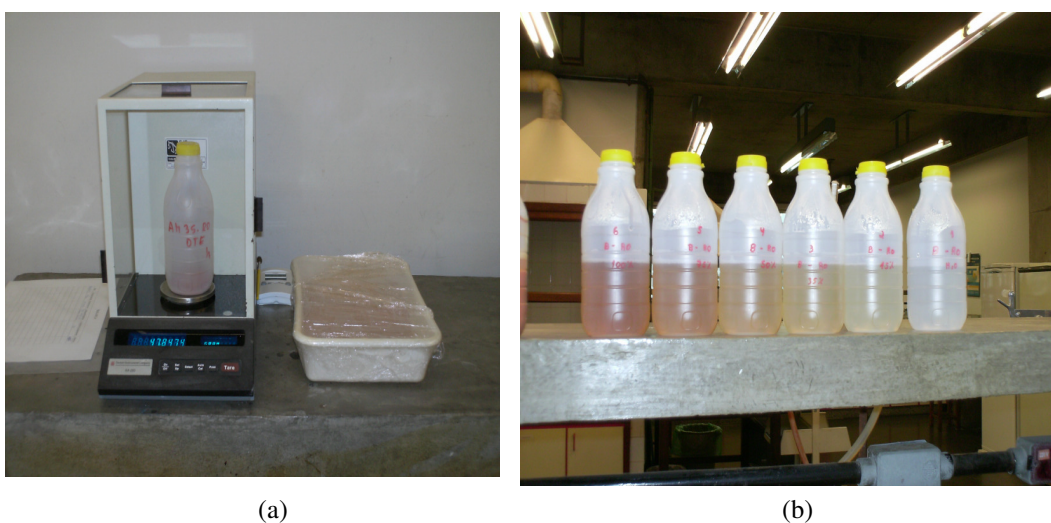


Figura 10 - (a) Pesagem de solo no frasco e (b) frascos do ensaio em branco de Rio das Ostras.

Os frascos foram colocados na mesa agitadora “*shaker*” e as amostras permaneceram sob agitação (Figura 11 a e b) pelo tempo determinado como ideal para que o equilíbrio fosse alcançado.



Figura 11 – Frascos contendo os ensaios no *shaker*

Ao final da agitação, registrou-se a temperatura ambiente e determinou-se o pH e a condutividade das 6 (seis) soluções antes de serem filtradas (Figura 13).



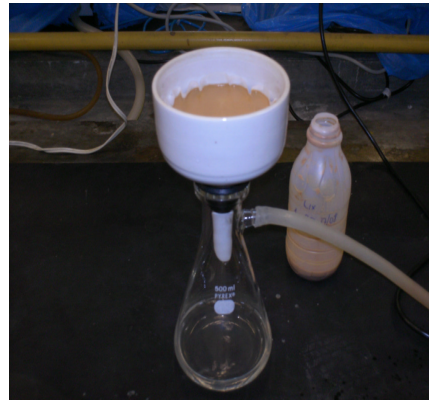
Figura 12 - Soluções sorvidas antes da filtragem

As misturas foram filtradas a vácuo, utilizando-se os seguintes equipamentos: frasco Kitazato - 250mL ou 500 mL; filtro Büchner; borracha de vedação; papel de filtro qualitativo diâmetro 12,5 cm, 80g/cm²; bomba a vácuo de 1 HP (Figuras 13 a e b, 14 a e b).

O solo que permaneceu no papel de filtro foi descartado, enquanto o filtrado foi encaminhado para a análise dos contaminantes em estudo (Figura 15).



(a) Bomba de Vácuo
Figura 13 - Conjunto de Filtração



(b) Kitazato e Filtro Büchner



(a)



(b)

Figura 14 - Conjunto de filtração à vácuo (a) e Coleta de Lixiviado (b)

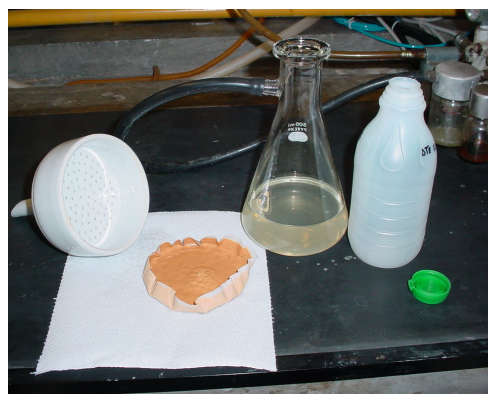


Figura 15 - Solo retido no papel e lixiviado no Kitazato

O mesmo procedimento foi adotado para cada uma das diferentes soluções, obtendo-se, assim, seis amostras com os seus respectivos brancos. Todas foram analisadas no estado inicial e final, para cada concentração com seus respectivos brancos, de acordo com as Figuras 16 a, b e c.

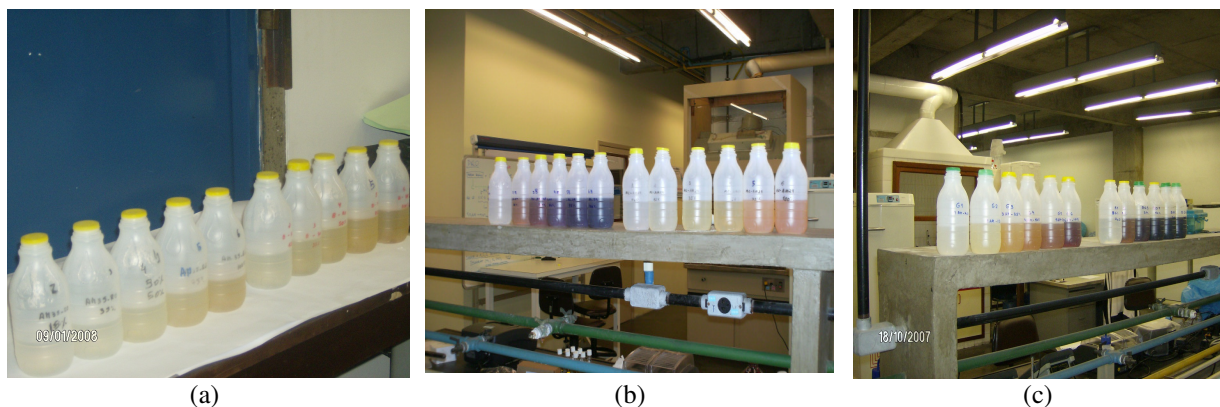


Figura 16 -Lixiviados antes e depois da sorção: (a) Rio das Ostras ; (b) Morro do Céu e (c) Grande porte.

Condições do ensaio de Equilíbrio em Lote (*Batch Test*):

- líquido utilizado: 3 lixiviados diferentes;
- solo proveniente do Aterro Sanitário de Rio das Ostras;
- soluções: soluções diluídas de lixiviado de 0, 15, 35, 50, 75 e 100% de lixiviado;
- razão solo:solução 1:10 - (25 g de solo seco : 250 mL de solução);
- tempo de equilíbrio de 48 horas;
- frasco de ensaio: polietileno de 500 mL de capacidade;
- temperatura ambiente em que os ensaios foram realizados: variou de 23,8 a 27,5 °C
- misturas (solo:solução) submetidas a agitação de 220 rpm em um “*shaker*”.

As determinações quantitativas efetuadas nos filtrados foram nitrogênio amoniacal (N-NH_3), sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{+2}), pH, condutividade, cor (Pt-Co) e DQO.

3.1.4.2 Sorção pelo Método ECI

O estudo de descolorimento de lixiviado contemplou também ensaios utilizando o *Environmentally Conservative Isotherm (ECI)*, com o objetivo de analisar o comportamento

de redução de cor e de valores de DQO com o lixiviado bruto do Aterro de Grande Porte. O ensaio iniciou-se com uma solução matriz colocada em contato com diferentes quantidades de massa de adsorvente, com relação solo:solução variando de 1:20 até 1:1000. Todo o procedimento descrito anteriormente para preparação da amostra de solo foi repetido, determinando-se a umidade e procedendo-se ao cálculo da correção da massa de solo a ser usada no ensaio também.

Os resultados obtidos nos ensaios de redução de cor e de valores de DQO foram indicativos para a escolha do lixiviado mais crítico com relação a estes parâmetros e também foi importante estudar as concentrações de solo pelo Método ECI.

Condições do ensaio de Equilíbrio em Lote (*Batch Test*):

- líquido utilizado: lixiviado do Aterro de Grande Porte (100%);
- solo proveniente do Aterro de Rio das Ostras;
- razão solo:solução, 1:1000; 1:500; 1:200; 1:60; 1:40, 1:27 e 1:20 - (0,2; 0,4; 1,0; 3,5; 5,0; 7,5 e 10 g de solo seco: 200 mL de lixiviado);
- tempo de equilíbrio de 20 - 22 horas;
- frasco de ensaio: frasco de polietileno de 500 mL de capacidade;
- temperatura ambiente a que o ensaio foi realizado: variou de 25,8 a 27,0 °C;
- misturas (solo:solução) submetidas a agitação de 180 rpm em um *shaker*.

Todos os procedimentos até aqui mencionados, foram utilizados na Sorção pelo Método CSI, tais como pesagem do solo dentro dos frascos de polietileno, introdução do lixiviado (Figura 17 a, b, e c) e agitação na mesa (Figura 18 a e b).

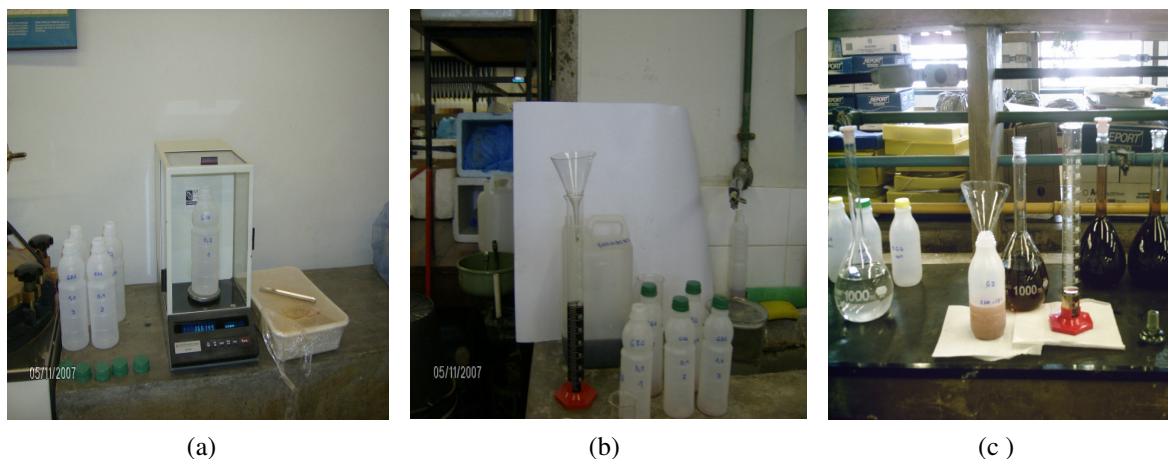


Figura 17 – (a) Pesagem de solo; (b) preparação do lixiviado do Aterro de Grande Porte nos frascos para sorção pelo Método ECI (c) lixiviado no frasco e no balão volumétrico.



Figura 18 – (a) Frascos na mesa agitadora e (b) Amostras do Lixiviado do AGP na mesa agitadora.

O processo de filtração a vácuo, precedido de determinação de pH e condutividade, manteve as mesmas características dos anteriores, exceto por uma diferença: não foi possível a formação de uma camada de solo no papel de filtro, uma vez que as quantidades de solo utilizadas foram muito pequenas. A filtração foi relativamente rápida e a cor das soluções variou consideravelmente, conforme pode ser constatado nas Figuras 19 a e b, em que se

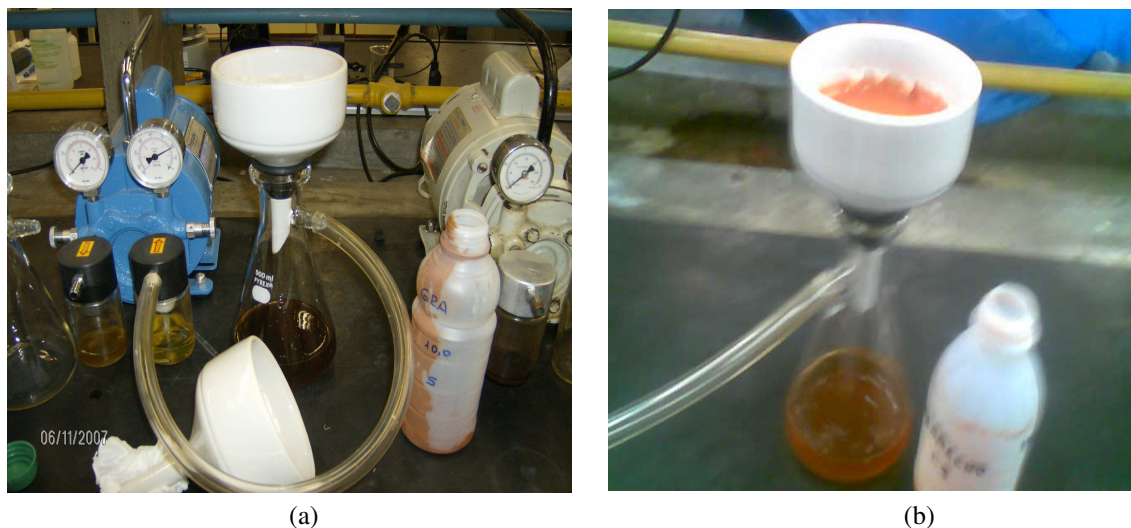


Figura 19 – (a) Equipamento de filtragem á vácuo e (b) vista do solo no papel de filtro. verifica que as amostras com relação solo lixiviado menores apresentaram cor mais escura.

Após a filtração das amostras foram determinados os valores de DQO. A Figura 20 permite a visualização da redução de cor obtida.

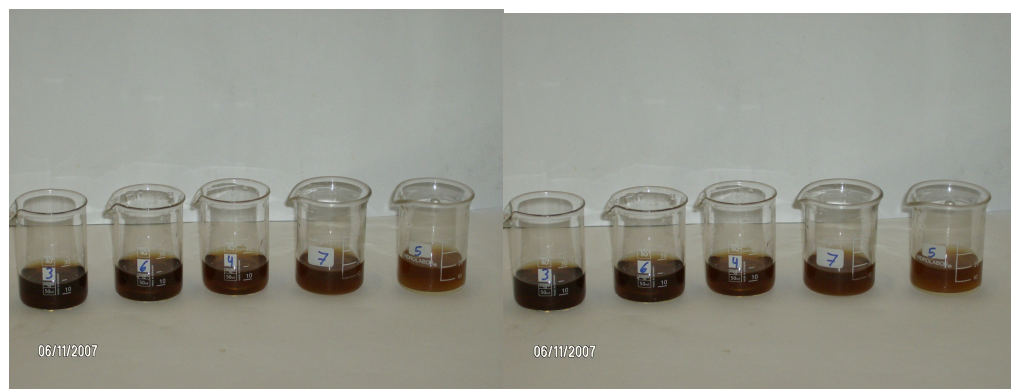


Figura 20 - Comparação visual da redução da cor (vista panorâmica das cinco amostras mais concentradas).

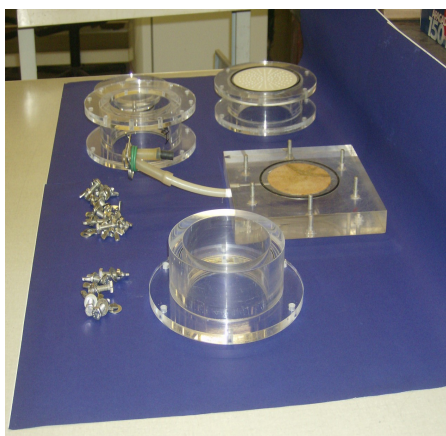
3.2 – Ensaio de Difusão

O ensaio de difusão simula a migração de soluções por meios porosos, avaliando o comportamento das espécies químicas durante o processo e determinando os parâmetros físico-químicos. É realizado numa célula de difusão com reservatório para lixiviado. Será descrita a montagem do ensaio e o procedimento de lixiviação das amostras de solo no final, para determinar a concentração dos íons.

3. 2.1- Descrição da Célula de Difusão e Montagem do Ensaio

A célula de difusão consiste de um molde de acrílico de corpo cilíndrico sobre uma base quadrada sendo composta de cinco partes:

- a) base (Figura 21 a);
- b) reservatório de solo (Figura 21 b);
- c) reservatório de percolado (Figura 21 c);
- d) reservatório de água (Figura 21 d);
- e) tampa (Figura 21 d).



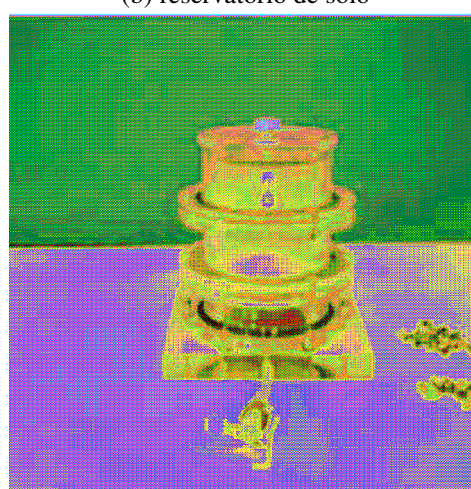
(a) base



(b) reservatório de solo



(c) reservatório de percolado



(d) reservatório de água

Figura 21– Célula de difusão

A base é um quadrado contendo ao centro um rebaixamento cilíndrico, onde existe uma placa de pedra porosa. A base possui ainda um canal que possibilita a entrada de água durante o processo de saturação, que se encaixa diretamente ao reservatório de água durante a saturação. Logo em seguida à saturação, o reservatório de água é retirado.

O reservatório de solo consiste também de um corpo cilíndrico. O solo, após a homogeneização na umidade ótima foi compactado diretamente na célula. Com 26 golpes de um soquete com 2,5 kg caindo de uma altura de 30,5 cm de acordo com a NBR 7182/1986 (Figura 22 a até h).



(a) preparo do solo na umidade ótima.



(b) pesagem



(c) pesagem reservatório de solo



(d) preparação do solo no reservatório.



(e) compactação do solo



(f) compactação do solo no reservatório



(g) reservatório com a última camada de solo



(h) reservatório de solo pronto

Figura 22 - Preparo do solo na umidade ótima, pesagem, preenchimento e compactação da célula de difusão.

O reservatório de água consiste de um corpo cilíndrico de acrílico e um pequeno disco de PVC perfurado que serve para dar sustentação ao reservatório de solo durante a saturação. Este só foi utilizado durante a saturação do solo, sendo em seguida retirado e prosseguindo ensaio sem ele.

A saturação da amostra foi realizada no equipamento triaxial TRITECH 100, Compression Test Machine Wykeham Farrance Eng. Ltd. (Figura 23 a), num intervalo de tempo de 1h e 30 min, com pressão de 30 kPa aplicada à água de saturação. Durante a saturação, a água sob pressão entrou pela base, passando em seguida pela placa porosa, que tem a função, assim como o disco de PVC, de homogeneizar o fluxo durante a saturação,

evitando criação de caminhos preferenciais e dificultando ou inviabilizando a saturação da amostra. Foi colocado um extensômetro para monitoramento.

Uma massa equivalente a 22,00 kg foi colocada acima do corpo de prova de solo, com o objetivo de evitar a expansão da amostra, o que inutilizaria o ensaio (Figura 23 b). A função do equipamento triaxial é diminuir o intervalo de tempo de saturação da amostra de solo, garantindo uma saturação acima de 90 a 95%.

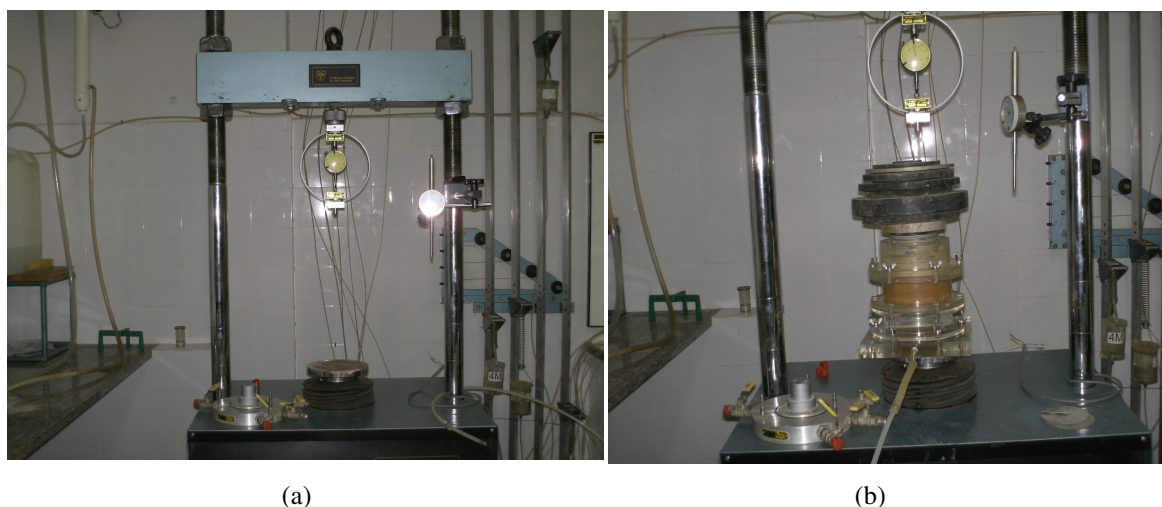


Figura 23 (a) Equipamento triaxial, TRITECH 100, sem a célula e (b) com a célula .

Ao final da saturação, o reservatório de solo foi conectado diretamente à base e a outras partes da célula. A compactação foi finalizada com o nivelamento do solo no topo da superfície do reservatório (6,0cm). Quando a célula foi montada, o reservatório de água foi conectado ao reservatório de solo de modo que não se formassem bolhas de ar na interface líquido/solo comprometendo a saturação do solo. Depois de saturar o solo, parte da célula é desmontada. O reservatório de água foi retirado e o reservatório de solo foi acoplado diretamente na base da célula (Figura 24 a).

O reservatório de percolado (Figura 24 b) foi preenchido com o lixiviado após a saturação, permanecendo o lixiviado em contato com o solo saturado até o término do ensaio. A célula foi fechada e deixou-se em repouso para que ocorresse a difusão dos solutos (Figura 24 c) no solo por um intervalo de tempo de 72 horas. Uma amostra do lixiviado usado no

ensaio foi guardada para análise também ao fim do período de difusão. O lixiviado sobrenadante foi recolhido para posterior análise (Figura 25).

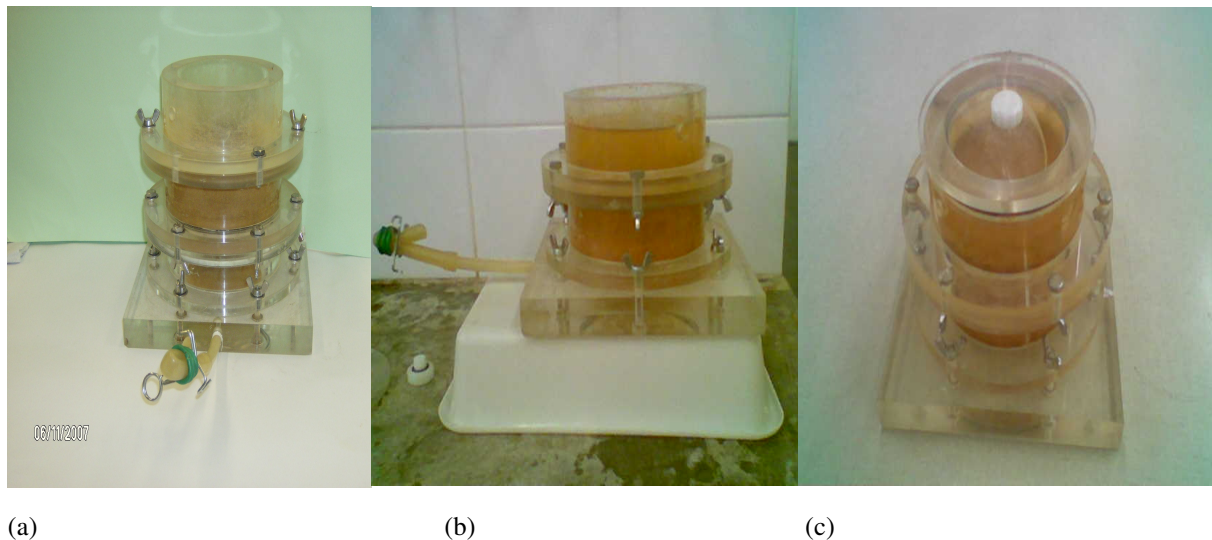


Figura 24 – Célula de difusão com reservatório de percolado (a), Célula de Difusão com lixiviado (b) Célula durante a difusão (c)

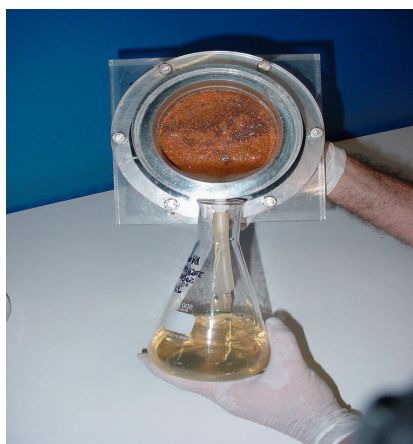


Figura 25 - Retirada do lixiviado da célula.

As Figuras 26 a e b apresentam o solo sendo retirado da célula em 6 (seis) camadas de 1,0 cm de espessura cada uma com a ajuda de um disco metálico e uma espátula.

Uma amostra do solo referente a cada camada foi retirada para determinação da umidade, sendo o restante embalado com filme plástico de PVC de modo a preservar as características e colocado em uma “câmara úmida”, ou seja, um dessecador donde foi retirada

a sílica e colocado um recipiente com água de forma a manter a umidade constante. Uma amostra de 20 g após correção da massa, de acordo com a umidade de cada uma das camadas, foi preparada para a lixiviação.

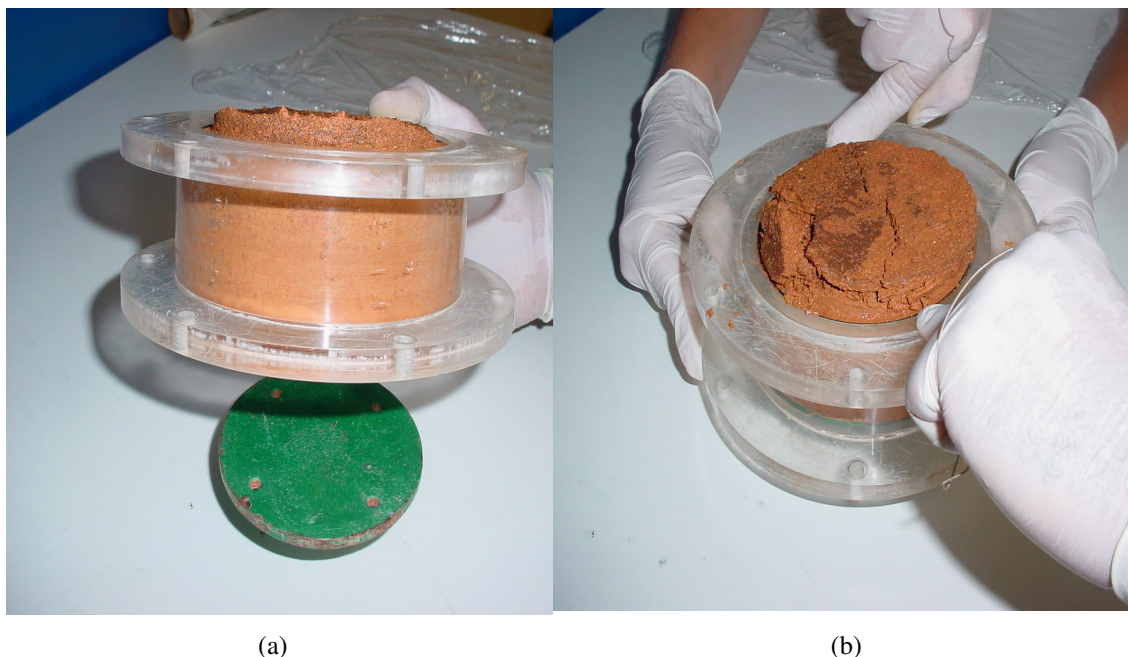


Figura 26 - Desmontagem de célula de difusão e separação das 6 camadas de 1 cm.

3.2.2. – Lixiviação das Amostras do Solo (após ensaio de difusão)

A lixiviação consistiu de um processo de “lavagem” do solo com água destilada e deionizada. A razão solo:solução utilizada foi de 1:10. Este procedimento visou à determinação da concentração das espécies investigadas na solução de lavagem. A lixiviação consistiu da pesagem de 20 g de solo seco (corrigido com a umidade de cada uma das “camadas” oriunda do processo de difusão) e a adição de 200 mL de água destilada e deionizada. O ensaio em branco, ensaio de referência ou *background*, teve mesmo procedimento (uma amostra de solo que não tenha entrado em contato com o lixiviado).

Os frascos foram fixados em uma mesa agitadora *shaker*, submetendo as amostras a agitação durante pelo menos 24 horas.

Logo após a suspensão da agitação das amostras, foram determinados pH e condutividade e em seguida as amostras foram filtradas a vácuo, utilizando o mesmo procedimento dos ensaios de sorção. O filtrado (solução resultante da lavagem do solo) foi encaminhado para as análises respectivas, determinando-se a concentração dos contaminantes investigados foi determinada, enquanto a fase retida no papel de filtro foi descartada.

As análises efetuadas no filtrado foram nitrogênio amoniacal (N-NH₃), sódio (Na⁺), potássio (K⁺) cálcio (Ca⁺²), cor (mgPt), DQO, pH e condutividade. O processo de lixiviação implicou somente na diluição das amostras, de acordo com Leite (2001), foi utilizada a fórmula 11 para calcular as quantidades de contaminantes corrigidas.

$$C_{CL} = \frac{C_{exp} (V_{H_2O} + V_{H_2O_s}) \rho_{H_2O}}{M_{su} \times U_s} \quad (11)$$

onde:

C_{CL} = concentração corrigida de lixiviado (mg/L);

C_{exp} = Concentração determinada experimentalmente (mg/L);

V_{H_2O} = Volume de água adicionado (mL);

$V_{H_2O_s}$ = Volume de água no solo (mL);

M_{su} = massa de solo úmido (g);

U_s = umidade do solo;

ρ_{H_2O} = densidade (g/cm³)

3.3 Análises Químicas

As análises químicas foram realizadas pelos métodos descritos na Tabela 7 apresentada a seguir.

Tabela 7 – Métodos de análise utilizados

Parâmetros	Método de ensaio
pH	SM 4500 H ⁺ (B)
Cor (mg Pt/L)	SM 2120 (B)
Condutividade (mS/cm)	SM 2510 (B)
Cloreto (mg Cl ⁻ /L)	SM 4500-Cl (B)
DQO (mg O ₂ /L)	SM 5220 D (B)
Ca ⁺² (mg/L)	SM 3500- Ca (B)
Na ⁺ (mg/L)	SM 3500-Na (B)
K ⁺ (mg/L)	SM 3500 - K (B)
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	SM 4500 NH ₃ (D)

3.31 Método de Determinação do Nitrogênio Amoniacal

O procedimento inicia-se com teste do eletrodo segundo as instruções do fabricante. O aparelho utilizado foi Orion 290 A⁺, com o eletrodo seletivo de amônia; o eletrodo Orion Ammonia Electrode Orion 95-12, a solução padrão de amônia Orion 951007 e a solução de ajuste ISA 951211 (Figura 27).

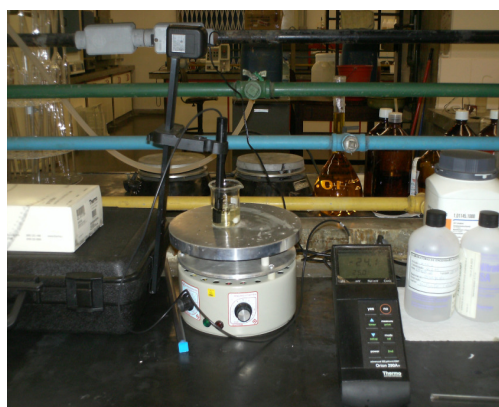


Figura 27 – Equipamento Orion 290 A

3.3.2 – Método de Determinação do Sódio, Potássio e Cálcio

O método consiste na determinação da concentração de sódio, potássio ou cálcio em uma solução, utilizando-se um fotômetro de chama (Figura 28 a). O aparelho utilizado Fotômetro de Chama Micronal modelo B 462, com filtro de Na, K e Ca.(Figura 28 b e c).



(a) Fotômetro



(b) Fotômetro e bomba de vácuo.



(c) Conjunto Fotômetro, Bomba de vácuo e soluções padrão

Figura 28 - Conjunto de análise de cálcio, sódio e potássio.

Prepara-se uma curva de calibração utilizando-se soluções padrão de 1- 100 ppm, a partir desta sendo preparadas às soluções diluídas para análise.

3.3.5 – Método de Determinação da Condutividade

A condutividade é definida como a capacidade de uma solução aquosa conduzir corrente elétrica.

Um condutivímetro da marca DIGIMED, modelo DM31 foi utilizado em todas as análises (Figura 29 a e b).



(a)



(b)

Figura 29 - DIGIMED modelo DM31 durante as medidas de condutividade dos lixiviados (a e b).

3.3.6 – Método de Determinação do pH

O método consiste em utilização de um aparelho de medição de pH, no presente caso o pHmetro da marca DIGIMED modelo DM21. O equipamento possui um eletrodo, que é mergulhado nas soluções enquanto o valor é apresentado no visor., conforme Figura 30.



Figura 30 - pHmetro da marca DIGIMED

3.3.7 – Método de Determinação da Cor

O método de medida de cor platina-cobalto utiliza a unidade de cor produzida por um mg de Pt/L na forma de íon cloroplatino.

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro UV/VIS, da Metrolab 325 BD (Figura 31 a até d), calibrado antes de cada teste efetuado, verificando-se a transmitância e zerando-se com H₂O destilada. O par de cubetas utilizado é de quartzo com 1 cm de caminho ótico.



(a) Espectrofotômetro



(b) Soluções e amostras brutas



(c) Espectrofotômetro e soluções



(d) Recipiente para descarte e cubetas de quartzo.

Figura 31 - Conjunto para determinação da cor.

Inicialmente foi feita uma varredura na amostra mais escura para se encontrar o valor máximo de absorvância entre 330 nm e 390 nm, determinando-se assim a absorvância adequada para a determinação da cor de cada lixiviado. O valor ótimo encontrado após a varredura para os diferentes lixiviados foi 340 nm.

Após a escolha do comprimento de onda ideal, no caso 340 nm, procedeu-se às leituras dos padrões de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 100 unidades de cor para obtenção de uma curva (Figura 32) que gerou a equação da reta utilizada nos resultados das leituras das amostras.

No caso de lixiviados concentrados, de cor muito escura, diluições foram realizadas para que os valores encontrados estivessem dentro da faixa ótima de utilização do gráfico e equação 12.

$$Y = 0,0129 x \quad (12)$$

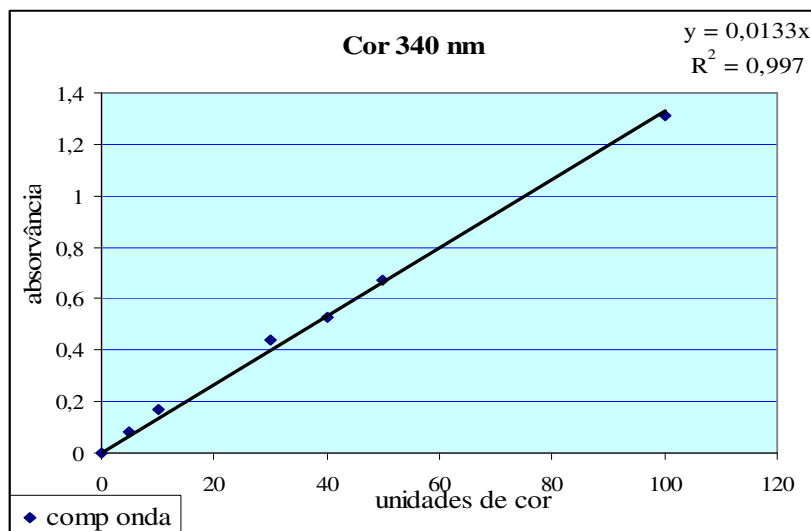


Figura 32 – Curva de calibração em 340 nm.

3.3.8– Método de Determinação da Demanda Química de Oxigênio

A determinação dos valores de DQO baseou-se no SM 5220 D. A Demanda Química de Oxigênio é definida como a quantidade específica de um oxidante que reage com uma amostra sob condições controladas. A quantidade de oxigênio consumida é expressa em termos de oxigênio equivalente.

Os equipamentos utilizados foram um digestor de DQO Hach, modelo DR 200, e um espectrofotômetro da HACH, modelo DR 2800, para uso com 600 nm e 420 nm; as soluções foram $K_2Cr_2O_7$ em H_2SO_4 e $HgSO_4$, solução digestora; solução padrão de biftalato de potássio (Figuras 33 e 34 a e b).



Figura 33 – Digestor HACH



Figura 34 - Espectrofotômetro da HACH, modelo DR 2800 (a) e as soluções utilizadas para Determinação dos valores de DQO (b).

3.3.9– Método de Determinação de Cloreto

O método baseia-se no fato de que, em soluções aquosas neutras ou levemente alcalinas, o cromato de potássio indica o ponto final da titulação do cloreto pelo nitrato de prata. O cloreto de prata é precipitado quantitativamente antes da formação do precipitado vermelho de cromato de prata.

O procedimento consiste na titulação (Figura 54) de 100 mL de amostra ou uma alíquota diluída a 100 mL numa faixa de pH de 7 a 10 (o pH da amostra pode ser ajustado para valores situados nesta faixa com H_2SO_4 ou NaOH , se necessário), na presença de 1 mL de indicador (solução de cromato de potássio, K_2CrO_4), por uma solução padrão de nitrato de prata. Um ensaio em branco também deve ser efetuado usando-se neste caso água destilada e deionizada no lugar da amostra.



Figura 35 - Equipamento utilizado para Determinação de Cloreto.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O solo pesquisado para ser utilizado como forma de tratamento de lixiviado provém do Aterro Sanitário de Rio das Ostras. É uma argila arenosa com pedregulhos de coloração amarela clara que contém 59% de fração argila (fração $< 5 \mu\text{m}$ e um índice de plasticidade de 31%) . O argilo-mineral predominante é a caulinita com capacidade de troca catiônica de 2,9 cmol/Kg. O pH determinado em uma mistura de solo e água destilada e deionizada na proporção de 1:5 foi de 6,2.

O ensaio de compactação Proctor Normal realizado definiu a massa específica aparente seca máxima 15,5 kN/m³ e umidade ótima 24,0%. O valor de permeabilidade de carga variável de uma amostra compactada na umidade ótima foi de $1,9 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ (Pires, 2007).

Os lixiviados estudados são provenientes de três Aterros: Sanitário de Rio das Ostras (ASRO), Controlado de Morro do Céu (AMC), e de um aterro controlado de grande porte (AGP). Neste capítulo são apresentados os lixiviados pesquisados e os resultados de ensaios de sorção (Método CSI e ECI) e de difusão obtidos.

4.1 – Caracterização dos lixiviados dos Aterros de Rio das Ostras, Morro do Céu e de Aterro de grande porte.

Foram utilizados nestes ensaios lixiviados de Rio das Ostras proveniente de três coletas: 29/05/07; 14/08/07 e 30/11/07, lixiviado de Morro do Céu coletado em 15/05/07 e lixiviado do aterro de grande porte coletado em 28/08/07 e 06/11/07.

A Tabela 8 apresenta as análises efetuadas nos lixiviados dos três aterros. Os principais íons pesquisados foram NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Cl^- , além de valores DQO, unidades de cor, pH e condutividade.

Os valores de pH nos seis lixiviados variaram entre 7 e 8, a condutividade foi muito próxima de 8 mS/cm nos três lixiviados de Rio das Ostras e cerca de 25 mS/cm para os dois lixiviados do aterro de grande porte.

Os valores encontrados para cloreto nos três lixiviados de Rio das Ostras e no lixiviado de Morro do Céu apresentaram uma variação entre cerca de 1.200 a 1.600 mg/L, enquanto os do aterro de grande porte variaram de 5.000 a 9.000 mg/L. Houve uma relação entre o aumento da condutividade e o aumento da quantidade de cloreto.

O nitrogênio amoniacal seguiu um padrão entre 450-500 mg/L para Rio das Ostras e cerca 1.000 – 1.300 mg/L para o aterro de grande porte.

Os valores de DQO medidos nos cinco lixiviados apresentaram uma diferença bastante acentuada no ASRO nas duas primeiras coletas não passou de 600 mg/L. Na terceira coleta o ASRO apresentou comportamento próximo aos lixiviados do aterro de grande porte 3.000 mg/L o que pode ser atribuído ao local dessa coleta de Rio das Ostras, que devido às chuvas excessivas na região, foi modificado. Em Morro do Céu o valor da DQO foi menor que 1.200 mg/L

A relação DBO_5/DQO para o lixiviado de Rio das Ostras foi de 0,81, indicando um aterro jovem e para os dois lixiviados do aterro de grande porte foi de 0,061, indicando um aterro consolidado. A cor apresentou valores acima de 5.000 mg Pt/L no aterro de grande porte e valores abaixo de 150 mg Pt/L para o ASRO.

Tabela 8 - lixiviados dos três aterros utilizados nos ensaios de sorção e difusão

Amostra	Lixiviado de Rio das Ostras			Lixiviado de Morro do Céu	Lixiviado de Aterro de Grande Porte	
	29/05/07	14/08/07	30/11/07		15/05/07	28/08/07
Data da coleta	29/05/07	14/08/07	30/11/07	15/05/07	28/08/07	6/11/07
pH	8,05	8,19	7,62	7,68	8,45	8,0
Turbidez	-	-	193	5,5	-	-
Nitrito (mg/L)	0,17	-	< 0,01	< 0,001	-	-
Alcalinidade (mg/L)	3.695	-	3.670	5.155	-	-
Condutividade (mS/cm)	8,59	8,83	7,83	-	24,5	21,1
Cloreto (Cl ⁻) (mg/L)	1.275	1.452	1.190	1.666	5.348	9.975
DBO_5 (mg/L)	-	-	2.421	-	218	208
DQO (mg/L)	511	633	2.994	1.143	3.592	3.403
Na ⁺ (mg/L)	700	1.032	883	-	2.346	-
K ⁺ (mg/L)	700	1.091	776	-	2.382	-
N-NH ₃ (mg/L)	445	494	536	779	1.302	965
Ca ⁺² (mg/L)	60	67	308	-	44	-
SST (mg/L)	83	70	-	60	-	-
SDT (mg/L)	1.832	-	-	4.737	-	-
ST (mg/L)	3.470	-	-	4.780	-	-
Cor (mg Pt-Co/L)	85	122	-	256	7.125	5.106

- não determinado

4.2 – Ensaios de Equilíbrio em Lote – Sorção

4.2.1 Ensaios de equilíbrio em Lote pelo Método CSI (solo constante)

A razão solo:solução utilizada foi de 1:10, conforme adotado por Pires (2007). Os valores do tempo de equilíbrio para os cátions pesquisados foram determinados experimentalmente para o lixiviado do Aterro Sanitário de Morro do Céu e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Intervalos de tempo de equilíbrio para o lixiviado do Aterro de Morro do Céu

Parâmetro	Amônio NH_4^+	Sódio Na^+	Cálcio Ca^+	Potássio K^+
Intervalo do tempo de equilíbrio (h)	48	24	24	24

Os valores de tempo de equilíbrio determinados por Pires (2007) para o lixiviado do Aterro de Rio das Ostras foram: 24 h para os íons Cl^- , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} e 48 h para o íon NH_4^+ . Os ensaios para determinação do tempo de equilíbrio indicam que o maior valor encontrado, 48 horas para o nitrogênio amoniacal foi, então, escolhido como o tempo de equilíbrio para todos os ensaios de sorção pelo Método CSI. A adoção deste intervalo de tempo não prejudica os outros parâmetros, visto que, se em 24 horas os demais parâmetros estudados atingem a concentração de equilíbrio em 48 horas mantêm esta condição.

Os resultados dos ensaios de sorção pelo método CSI encontram-se nos Anexos I, II e III, para ASRO, AMC e de AGP respectivamente e geraram as isotermas.

As Figuras 36; 37 e 38 apresentam as isotermas pelo Método CSI obtidas para os íons amônio e potássio nos 3 lixiviados. Observa-se que as isotermas de sorção obtidas são lineares. O coeficiente angular da reta é o valor do coeficiente de distribuição K_d . Ressalta-se que nestas curvas somente foram os considerados melhores pontos para ajuste das curvas, situação que não é a ideal. No Anexo IV encontram-se os gráficos para cada um dos quatro íons estudados, com todos os pontos determinados a partir dos ensaios efetuados, nos três lixiviados. A Tabela 10 apresenta os valores de K_d determinados com os respectivos coeficientes de correlação (R^2).

Para o íon amônio com o lixiviado de Rio das Ostras, o coeficiente de correlação da reta (R^2) de 0,55 para $K_d = 1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, é um valor baixo. No entanto se retiramos o valor mais afastado da reta (2º ponto) o valor de K_d será para $1,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ com (R^2) = 0,89. Com os demais lixiviados, os ajustes para o amônio foram bons. Para o íon potássio os ajustes foram possíveis com três pontos para o AGP.

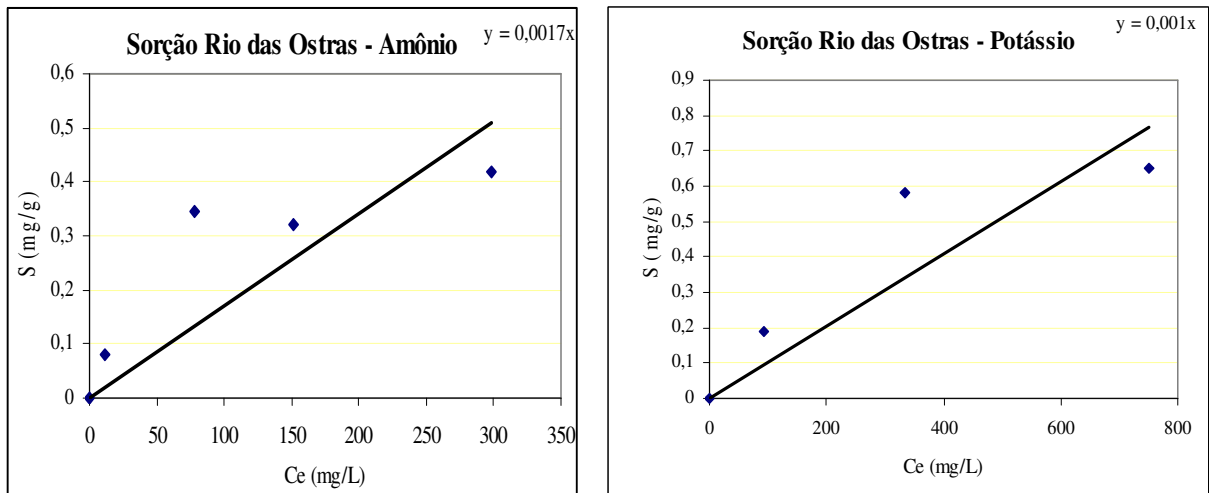


Figura 36– Isotermas de sorção para os íons amônio e potássio de Rio das Ostras.

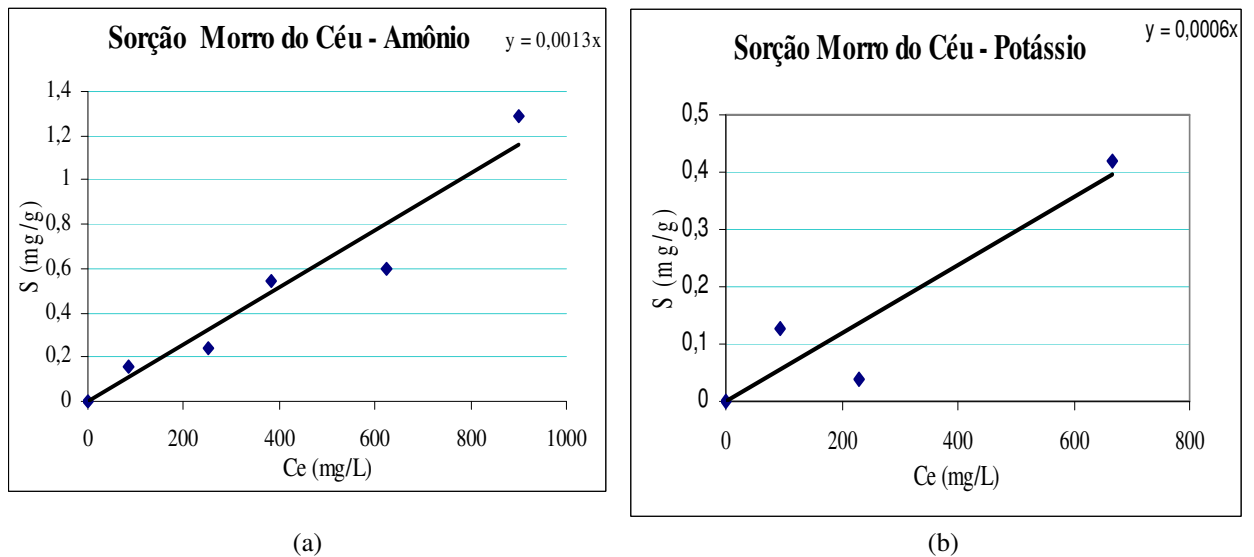


Figura 37– Isotermas de sorção para os íons amônio (a) e potássio (b) de Morro do Céu.

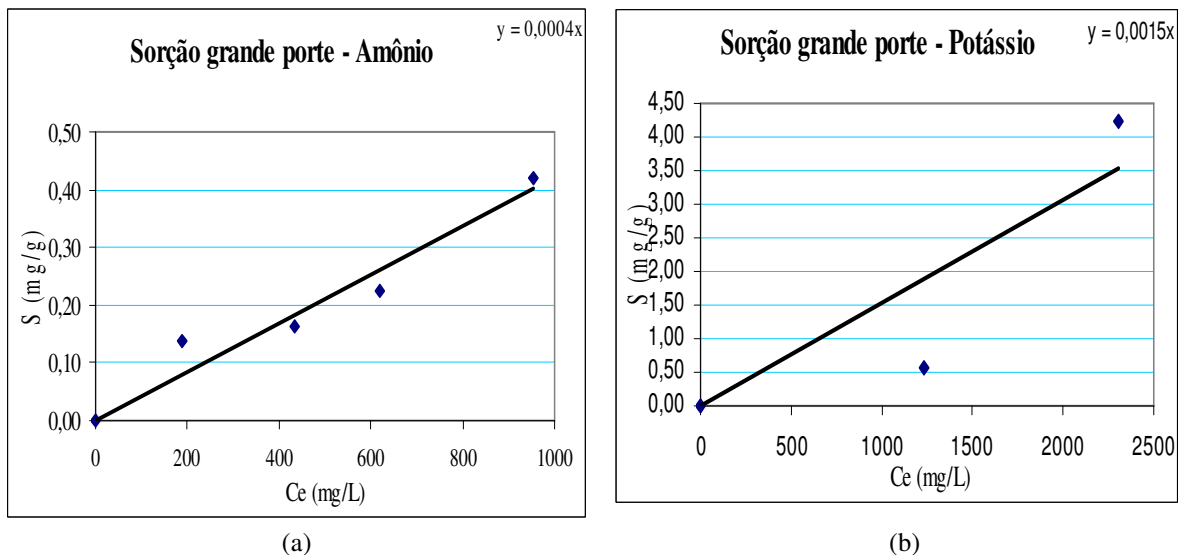


Figura 38 – Isotermas de sorção para os íons amônio (a) e potássio (b) do aterro de grande porte.

Figuras 39, 40 e 41 apresentam os resultados para os íons sódio e cálcio com os três lixiviados. Não foi possível traçar isotermas, exceto para o íon sódio do aterro de grande porte. Nos outros dois lixiviados não houve um padrão de sorção ou dessorção de sódio tanto para Rio das Ostras como para Morro do Céu. Os resultados obtidos para o íon cálcio apresentaram um comportamento muito similar para os lixiviados dos ASRO e AMC, apesar das diferenças de idades entre os dois Aterros. Ocorreu uma sorção significativa com a concentração de equilíbrio em torno de 6 a 16 mg/L, indicando que pode ter havido uma saturação destes solos pelos íons cálcio. Não foi possível traçar uma isoterma, conforme se observa nas Figuras 39 e 40. Sendo o Cálcio um íon divalente esta tendência indica que o solo do ASRO poderia ser útil para tratamento de metais pesados que são di ou trivalentes em sua maioria. O lixiviado do aterro de grande porte não apresentou sorção ou dessorção para o íon cálcio e os valores se mantiveram próximos a zero.

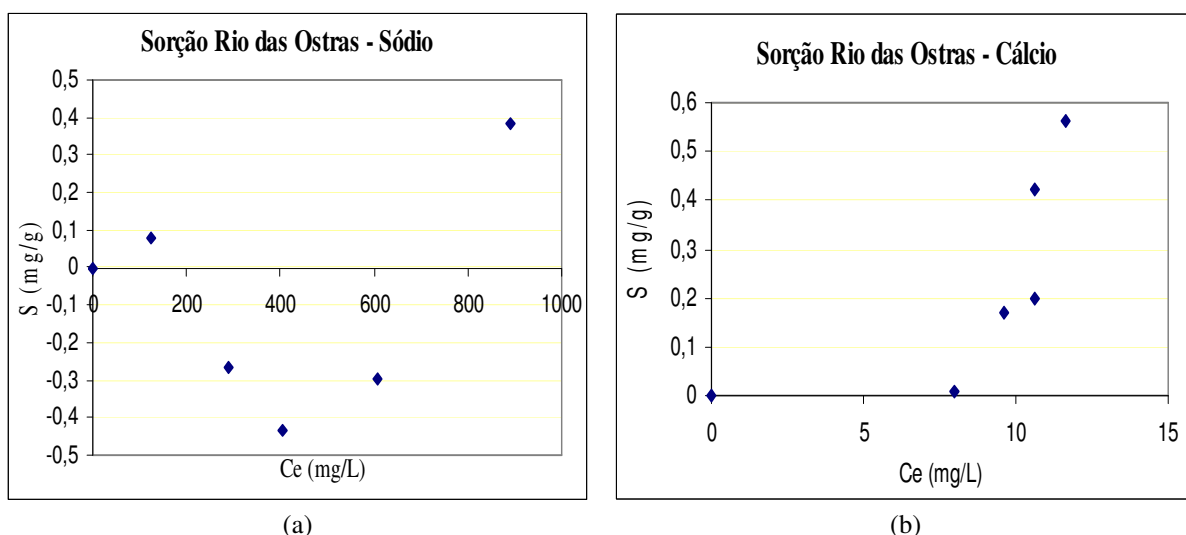


Figura 39 – Isotermas de sorção para os íons sódio (a) e cálcio (b) de Rio das Ostras.

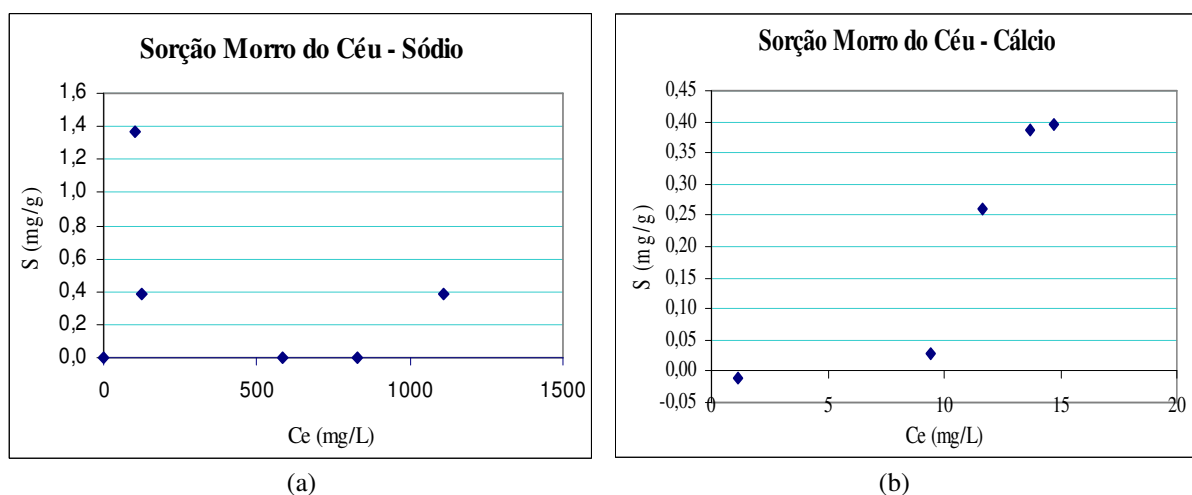


Figura 40 - Isotermas de sorção dos íons sódio(a) e cálcio (b) de Morro do Céu.

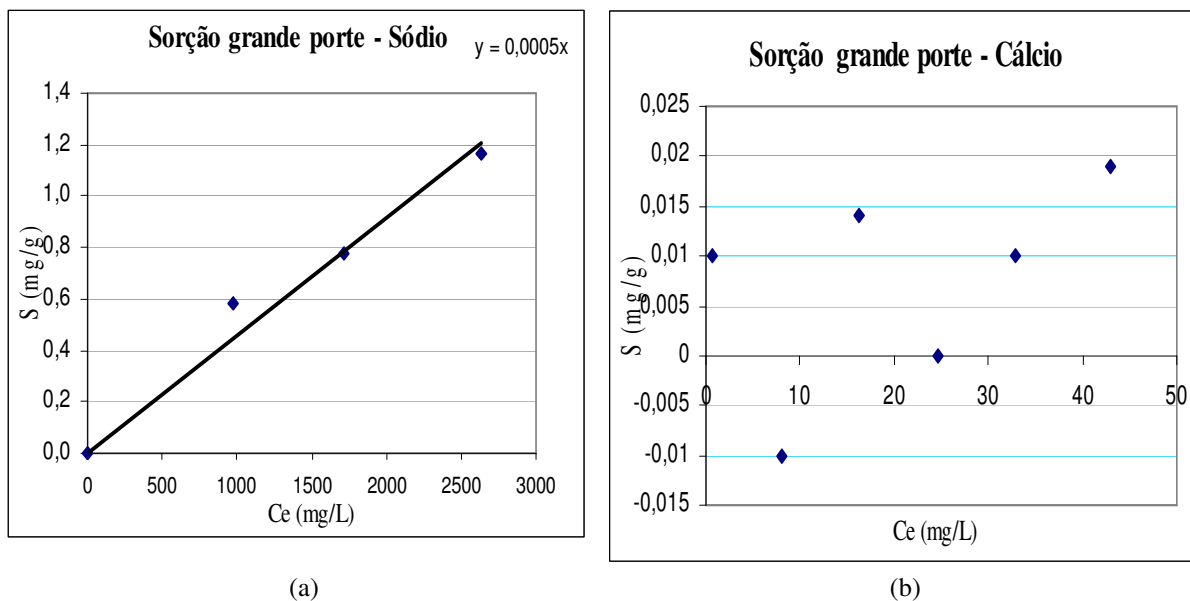


Figura 41 – Isotermas de sorção para os íons sódio (a) e cálcio (b) do AGP.

Os coeficientes de distribuição (K_d) determinados estão apresentados na Tabela 10 assim como os coeficientes de correlação das retas (R^2) que variaram entre 0,54 e 0,99.

Observa-se uma sorção maior para o íon amônio no lixiviado do ASRO $K_d = 1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ e menor para o do AGP $K_d = 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$. O íon potássio apresentou maior sorção no lixiviado do AGP, $K_d = 1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, e em ASRO $K_d = 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $K_d = 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ em AMC. O fato de o íon amônio ter valores de K_d maiores do que o potássio pode ser explicado pela influência da menor massa molecular do íon amônio.

Os valores de K_d para amônio e potássio obtidos por Pires (2007) utilizando solo e lixiviado de Rio das Ostras foram $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente, indicando para o íon amônio uma sorção próxima aos resultados obtidos para Rio das Ostras no presente estudo e bem maior do que a obtida para o íon potássio.

O íon sódio obteve um coeficiente de correlação que se ajustou ao modelo linear apenas para o lixiviado do aterro de grande porte, apresentando um coeficiente de correlação entre 0,8 – 0,99. Para os demais aterros foi adotado $K_d = 0$.

Tabela 10 – Coeficientes de distribuição - K_d para os três lixiviados.

Lixiviado	Parâmetro	Amônio	Potássio	Sódio
Aterro Sanitário de Rio das Ostras (ASRO)	K_d (cm^3/g)	1,7	1,0	adotado $K_d = 0$
	(R^2)	0,55	0,99	
Aterro de Morro do Céu (AMC)	K_d (cm^3/g)	1,0	0,6	adotado $K_d = 0$
	(R^2)	0,90	0,86	
Aterro de grande porte (AGP)	K_d (cm^3/g)	0,4	1,5	0,5
	(R^2)	0,94	0,79	0,97

As Figuras 42 a 47 apresentam os resultados das medidas de pH e da condutividade durante os ensaios de sorção. Verifica-se que a condutividade dos 3 lixiviados não apresenta variação antes e depois da sorção, exceto a condição inicial de cada caso. O pH se manteve constante, próximo de 8 em todos os três casos nas diversas concentrações.

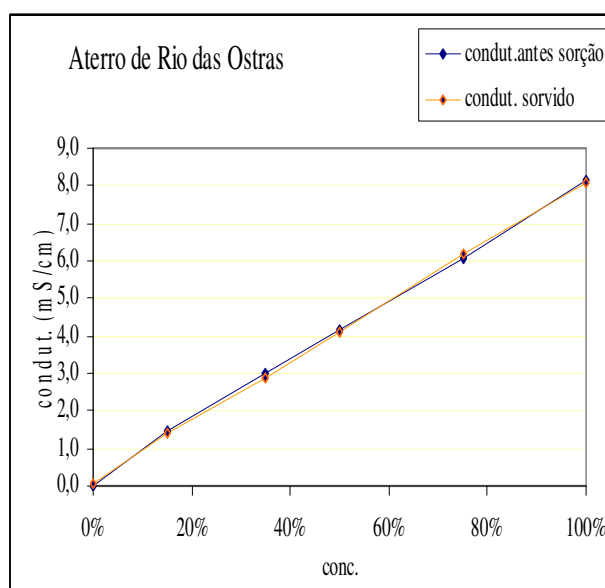


Figura 42 - Condutividade antes e depois da sorção.

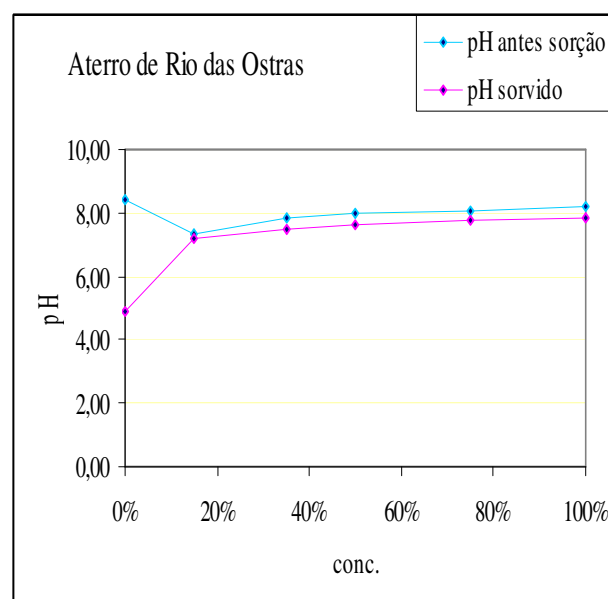


Figura 43 - pH antes e depois da sorção.

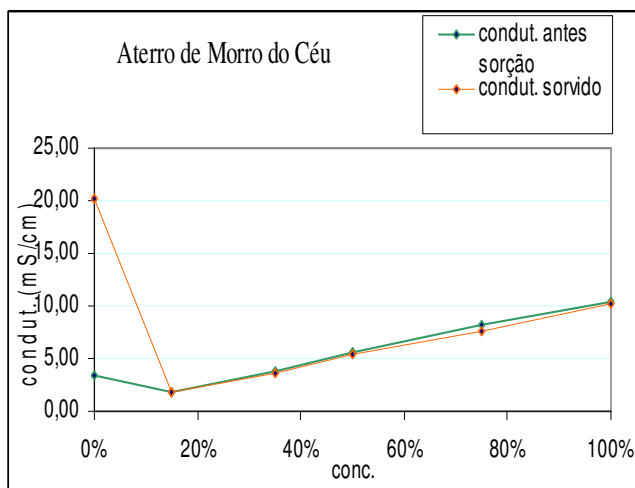


Figura 44 - Condutividade antes e depois da sorção.

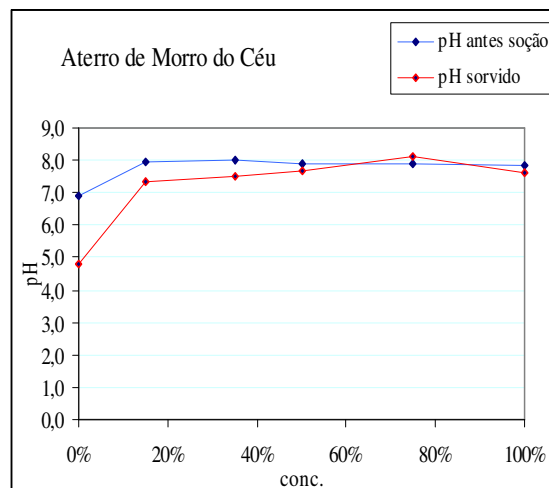


Figura 45 - pH antes e depois da sorção.

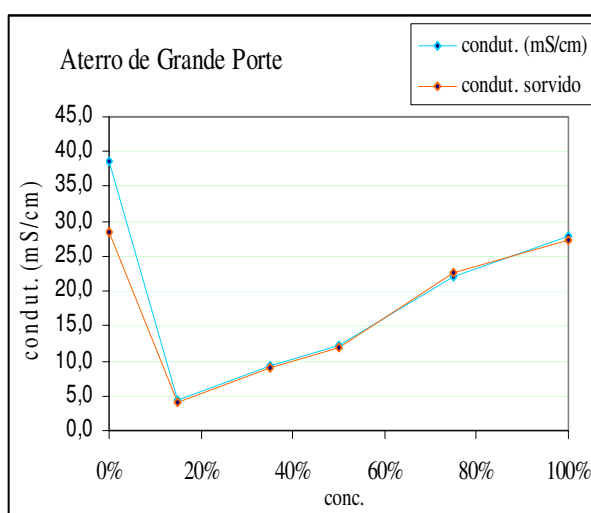


Figura 46 - Condutividade antes e depois da sorção.

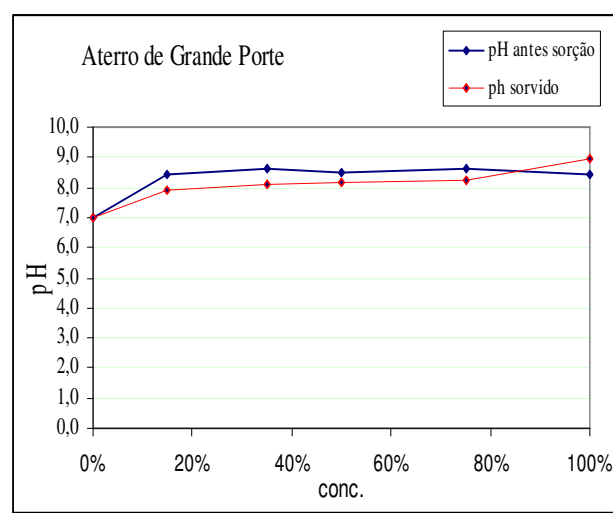


Figura 47 - pH antes e depois da sorção.

De modo a verificar o uso do solo argiloso de Rio das Ostras como forma de tratamento de lixiviado foram adotadas as medidas, acima de 50% de concentração de lixiviado que se mostraram mais significativas. A Tabela 11 apresenta a redução percentual nos parâmetros de cor, valores de DQO e concentrações dos íons amônio, sódio, potássio e cálcio.

Os resultados mais significativos de redução do íon amônio foram encontrados nos ensaios realizados com o lixiviado de Rio das Ostras. No caso do íon potássio só houve alguma redução nos ensaios, também, com o lixiviado de Rio das Ostras.

Pouco foi possível avaliar para o íon sódio, devido a dessorção apresentada, entretanto foi significativa a redução do íon cálcio para os lixiviados de Rio das Ostras e de Morro do Céu: entre 70 e 80%.

O lixiviado de Morro do Céu apresentou o melhor resultado para redução da cor, maior do que 60% em média. O lixiviado de Rio das Ostras apresentou redução maior do que 50% para cor, e DQO e os comportamentos mais homogêneos, havendo redução em quase todos os parâmetros estudados, quando se considera o solo como forma de tratamento.

O lixiviado do AGP não apresentou resultados consideráveis em nenhum dos parâmetros; destacou-se apenas na redução de cor em cujos resultados variaram entre 40 e 50%.

Tabela 11 - Redução % dos parâmetros estudados nos lixiviados dos três aterros

Lixiviado	Redução % cor	Redução % DQO	Redução % NH_4^+	Redução % Na^+	Redução % K^+	Redução % Ca^{+2}
Rio das Ostras 100%	54,00	41,51	29,80	13,00	24,3	83,50
Rio das Ostras 75%	53,47	60,43	12,80	Dessorção	5,10	80,60
Rio das Ostras 50%	67,07	66,29	18,00	13,00	15,20	75,10
Morro do Céu 100%	72,73	34,95	8,40	Dessorção	dessorção	74,70
Morro do Céu 75%	47,35	22,76	9,10	Dessorção	dessorção	73,80
Morro do Céu 50%	66,89	36,67	13,00	Dessorção	dessorção	70,00
Grande Porte 100% solo fixo	38,41	6,90	7,60	Dessorção	dessorção	2,30
Grande Porte 75 % solo fixo	46,76	19,20	4,40	Dessorção	dessorção	dessorção
Grande Porte 50% solo fixo	51,00	34,90	3,70	1,70	3,40	1,90

4.2.2 Resultados relacionados à redução de cor e valores de DQO nos 3 lixiviados

4.2.2.1 – Resultados da Redução da Cor

A partir dos resultados das absorvâncias foram calculadas as concentrações em mg Pt/L de cor dos três lixiviados nas três amostras, com 100%, 75% e 50% de lixiviado dos ensaios de sorção. Os valores estão apresentados na Tabela 12 para os Aterros de Rio das Ostras, Morro do Céu e grande porte, respectivamente.

Tabela 12 de Redução % de Cor dos Lixiviados dos Três Aterros

	AMOSTRA	conc. (mg Pt/L)	Diferença conc. inicial-final	redução % cor
Rio das Ostras	S 6 (100%)	85		
	R 6	39	46	54
	S 5 (75%)	70		
	R 5	33	38	53
	S 4 (50%)	45		
	R 4	15	30	67
Morro do Céu	S 6 (100%)	256	186	73
	A 6 (dil)	131		
	S 5 (75%)	249	118	47
	A5 (dil)	58		
	S 4 (50%)	174	117	67
	A4	58		
Grande Porte	S 6 (dil) (100%)	7124	2736	38
	A 6 (dil)	4388		
	S 5 (75%)	5140	2404	47
	A 5 (dil)	2736		
	S 4 (50%)	3481	1776	51
	A 4 (dil)	1705		

As Figuras 48, 49 e 50 permitem uma avaliação visual na redução de cor dos três lixiviados nas três soluções e no conjunto de soluções. Os valores indicam uma redução de cor entre 40% e 70%, com melhores resultados para o lixiviado do Aterro de Morro do Céu.



Figura 48 – Avaliação visual lixiviado de Rio das Ostras: (a) Solução e Sorvido a 50, 75 e 100% e (b) todas as soluções e sorções nas concentrações de 15, 35, 50, 75, 100%



(a)

(b)

Figura 49 - Avaliação visual usando lixiviado de Morro do Céu: (a) Solução e Sorvido a 100%, 75% e 50% e (b) solução e sorvido todas as concentrações, 15, 35, 50, 75 e 100%.



(a)

(b)

(c)

Figura 50 - Avaliação visual Lixiviado do AGP: (a) Solução e Sorvido a 50; 75 e 100%; (b) soluções e (c) sorvidos nas concentrações 0, 15, 35, 50, 75 e 100%.

O gráfico da Figura 51 apresenta os resultados encontrados para redução de cor; verificando-se uma tendência de maior redução de cor, 50%, na amostra de menor concentração 50% para o lixiviado do aterro de grande porte. Para a concentração de 100%, a redução de cor ficou próxima de 40%. No caso do lixiviado de Morro do Céu a tendência foi inversa: com o aumento da concentração de lixiviado, a redução da cor também foi maior (cerca de 70%). O lixiviado de Rio das Ostras apresentou um comportamento mais homogêneo nas concentrações 100 e 75%, não havendo muita variação na redução de cor, mas mantendo-se com valores superiores a 50%. No caso da concentração de 50% de lixiviado o resultado de redução de cor foi maior, próximo a 70%.

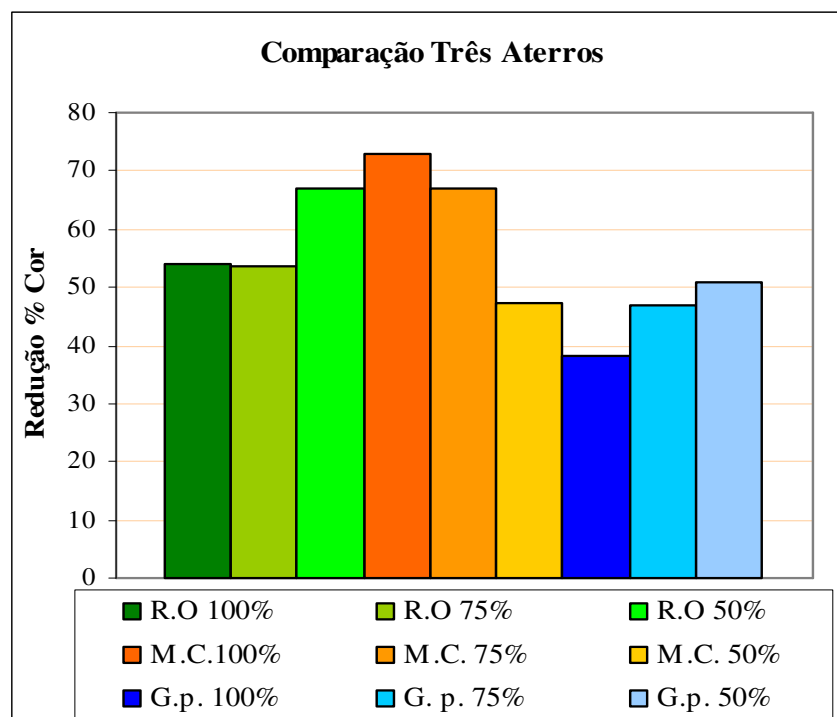


Figura 51 - Redução de cor dos lixiviados dos três aterros variando a concentração.

4.2.2.2 – Resultados da Redução dos Valores de DQO

A partir da análise de DQO nos três lixiviados apresentados na Tabela 13, elaboraram-se os gráficos da Figura 52 onde se verifica que o lixiviado de Rio das Ostras apresentou uma variação de redução de DQO entre 40% e 65% com maior redução na concentração mais baixa (50%).

O lixiviado de Morro do Céu apresentou um comportamento mais homogêneo nas concentrações 100, 75 e 50 % com uma redução de DQO, em torno de 30% - 35%. O aterro de grande porte mostrou a mesma tendência de Rio das Ostras, porém com redução máxima de 30%. Numa avaliação global se verifica a menor redução de DQO para as amostras do lixiviado do aterro de grande porte.

Tabela 13 - Redução % dos valores de DQO dos lixiviados dos três aterros

Local	amostra	Conc.(mg/L)	conc. inicial-final	Redução % DQO
Rio das Ostras	A6 (100%)	310	217	41,5
	S6	527		
	A 5 (75%)	193		
	S 5	487	294	60,4
	A 4 (50%)	97		
	S 4	282		
Morro do Céu	A6 (100%)	821	357	30,4
	S6	1178		
	A 5 (75%)	649		
	S 5	840	191	31,0
	A 4 (50%)	494		
	S 4	666		
Grande Porte	A6 (100%)	1811	134	6,9
	S6	1945		
	A 5 (75%)	933		
	S 5	1528	595	19,2
	A 4 (50%)	933		
	S 4	1433		

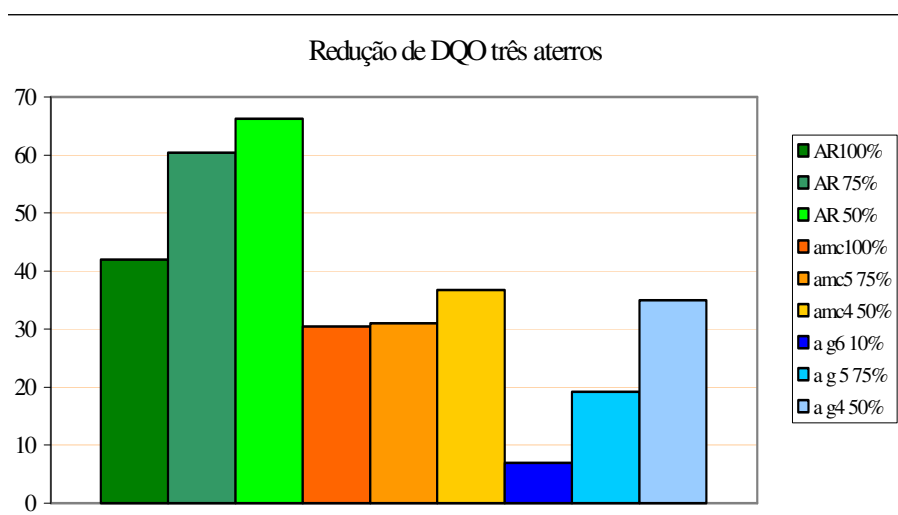


Figura 52– Redução dos valores de DQO nos lixiviados dos três aterros variando a concentração

4.3 - Ensaios de equilíbrio em Lote pelo Método ECI (lixiviado constante)

Devido à necessidade de uma avaliação mais aprofundada do comportamento dos parâmetros estudados durante a sorção foram realizados os ensaios de sorção pelo Método ECI (lixiviado constante e solo variando), contemplando apenas a redução de cor, DQO, pH e condutividade.

A escolha do lixiviado do aterro de grande porte deveu-se aos resultados mais críticos encontrados na sorção tradicional pelo Método CSI (lixiviado variando e solo constante) para este lixiviado. Os lixiviados após a sorção são mostrados na Figura 53. Os cálculos da redução de cor encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados de cor dos ensaios de sorção pelo Método ECI

Massa de Solo (g)	Conc. Solo:solução (g/L)	lix orig.- sorvido cor (mg Pt)	redução % cor
0,2	1,00	1396	66,09
0,4	2,00	1401	66,33
1,0	5,00	1417	67,06
3,5	18,00	1485	70,28
5,0	25,00	1620	76,70
6,8	38,00	1612	76,31
10,0	50,00	1690	80,00

A redução de cor apresentou um padrão de aumento da redução com o aumento da concentração de solo, de acordo com o gráfico da Figura 53. Na solução preparada com 1 g de solo por litro de lixiviado a redução de cor foi da ordem de 66%, no outro extremo dos ensaios a remoção de cor foi de 76 % para 50 g de solo /L de lixiviado do aterro de grande porte.

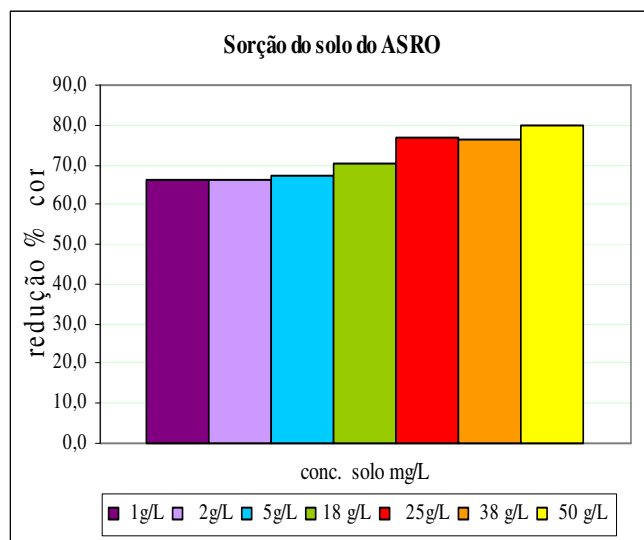
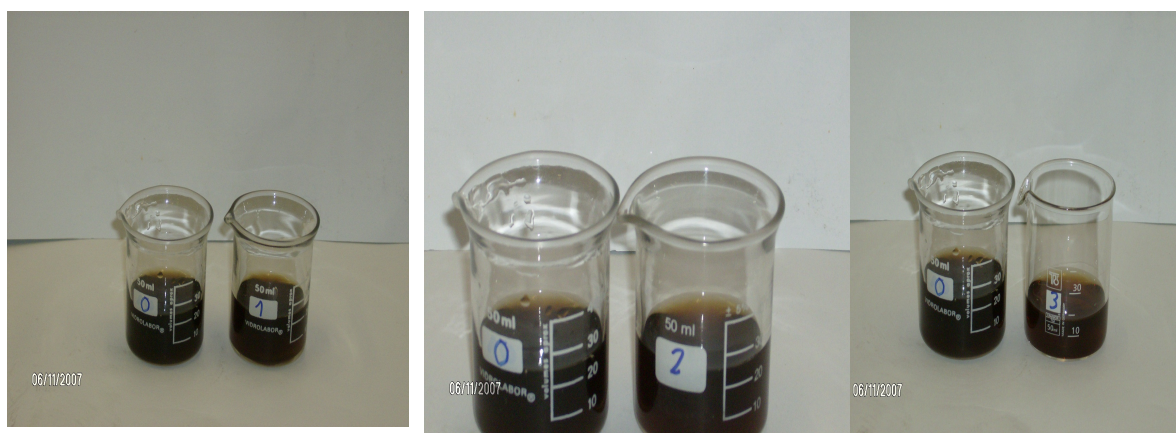


Figura 53 – Redução da Cor pelo Método ECI

Na faixa de 1 g/L até 5 g/L a redução de cor ficou entre 60 – 67 %, entretanto, (vide Figura 54 a, b, c) não foi possível fazer uma avaliação visual apurada devido à diferença de cor pouco acentuada.

A partir de 18 g/L até 50 g/L (relação solo/lixiviado) a redução de cor ficou na faixa de 70 – 80 %; as comparações visuais das concentrações 18, 38 e 50 g/L podem ser avaliadas na Figura 55 a, b, c. Os resultados encontrados indicam que a melhor faixa de concentração de solo, visando o uso do solo como tratamento, é a de 1 até 5 g/L, visto apresentar quase 70% de redução com uma quantidade menor de solo.

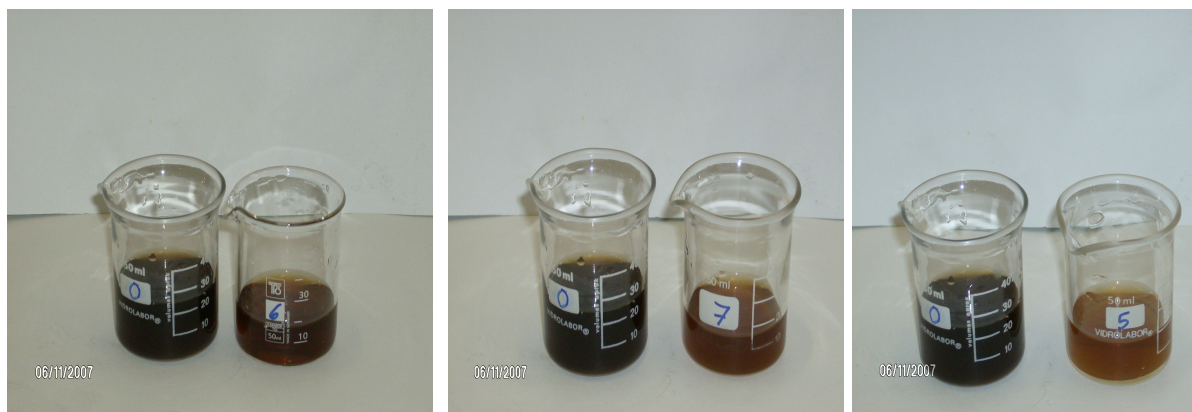


(a) 1 g/L

(b) 2 g/L

(c) 5 g/L

Figura 54 – Verificação da semelhança de cor em três soluções e pelo Método ECI.



(a) conc. 18 g/L

(b) conc. 38 g/L

(c) conc. 50 g/L

Figura 55 - Comparação redução de cor em três soluções pelo Método ECI.

A capacidade de sorção do solo do ASRO, com relação às misturas de substâncias que conferem cor ao lixiviado, foi também ensaiada pelo Método de ECI. O gráfico da Figura 56 apresenta os pontos experimentais e a isoterma de ajuste. O coeficiente angular da reta, representado pela linha de tendência, é a capacidade de sorção do solo em mg-Pt/g, sendo o valor encontrado foi de 29,5 mg Pt ou unidades de cor por grama de solo. O ajuste (R^2) para esta reta ficou em 0,79.

Os ensaios de sorção promoveram uma redução de cor sugerindo que as moléculas presentes no lixiviado responsáveis pela cor foram adsorvidas pelo solo argiloso precipitando na superfície dos grãos. O solo ligeiramente ácido favorece o comportamento dos contaminantes devido à provável expansão do espaçamento basal do mineral argiloso, conforme apresentado por Coelho (2007).

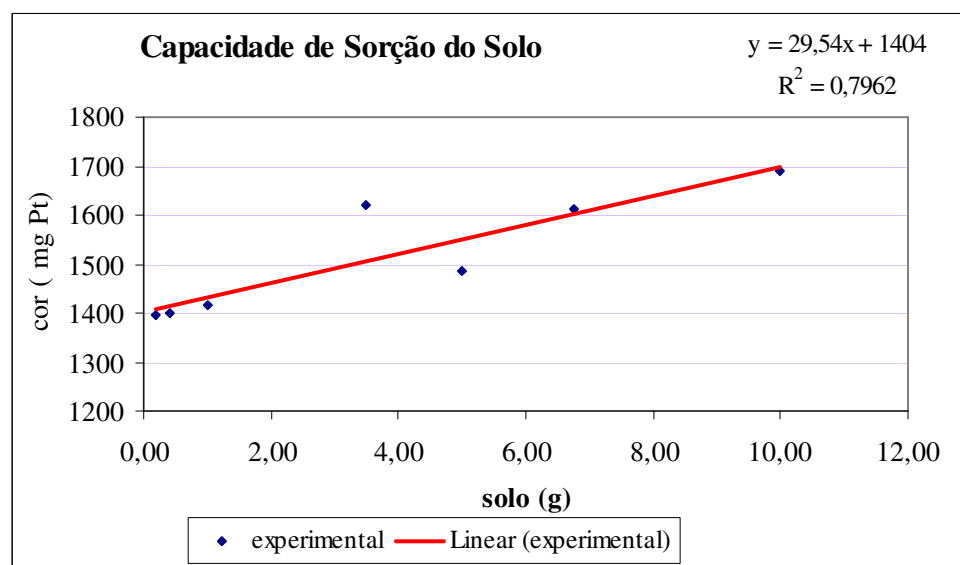


Figura 56 - Capacidade de adsorção do solo de Rio das Ostras no ensaio ECI.

As reduções dos valores de DQO encontram-se na Tabela 15. Nos 7 (sete) ensaios as reduções não foram muito relevantes, em torno de 8% e encontram-se no gráfico da Figura 57.

Tabela 15 - Redução dos Valores de DQO pelo Método ECI

Relação solo: Lixiviado	DQO	redução de DQO
g/L	mg/L	%
Chorume bruto	2075	
1	1886	9,11%
2	1876	9,60%
5	1872	9,79%
18	1918	7,55%
25	1910	7,94%
38	1920	7,46%
50	1924	7,30%

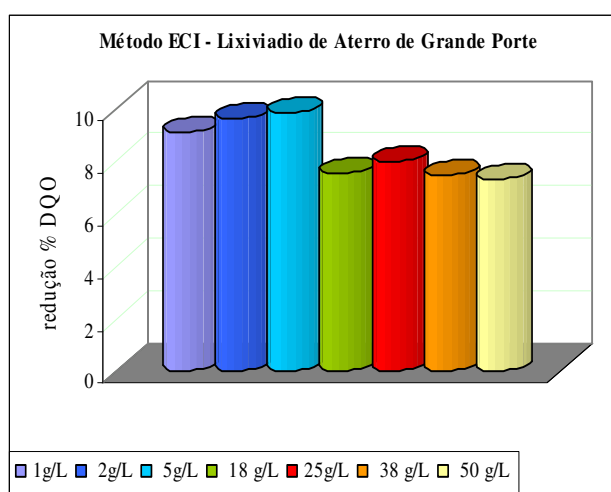


Figura 57 - Redução comparativa da DQO pelo Método ECI.

Os ensaios de sorção pelo Método ECI com o lixiviado do Aterro de Grande Porte, apresentam redução de cor e DQO avaliadas nos gráficos e tabelas anteriores. Uma visão comparativa das duas reduções (cor e de valores de DQO) se verifica no gráfico da Figura 58, na qual observa-se uma tendência de menor redução dos valores de redução de valores de DQO com o aumento da concentração de solo, tendência que se inverte quando se trata de redução a cor.

Os ensaios de sorção realizados Método CSI com o mesmo lixiviado apresentam redução de DQO entre 7 e 35% nas relações solo lixiviado 1:10, enquanto pelo Método ECI a redução de

DQO variou entre 7 e 10% com relações solo:lixiviado bem menores, entre 1:1000 e 1:20, este comportamento indica a necessidade de relação solo: lixiviado mais alta para uma redução de DQO considerável.

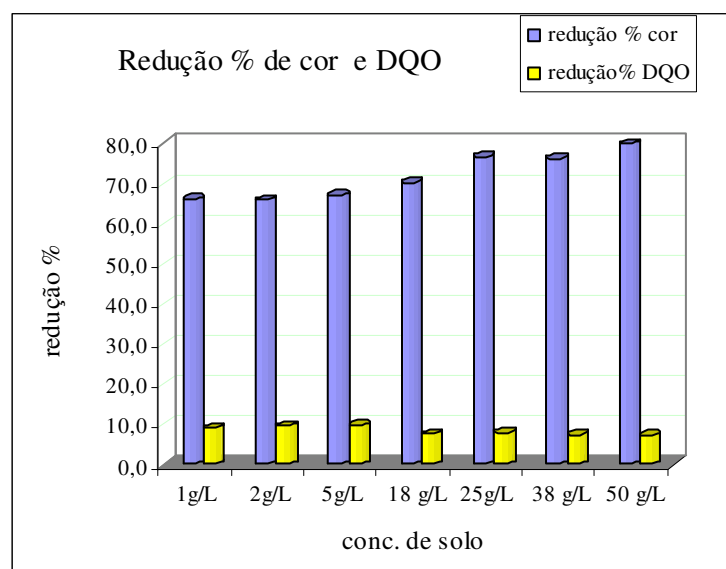


Figura 58 - Comparação de redução de cor e valores de DQO

4.4- Ensaios de difusão

Foram realizados dois ensaios de 3 dias, em célula estanque para estudo da difusão dos íons Cl^- ; NH_4^+ , Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+} e NH_4^+ , com amostras compactadas e saturadas do solo do Aterro Sanitário de Rio das Ostras. As condições iniciais dos dois ensaios de difusão encontram-se nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 - Solo nas condições iniciais – ensaio de difusão

Variáveis	Ensaio 1	Ensaio 2
	3 dias	3 dias
Massa específica aparente do solo seco (g/cm^3)	1,524	1,540
Porosidade	0,402	0,41
Índice de vazios	0,7	0,72

Tabela 17 - Características dos lixiviados de ASRO utilizados

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2
Data da coleta	14/08/07	30/11/07
pH	8,19	7,62
Condutividade (mS/cm)	8,83	193
Cloreto (Cl ⁻) (mg/L)	1.452	1.190
DQO (mg/L)	633	2.994
Na ⁺ (mg/L)	1.032	883
K ⁺ (mg/L)	1.091	776
N-NH ₃ (mg/L)	494	536
Ca ⁺² (mg/L)	67	308
Cor (mg/L) Pt-Co	122	-

A determinação da concentração dos parâmetros estudados nas camadas de solo, após o ensaio de difusão, foi realizada após a lixiviação. Estes valores experimentais e os corrigidos, conforme Leite (2001), cuja equação encontra-se no Capítulo 3, estão apresentados nas Tabelas 18.

O controle da variação da condutividade e do pH nas camadas durante a difusão molecular esta apresentada nas Figuras 59 e 60. No caso da condutividade se verifica um decréscimo acentuado, indicando que vários cátions foram sorvidos e a competição existente entre eles. A condutividade mantém-se constante entre a 5ª e a 6ª camada. O pH não apresentou variação entre a 3ª e a 6ª camada. Quando aumenta a profundidade a condutividade diminui indicando que vários cátions são sorvidos, demonstrando também a competição entre os íons.

Tabela 18 - Resultados das análises dos íons cloreto, amônio potássio, sódio e cálcio no lixiviado de ASRO

Concentração em (mg/L)												
Difusão /Lixiviação	pH	Condut. mS/cm)	Cloreto		amônio		potássio		sódio		cálcio	
			Exper.	Corr.	Exper.	Corr.	Exper.	Corr.	Exper.	Corr.	Exper.	Corr.
Lixiviado testemunho	7,6	193	1178	S/corr	414	S/corr	776	S/corr	883	S/corr	308	S/corr
Lixiviado sobrenadante	7,5	190	947	S/corr	367	S/corr	513	S/corr	701	S/corr	226	S/corr
Topo , fatia 1	7,54	258	63	748	16	192	29	347	35	416	6	-
Fatia 2	5,46	158	44	619	7	103	13	178	23	325	5	5
Fatia 3	4,94	145	32	461	3	51	5	69	12	179	5	5
Fatia 4	4,94	97	18	271	1	18	2	25	9	131	4	4
Fatia 5	4,94	81	13	202	1	16	2	23	8	121	5	5
Base fatia 6	4,95	80	11	165	1	11	2	23	8	115	4	4
Background	4,67	32	5	100	0	7	1	19	3	69	2	35

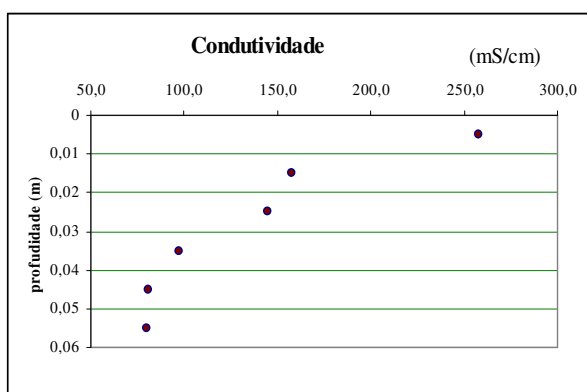


Figura 59 - Variação da condutividade na Difusão.

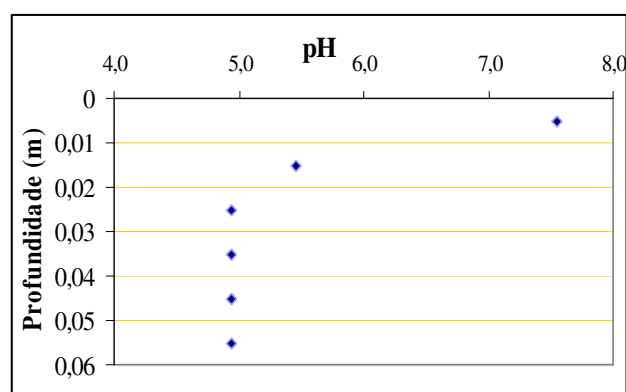


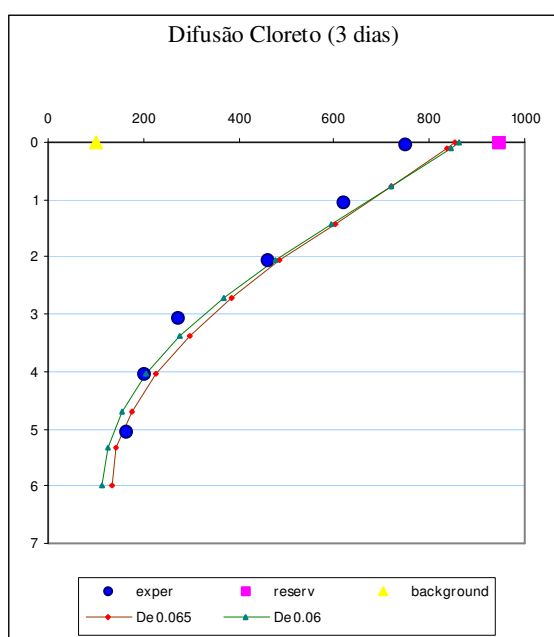
Figura 60 - Variação do pH na Difusão.

4.4.1 Cálculos dos Coeficientes de Difusão Molecular

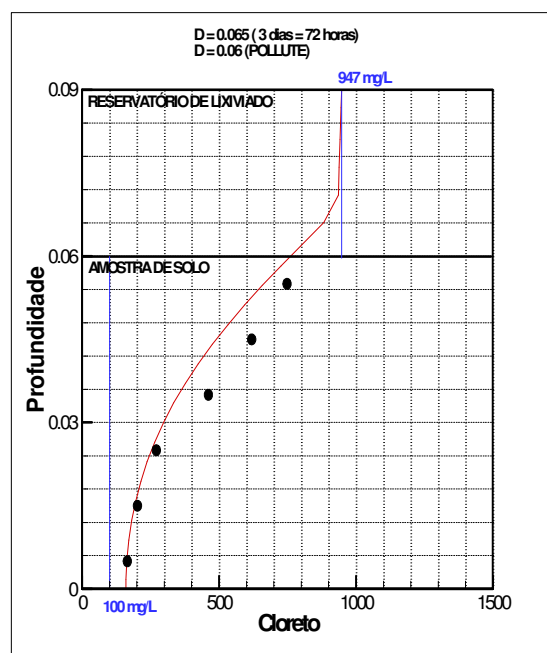
Os coeficientes de difusão molecular foram determinados através de modelos computacionais do programa POLLUTE, versão 7 e do MPHMTMP (Multi Phase Heat and Mass Transfer Program) do Programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia Metalúrgica Industrial de Volta Redonda, da Universidade Federal Fluminense (EEIMVR/UFF). Neste segundo programa a interface entre a amostra de solo e o reservatório de lixiviado, o sobrenadante, é parte integrante do domínio de cálculo.

Para cada íon foram efetuadas simulações com tempo de 3 dias e diferentes coeficientes de difusão molecular. Os valores de K_d para potássio e amônio utilizados nas simulações foram 1,6 e $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, (vide Tabela 10) e foi adotada sorção nula para cloreto, sódio e cálcio.

As Figuras 61 até 65 apresentam os gráficos dos coeficientes de difusão resultantes das simulações com o POLLUTE e MPHMTMP para os casos de cloreto, amônio, potássio. Apresentam-se os dados experimentais e dois ou três perfis, variando os coeficientes de difusão, de modo a verificar qual o melhor ajuste. O coeficiente de difusão do íon sódio foi determinado apenas pelo MPHMTMP e no caso do íon cálcio não foi possível a determinação em ambos modelos computacionais. Observa-se ainda que nos ensaios de cloreto, sódio e cálcio houve um deslocamento na base indicando uma migração mais acentuada enquanto para potássio e amônio isto não foi observado. Ressalta-se ainda que os íons potássio e amônio apresentaram valores de sorção significativos, enquanto a sorção foi adotada nula.

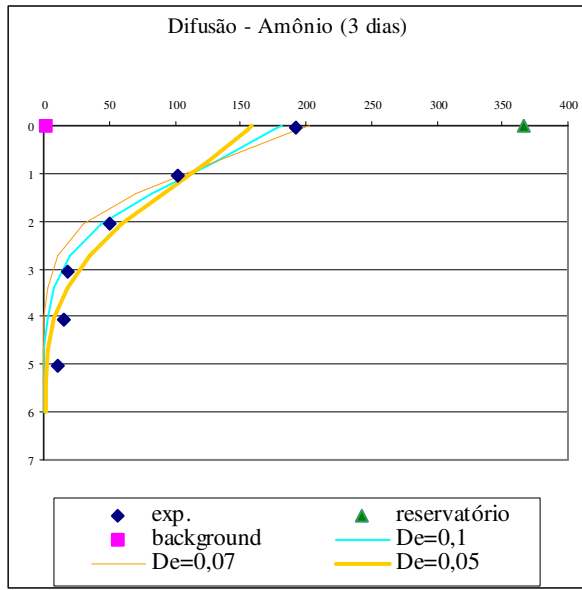


(a)

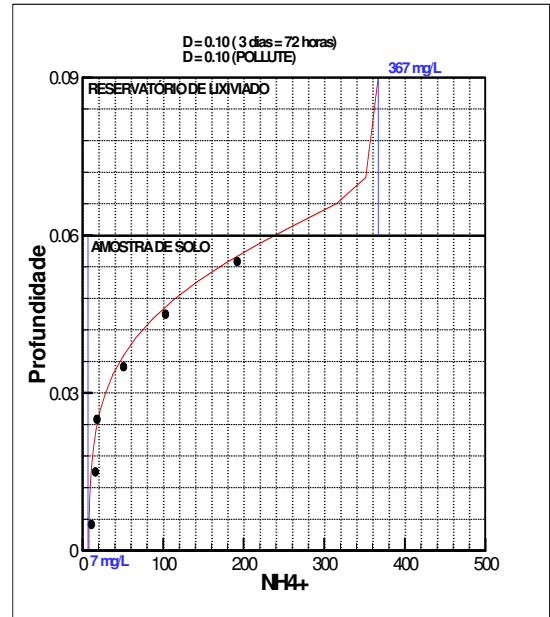


(b)

Figura 61 - Simulações da Difusão do íon Cloreto (3 dias) (a) Pollute (b) MPHMTMP

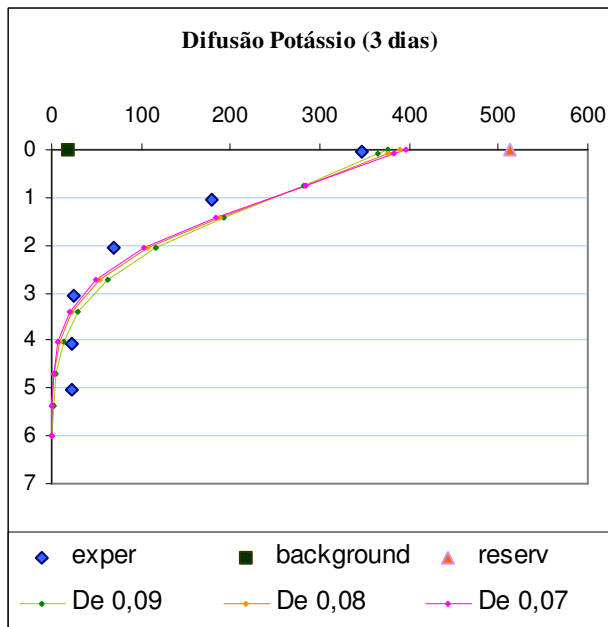


(a)

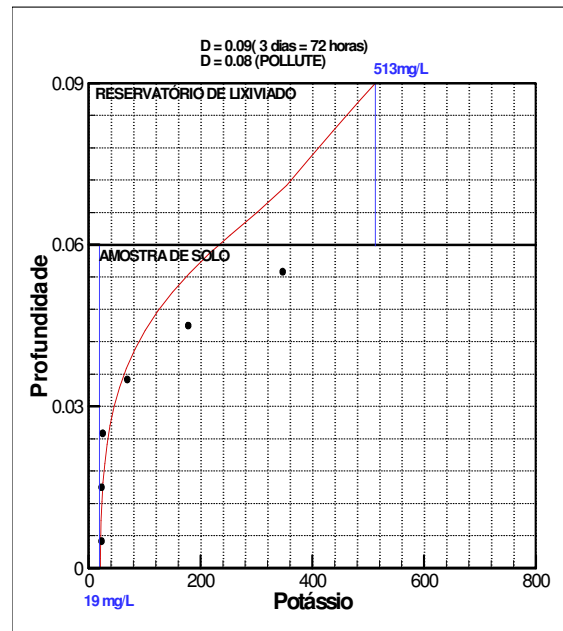


(b)

Figura 62 - Simulações da Difusão do íon Amônio (3dias) (a) Pollute (b) MPHMT

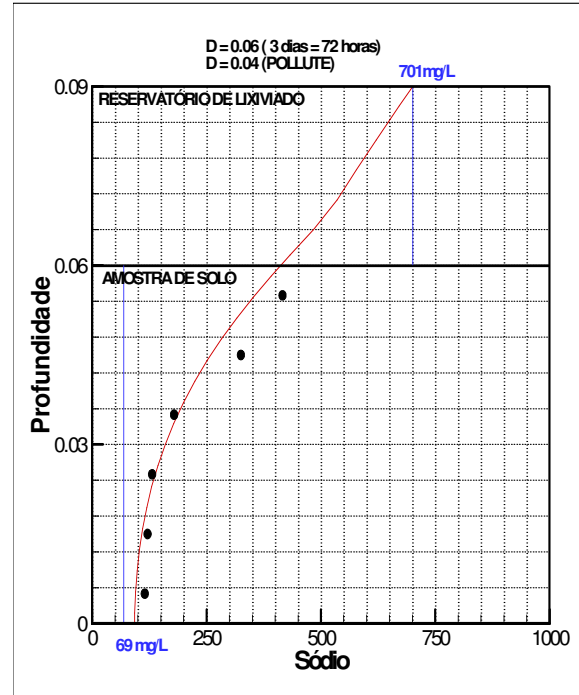
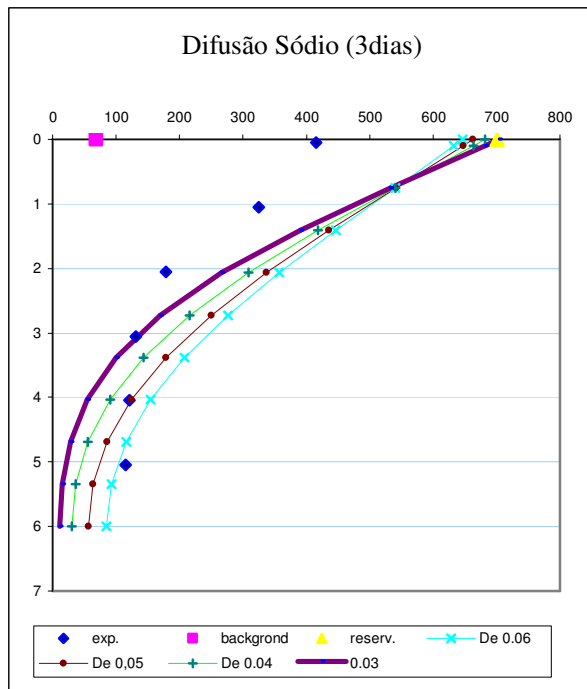


(a)



(b)

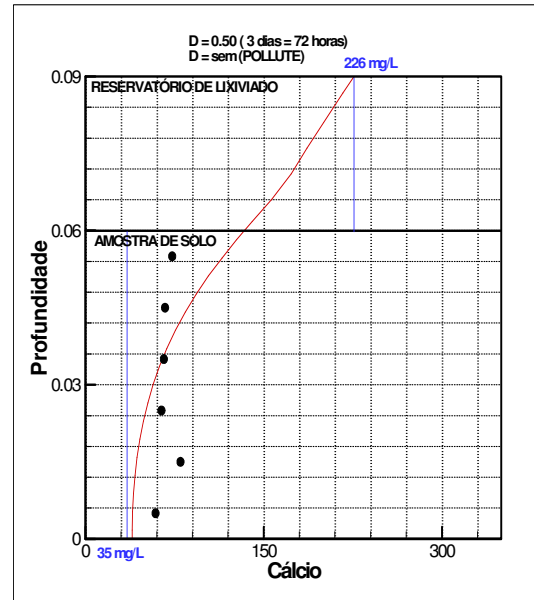
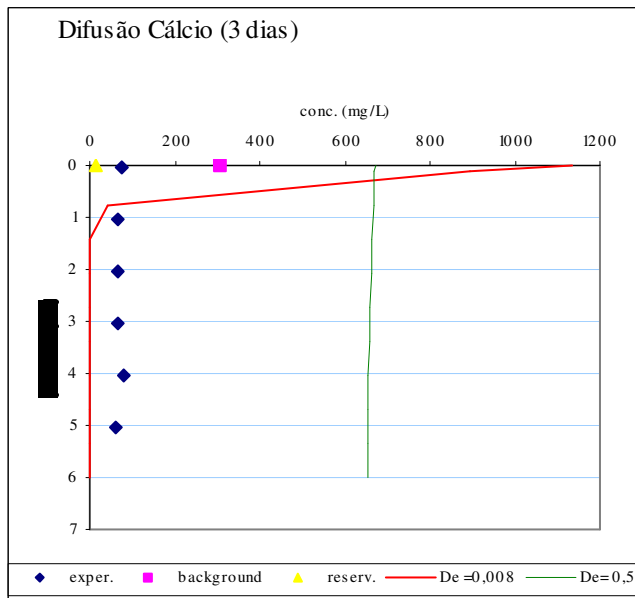
Figura 63 - Simulações da Difusão do íon Potássio (3dias) (a) Pollute (b) MPHMT



(a)

(b)

Figura 64 - Simulações da Difusão do íon Sódio (3 dias) (a) Pollute (b) MPHMT



(a)

(b)

Figura 65 - Simulações da Difusão do íon Cálcio (3 dias) (a) Pollute (b) MPHMT

Os valores do coeficiente de difusão adotados com os dois modelos estão apresentados na Tabela 19. Os resultados para cloreto, amônio e potássio apresentaram-se muito próximos.

No caso do íon sódio o POLLUTE não apresentou um ajuste satisfatório, enquanto o MPHMTMP mostrou um perfil mais próximo do medido. Ao se analisar o valor de D_e para sódio obtido pelo MPHMTMP, de $0,06 \text{ m}^2/\text{ano}$ verifica-se que se encontra próximo ao valor encontrado para o cloreto, visto que, geralmente, estes íons migram simultaneamente, enquanto que o adotado pelo POLLUTE foi de $0,04 \text{ m}^2/\text{ano}$. No caso do íon cálcio não foi possível encontrar nenhum valor que se ajustasse em nenhum dos programas devido ao perfil de difusão constante encontrado.

Tabela 19 – Comparação dos Coeficientes de difusão nas simulações nos dois programas

Parâmetro	Coeficiente de difusão (m^2/ano)	
	POLLUTE	MPHMPT
Cloreto	0,06	0,065
Sódio	0,03	0,06
Amônio	0,1	0,1
Cálcio	(1)	0,5
Potássio	0,08	0,09

(1) Os pontos experimentais não se ajustaram adequadamente

Em Pires (2007) cujos resultados estão resumidos na Tabela 20, foram encontrados para os lixiviados do mesmo aterro valores idênticos nas simulações no MPHMTMP e valores muito próximos para cloreto, amônio e potássio e a mesma dificuldade com o cálcio foi observada.

Tabela 20 – Coeficientes de difusão das simulações realizadas por Pires, 2007

Parâmetro	Coeficiente de difusão (m^2/ano)
	POLLUTE
Cloreto	0,03
Sódio	0,02
Amônio	0,1
Cálcio	(1)
Potássio	0,1

Fonte: Pires, 2007

(1) Os pontos experimentais não se ajustaram adequadamente

4.4.2 – Redução de cor durante a difusão molecular

Na Tabela 21 encontram-se os dados da redução de cor durante a difusão molecular no sobrenadante e em cada camada. O sobrenadante apresentou uma considerável redução de 12%, provavelmente devido à precipitação de alguns compostos orgânicos polares existentes no lixiviado, que pôde ser avaliada visualmente durante a desmontagem da célula de difusão.

A redução apresentada nas outras camadas foi calculada diminuindo-se o valor apresentado no *background* (solo sem lixiviado) do valor encontrado para cada camada. Verifica-se uma redução de cor na faixa de 20 - 40 % nas seis camadas. Na última camada redução de cor apresentou um valor de apenas 7%. Na Figura 66 verifica-se o perfil da redução de cor observada nos ensaios de difusão molecular.

Comparativamente os valores de redução de cor durante a sorção foram mais promissores provavelmente devido ao contanto solo:lixiviado mais intenso.

Tabela 21 - Redução de cor em cada fatia de solo ao longo da difusão.

AMOSTRA/Profundidade	cor (mg -Pt)	Diferença entre lix - amostra	redução % cor
lixiviado bruto	122		
Sobrenadante	71	10	12,3
fatia 1cm	59	22	27,2
fatia 2 cm	51	30	37,0
fatia 3 cm	52	29	35,8
fatia 4cm	59	22	27,2
fatia 5cm	48	40	40,7
fatia 6 cm	74	7	22,7
7 = solo+ H ₂ O	41	40	

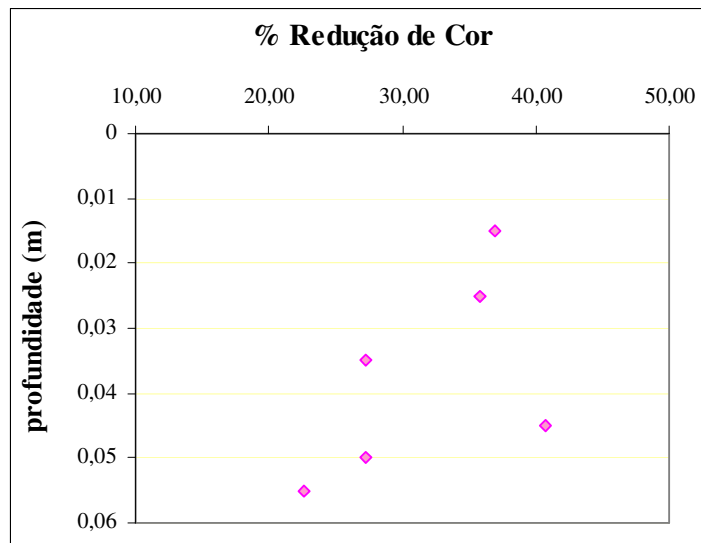


Figura 66 - Redução da cor na difusão (3 dias) com lixiviado e solo de ASRO

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões

Os resultados dos ensaios de sorção de contaminantes (equilíbrio em lote ou *Batch Test*) pelo Método CSI indicaram a capacidade do uso do solo argiloso do Aterro Sanitário de Rio das Ostras como tratamento dos três lixiviados para redução de cor e de valores de DQO das concentrações dos íons amônio, potássio, sódio.

Estes resultados se mostraram promissores, principalmente para redução de cor e redução da concentração do íon cálcio. Os valores de redução de cor ultrapassam 50% para os lixiviados das três localidades. Os maiores valores de redução de cor, em média 60%, puderam ser observados nos ensaios utilizando o lixiviado do Aterro de Morro do Céu. A redução da concentração do íon cálcio ficou acima de 70%, tanto no Aterro de Morro do Céu quanto no de Rio das Ostras. Outro parâmetro, com destaque, foi a redução na faixa de 50 - 60 % dos valores de DQO no lixiviado de Rio das Ostras e com cerca de 30% em Morro do Céu. A redução de cor e dos valores de DQO para o caso do aterro de grande porte foi avaliada pelo Método ECI de sorção de contaminantes onde a concentração de lixiviado foi mantida e variou-se a concentração de solo. Nesse procedimento, a redução de cor variou de 65 a 80%, apresentando uma tendência ao uso de concentrações de solo na faixa de 1 a 5 g/l. A capacidade de sorção do solo para os compostos que dão origem a cor foi de aproximadamente 30 mg-Pt/g solo.

Os resultados indicam que um solo argiloso como do Aterro de Rio das Ostras pode ser parte de um processo de tratamento de lixiviado integrado, principalmente na etapa de polimento (etapa final).

Os ensaios de difusão realizados resultaram em coeficientes de difusão molecular (D_e) simulados pelos modelos computacionais POLLUTE, versão 7, e do MPHMTTP (Multi Phase Heat and Mass Transfer Program) para o solo e o lixiviado do Aterro Sanitário de Rio das Ostras. Os D_e dos íons cloreto e sódio foram respectivamente 0,065 e 0,6 m²/ano, quando se utilizou MPHMTTP e 0,06 e 0,03 m²/ano, quando utilizou POLLUTE; e o D_e para os íons amônio e potássio determinado foi 0,1 e 0,08 m²/ano para o POLLUTE e 0,1 e 0,09 m²/ano para o MPHMTTP, o que indicou um bom ajuste para os dois modelos computacionais. Nenhum dos dois modelos apresentou ajuste satisfatório para o íon cálcio. Foi encontrada uma redução

de cor do lixiviado na faixa de 30% durante a difusão um valor menor do que o encontrado nos ensaios de sorção.

5.2 Sugestões

Os ensaios de redução de cor permitem algumas linhas de atuação: estudo do efeito da variação da concentração na faixa de 1 a 15 g de solo por litro de lixiviado; adicionar o solo ao hidróxido de cálcio, utilizado em diversos processos como pré-tratamento de lixiviado, finalmente seria o uso da sorção em lixiviado pré-tratado de forma estudar a redução da cor e valores de DQO.

Os resultados para redução dos valores de DQO em todos os casos acima também precisariam ser avaliados.

REFERÊNCIAS

- ABNT, NBR 8419, 1984 – Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos - Procedimento
- ALMEIDA, M. L. O. d'; VILHENA, André (Coord.). *Lixo municipal – Manual de gerenciamento integrado*. 2ª Ed. Revisto ampliado. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.
- APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 20th ed, New York, 1998.
- AZIZ, H. A.; ALIAS, S.; ADLAN, M. N.; ASAARI, F. A. H.; ZAHARI, M. S. Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. *Bioresource Technology*, January 2007; 98(1): 218-220.
- BELTRÃO, K. Gi. Q. de B.; JUCÁ, J. F. T.. *Alternativa de tratamento terciário para chorume em aterros sanitários: sistema de barreira bioquímica*. XI SILUBESA – Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28/mar a 02/abr/2004 – Rio Grande do Norte.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, 2002; 25(3): 477-482.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T.; SPENCER, M.. *Introdução à engenharia ambiental*. São Paulo: Prentice Hall, 2005.
- BRASIL, MINISTERIO DO INTERIOR. *Diretrizes Nacionais de Limpeza Urbana: 1ª Fase – Formulação do Programa*. Rio de Janeiro: Sema/CNDU/Abes, 1983.
- CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B.. Landfill Leachate Management in Istambul: applications and alternatives. *Chemosphere*, May 2005; 59 (6): 819-829,.
- CAMPOS, J. C.; SILVA, U. A. da; VARGAS, A. B. *Tratamento Biológico de Chorume Oriundo do Aterro Sanitário do Município de Pirai (RJ)*. XI SILUBESA – Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28/mar a 02/abr/2004 – Rio Grande do Norte.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S. Argilas Especiais; Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. *Química Nova*, 2007; 30 (5): 1282-1294.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução nº 01, de 23 de janeiro de 1986.
- EPA – United State Environmental Protection Agency (1992) – Batch – Type procedures for estimating soil adsorption of chemicals, in Technical Resource Document, 100 p.
- EUROPEAN COMMUNITY. Council Directive 99/31/EC of April 1999 on The Landfill of Waste. Official Journal of European Union, Brussels, Belgium, 16.07.199, L182.

FERREIRA, J. A. Resíduos sólidos: perspectivas atuais. In: *Resíduos sólidos, ambiente e saúde – Uma visão multidisciplinar*. SISSINO, Cristina Lúcia Silveira; OLIVEIRA, Rosália Maria de (Org). Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2000. p.19-40.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C. E.; PORTO, L. M. *Clarification of cottonseed oil how structural proprieties of treated bentonites by acid affect bleaching efficiency*. Latin American Applied Research, Jan-Mar 2006; Vol. 36 nº 1, Baía Blanca.

GANIGUÉ, R.; LÓPEZ, H.; BALAGUER, M.D.; COLPRIM, J. Partial Ammonium Oxidation as nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Research*, August 2007; 41(15): 3317-3326.

GIORDANO, G. *Análise e formulação de processos para tratamento de chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos*. Tese de Doutorado, Dep. de Ciências dos Materiais e Metalurgia. PUC – RIO, set. 2003.

GIORDANO, G.; FERREIRA, J. A.; PIRES, J. C. de A.; RITTER, E.; CAMPOS, J. C.; ROSSO, T. C. de A. *Tratamento do chorume do Aterro Metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro – Brasil*. In: XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária Y Ambiental, 2002, Cancun, México. Anais do XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária Y Ambiental.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTATÍSTICA (IBGE). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Rio de Janeiro: IBGE, 2000.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M., C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, abr/jun 2006; V.II, nº 2. Rio de Janeiro.

LEITE, A. L. *Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular*. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia, Universidade de São Carlos, São Carlos/SP, 2001.

MANNARINO, C. F.. *Uso de Wetland sub-superficial no tratamento de efluente de estação de chorume por lodos ativados*. Dissertação de Mestrado apresentado no Centro de Tecnologia e Ciências da Faculdade de Engenharia. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente UERJ, outubro 2003.

MEIRA, J. C. R.. *O Chorume do Aterro Sanitário de Goiânia: tratamento por floculação/degradação fotoquímica e custos operacionais*. Dissertação de Mestrado apresentado no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, julho 2003.

MONJE-RAMIREZ, I.; ORTA de VELÁSQUEZ, M. T.. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. *Water Research*, May 2004; 38 (9): 2359-2367.

MOSER, G. I. F.; SOBRINHO, P. A.. *Estudo de nitrificação de líquido percolado de aterro sanitário utilizando-se sistemas de lagoa aerada e lodos ativados*. XI SILUBESA – Simpósio

Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28/mar a 02/abr/2004 – Rio Grande do Norte.

MUMIN, M. A.; KHON, M. M. R.; AKHTER, K. F.; UDDIN, M. J. Potentiality of open burnt clay as an absorbent for the removal of Congo Red from aqueous solution. *Int. Journal Environmental Science*, 2007; 4(4): 525-532.

NTAMPOU, X.; ZOUBOULIS, A. I.; SAMARAS, P..Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. *Chemosphere*, Volume 62, (5) February 2006: 722-730.

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

PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Integrações de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2004; vol 9, nº 4, Rio de Janeiro, out/dez.

PINTO, C. de S.. *Curso Básico de Mecânica dos Solos em 16 aulas*. Oficina de textos. São Paulo, 2000.

PIRES, J. A.. *Estudo de Barreira de Proteção com solo compactado em célula experimental no Aterro Sanitário de Rio das Ostras (RJ)*. Dissertação de Mestrado apresentado no Centro de Tecnologia e Ciências da Faculdade de Engenharia. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente UERJ, março 2007.

RICKLEFS, R. A Economia da Natureza, Guanabara Koogan, 5ª Edição, 2003.

RITTER, E.; CAMPOS, J. C. Avaliação de sorção e difusão molecular de íons inorgânicos de chorume e da argila orgânica do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ). *Solos e Rochas*, 2006; 29 (11): 77-88.

RITTER, E. *Efeito da Salinidade na Difusão e sorção de alguns íons orgânicos em um solo argiloso saturado*. Tese de Doutorado – Programa de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1998.

RITTER, E.; MOTA, M. F. P.; CAMPOS, J., C.; VENTURA, M. A. *Soil contamination profiles at Marambaia, M.S.W. Landfill, Brazil*. 5th International Congress on Environmental Geotechniques Proceedings, CD-ROM, 2006.

ROSSI, M.; GIANAZZA, M.; ALAMPRESE, C.; STANGA, F. *Food Chemistry*, 2003; 82: 291-296.

ROWE, K. R.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER J. R. *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. E&FN SPON, 390p, 1975.

SHU, Hung-Yee; FAN, Hung-Jung; CHANG, Ming-Chin; HSIEH, Wen-Pin. Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps. *Journal of Hazardous Materials B* 129, 2006; 129: 73-75.

SILVA, V. da. *Variáveis de Acidez em função da mineralogia do solo*. Dissertação de mestrado, Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, 2006.

SISINNO, C. L. S.. *Destino dos resíduos sólidos urbanos e industriais no Estado do Rio de Janeiro: Avaliação da toxicidade dos resíduos e suas implicações para o ambiente e para a saúde humana*. Doutorado apresentado na Escola Nacional de Saúde Pública, Novembro 2002.

SISSINO, C. L. S.; OLIVEIRA, R. M. de. *Impacto Ambiental dos Grandes Depósitos de Resíduos Urbanos e Industriais*. In: Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde – Uma Visão Multidisciplinar. SISSINO, C. L. S.; OLIVEIRA, Rosália Marie de (Org.). Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ – 2000, pg. 59-78.

TCHOBANOGLUS, G; THIESEN H.; VIGIL S.. *Integrated Solid Waste Management Enginnering Principles and Management Issues*. McGraw-Hill, Inc. 1993.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, Loubna; GHRABI, Ahmed. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydroxyn peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, 2007; 140: 316-324.

WU, J J., WU C-C; MA, H-We; Chang C-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 2004; 54: 997-1003.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M.; WARKENTIN, B. P. *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier Science B.V. 1992.

ZIYANG, L; YOUCAI, Z.. Size-fraction and characterization of refuse landfill leachate by sequential filtration using membranes with varied porosity. *Journal of Hazardous Materials* – available on line. 13 January 2007.