

COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO EM VERMICULITA EXPANDIDA E ZEÓLITA

P. A. STEINER-FERREIRA¹, A. P. SCHEER² e M. C. B. BRAGA

¹ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Hidráulica e Saneamento

² Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: patyasteiner@yahoo.com.br

RESUMO – Os efluentes com alta concentração de nitrogênio amoniacal, quando descartados em corpos hídricos sem prévio tratamento, podem causar, entre outros danos ao meio, a eutrofização dos corpos aquáticos. Assim, para esses efluentes é necessário um tratamento que permita a sua remoção como, por exemplo, a adsorção. O objetivo desta pesquisa foi estudar e comparar a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processo de adsorção utilizando vermiculita expandida e zeólita como adsorventes. Foram realizados ensaios em batelada para a determinação da cinética e das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. O tempo de equilíbrio de adsorção do nitrogênio amoniacal utilizando a vermiculita expandida foi de 8, enquanto para a zeólita foi de 12 horas. A isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste dos resultados para a vermiculita, enquanto para a zeólita foi a isoterma de Freundlich.

1. INTRODUÇÃO

O lixiviado de aterros sanitários é caracterizado por valores elevados de pH, de alcalinidade e de metais; também apresenta concentração de matéria orgânica e inorgânica. Entre as substâncias encontradas no lixiviado, o nitrogênio amoniacal deve receber especial atenção, pois está associado à toxicidade em ambientes naturais e sistemas de tratamento biológico (LI e ZHAO, 2001; KJELDSEN et al., 2002; JOKELA et al., 2002).

Efluentes com alta concentração de nitrogênio amoniacal, quando descartados em cursos da água sem prévio tratamento, podem estimular o crescimento de algas, provocar depleção da concentração de oxigênio dissolvido e apresentar toxicidade à biota do ecossistema aquático (FATTA et al., 1999; DU et al., 2005).

A tratabilidade do lixiviado depende da sua composição e características, da natureza da matéria orgânica presente, das oscilações de vazão ao longo do dia e do ano, bem como da idade do lixiviado (CHEUNG et al., 1997). Recentemente, diferentes tecnologias, incluindo tratamentos biológicos e físico-químicos, têm sido aplicadas não somente para minimizar a geração dos contaminantes tóxicos do lixiviado, como também para enquadrar o efluente aos padrões de lançamento em corpos receptores (PALA e ERDEN, 2004).

Os processos biológicos são mais efetivos para o tratamento de lixiviados jovens, que apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica biodegradável. Os compostos refratários, em especial as substâncias húmicas e as elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal do lixiviado estabilizado, dificultam o tratamento biológico, sendo que nestas condições os tratamentos físicos e químicos, devem ser utilizados como refinamento do tratamento biológico (TATSI et al., 2003; KURNIAWAN et al., 2006).

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

Portanto, visando à adequação das características do lixiviado do Aterro Sanitário de Curitiba para o lançamento em corpo hídrico receptor, esta pesquisa estudou a adsorção em vermiculita expandida e zeólita como alternativa para a remoção de nitrogênio amoniacal.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento da pesquisa foram realizados ensaios em batelada para a determinação da cinética de adsorção e das isotermas de Langmuir e Freundlich, conforme descrito a seguir.

2.1. Determinação da cinética de adsorção

Para a determinação da cinética de adsorção foram realizados experimentos com o lixiviado após tratamento (P2). O procedimento experimental consistiu na transferência de um volume de 100 mL do lixiviado para frascos Erlenmeyer contendo, aproximadamente, 3,33 g de adsorvente (vermiculita e zeólita). Os frascos foram vedados com três camadas de Parafilm® e, em seguida, colocados em incubadora com agitação orbital, marca Tecnal, modelo TE-421, a 25 °C sob agitação de 50 rpm.

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

A massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente em cada tempo (q_t) foi determinada por balanço de massa, por meio da Equação (1). As alíquotas retiradas nos tempos indicados foram analisadas para a determinação da concentração de nitrogênio amoniacal de acordo com metodologia especificada pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). A leitura foi realizada por espectrofotometria de luz visível, em espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-1601PC, no comprimento de onda de 640nm, tendo sido utilizadas cubetas de quartzo de 5mL.

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

em que:

C_0 = concentração inicial de adsorvato (mg/L)

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

V = volume da batelada (L)

m = massa do material adsorvente (g)

A eficiência da remoção do nitrogênio amoniacal pelo processo de adsorção foi calculado utilizando-se a Equação (2).

$$Eficiência(\%) = \frac{C_{lix.bruto} - C_{lix.adsorv}}{C_{lix.bruto}} \times 100 \quad (2)$$

em que:

$C_{lix.bruto}$ = concentração do líquido bruto (mg/L)

$C_{lix.adsorv}$ = concentração do líquido após adsorção (mg/L)

2.2. Determinação da isoterma de adsorção

Os experimentos para a obtenção das isotermas de adsorção do nitrogênio amoniacal foram realizados em triplicata, a 15 °C, 23 °C e 30 °C. Alíquotas diluídas de 100 mL de líquido tratado P2 (700 mg/L, 550 mg/L, 450 mg/L, 350 mg/L e 200 mg/L) foram adicionados a frascos Erlenmeyer contendo 3,33 g de vermiculita e zeólita e, então, submetidas à agitação constante a 50 rpm, no tempo de equilíbrio determinado pela cinética de adsorção. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}), em mg/g, foi determinada por balanço de massa conforme Equação 3.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (3)$$

em que:

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

Os dados experimentais das isotermas foram modelados por meio de regressão não linear empregando-se os modelos de Langmuir e Freundlich (Equações (4) e (5), respectivamente), apresentados a seguir.

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

em que:

C_e (mg/L) = Concentração do soluto presente na solução em equilíbrio

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

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

em que:

K_F ((mg/g)(L/mⁿ) e n são constantes dependentes da temperatura; sendo que a constante K_F está relacionada à capacidade de adsorção do sólido e $1/n$ indica a intensidade de adsorção. Geralmente n encontra-se na faixa de 1 a 5. A adsorção é favorável quando $1 < n < 10$. Assim, se o valor de $1/n$ for menor que 1, o processo de adsorção é favorável (BULUT e AYDIN, 2006).

De posse dos dados de equilíbrio foi aplicado o parâmetro estatístico SS (*Sum of Squares*), calculado pela Equação (6). Este parâmetro fornece um forte argumento da adequação de cada modelo à descrição dos dados. Quanto menor o valor de SS, melhor será o ajuste.

$$SS = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (q_{teórico} - q_{experimental})^2} \quad (6)$$

em que:

SS = soma dos quadrados

n = número de medidas utilizadas no cálculo

$q_{teórico}$ = q do ajuste

$q_{experimental}$ = q obtido experimentalmente

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Cinética do processo de adsorção

Para determinar o tempo de equilíbrio da adsorção em vermiculita e em zeólita os experimentos de cinética foram realizados com o lixiviado de P2, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Capacidade de adsorção e eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal em vermiculita e zeólita

Tempo (min.)	Vermiculita		Zeólita	
	q^a	Efic. (%)	q^a	Efic. (%)
15	1,78±0,0	7,4±0,2	1,45±0,4	7,6±1,3
30	5,98±0,9	12,0±7,0	1,65±0,5	8,6±1,6
60	8,23±1,3	20,4±2,3	1,97±0,3	10,4±0,7
240	10,04±1,5	32,5±2,1	2,94±0,4	15,4±1,5
480	12,14±0,6	34,8±2,4	3,76±0,5	19,7±2,1
720	12,29±0,7	34,7±3,1	5,14±0,6	27,0±1,8
1440	12,53±0,4	34,4±0,1	5,78±0,6	30,3±2,9
2880	12,85±0,9	35,1±4,0	6,88±0,7	33,7±3,5

^a q médio: capacidade de adsorção ($\text{mg}_{\text{adsorvato}} / \text{g}_{\text{adsorvente}}$)

^b Conc. Inicial: 796,41 mg N-NH₃/L

A partir dos dados apresentados na Tabela 1 foi possível determinar que o tempo de equilíbrio de adsorção de nitrogênio amoniacal em vermiculita foi de 8 horas (480 min), enquanto para a zeólita foi de 12 horas (720 min). A diferença entre os valores de capacidade de adsorção e de tempo pode ser devida à diferença entre as características e a composição química de cada adsorvente. Assim, é possível afirmar que a vermiculita possui uma capacidade de adsorção final (12,85mgN-NH₃ / g_{adsorvente}) maior que a zeólita (6,88 mgN-NH₃ / g_{adsorvente}).

3.2. Isotermas do processo de adsorção

Os tempos de realização dos experimentos foram os tempos de equilíbrio determinados pelos experimentos de cinética, de 8 e de 12 horas, para a vermiculita e para a zeólita, respectivamente. Entretanto, para garantir que o equilíbrio tivesse sido alcançado, o tempo de duração do experimento foi expandido para 10 horas para a vermiculita e para 16 horas para a zeólita. Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 2 - Capacidade de adsorção da vermiculita a 15 °C, 23 °C e 30 °C

Concentração (mg N-NH ₃ /L)	Temperatura (°C)		
	15	23	30
200	1,30 ± 0,15	1,33 ± 0,18	1,30 ± 0,21
350	2,37 ± 0,13	2,38 ± 0,18	3,04 ± 0,11
450	2,91 ± 0,68	3,12 ± 0,30	2,91 ± 0,68
550	3,31 ± 0,86	3,82 ± 0,55	4,30 ± 0,44
700	4,04 ± 0,12	4,40 ± 0,52	5,10 ± 0,00

Tabela 3 - Capacidade adsorção da zeólita a 15 °C, 23 °C e 30 °C

Concentração (mg N-NH ₃ /L)	Temperatura (°C)		
	15	23	30
200	0,22 ± 1,12	0,80 ± 0,14	0,77 ± 0,15
350	3,08 ± 0,24	3,68 ± 0,19	3,12 ± 0,25
450	3,69 ± 0,52	4,92 ± 0,19	5,22 ± 0,95
550	4,76 ± 0,33	5,23 ± 0,51	6,02 ± 0,38
700	6,42 ± 0,21	7,27 ± 0,65	7,89 ± 0,17

A análise dos dados experimentais utilizados para a obtenção das isotermas (Tabela 2 e 3) permite afirmar que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura e com a concentração inicial. Para a determinação das isotermas de Langmuir e Freundlich os experimentos foram conduzidos às mesmas temperaturas (15°C, 23°C e 30°C).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados para os parâmetros das isotermas ajustadas aos dados experimentais.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich

		Temperatura (°C)					
		Vermiculita			Zeólita		
		Temperatura (°C)					
Isoterma	Parâmetro	15	23	30	15	23	30
Langmuir	R ²	0,99	0,99	0,97	0,93	0,93	0,96
Freundlich	R ²	0,99	0,99	0,96	0,93	0,93	0,96

Nota: R² = coeficiente de correlação

Da Tabela 4 é possível observar que para as três temperaturas, para ambos adsorventes, os valores para o coeficiente de correlação (R²) são semelhantes para as duas isotermas. Assim foi necessário aplicar o método estatístico SS, para determinar qual das duas isotermas seria a mais adequada para os dados experimentais. Na Tabela 5 são apresentados os resultados da aplicação da ferramenta estatística.

Tabela 5 - Valores de SS para cada um dos modelos e temperaturas estudados

	Vermiculita			Zeólita		
	TEMPERATURA (°C)					
	15	23	30	15	23	30
MODELO						
Langmuir	0,03	0,05	0,10	0,24	0,25	0,22
Freundlich	0,04	0,06	0,11	0,20	0,21	0,20

Como pode ser observado, o modelo da isoterma de Langmuir aplicado à vermiculita, ajustou-se melhor aos dados experimentais para o lixiviado. Isso significa que a adsorção é restrita à monocamada, isto é, apenas um número fixo de sítios acessíveis estão disponíveis na

superfície adsorvente, e todos os sítios possuem a mesma energia. Dessa forma, cada sítio pode reter uma única molécula do adsorvato. Além disso, assume-se que a adsorção é reversível (SEADER e HENLEY, 2006). Por outro lado, para zeólita, o modelo da isoterma de Freundlich foi aquele que apresentou melhor adequação aos dados experimentais. Isso significa que não é previsto o estado de saturação do processo de adsorção. Desta forma, a adsorção pode ser considerada em várias camadas (REED e MATSUMOTO, 1993).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dos resultados obtidos, é possível afirmar que o tempo de equilíbrio de adsorção de nitrogênio amoniacal foi de 8 horas para a vermiculita e de 12 horas para a zeólita. Os ensaios de cinética permitem afirmar que existe uma diferença na capacidade de adsorção para cada adsorvente. Os valores das capacidades de adsorção de 12,85 mg N-NH₃/g_{vermiculita} e de 6,88 mg N-NH₃/g_{zeólita} salientam a diferença entre as características físico-químicas de cada adsorvente utilizado. Diferença que se estende na determinação das isotermas. Enquanto para a vermiculita, o modelo de isoterma que melhor se ajusta é o de Langmuir, para a zeólita é o modelo de Freundlich. Assim, é possível afirmar que para a vermiculita, a adsorção ocorre em monocamada, e para a zeólita, a adsorção pode ser em uma ou várias camadas.

5. REFERÊNCIAS

- APHA; AWWA e WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th. edition. Washington: APHA, AWWA, WEF, 1998.
- AZIZ, H.A.; ADLAN, M.N.; ZAHARI, M.S.M; ALIAS, S. Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH₃) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. *Waste Manag. Res.*, v. 22, p. 371–375, 2004.
- BULUT, Y; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalin.*, v. 194, p. 259 – 267, 2006.
- CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosph.*, v. 59, p. 819–829, 2005.
- CHEUNG, K.C.; CHU, L.M.; WONG, M.H. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water Air Soil Pollut.*, v. 94, p. 209–221, 1997.
- COTMAN, M.; GOTVAJN, A. Z. Comparison of different physic-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. *J Haz. Mat.*, v. 178, p. 298-305, 2010.
- DIAMADOPOULOS, E. Characterization and treatment of recirculation stabilized leachate. *Water Res.*, v. 28, p. 2439–2445, 1994.
- DU, Q.; LIU, S.J.; CAO, Z.H.; WANG, Y.Q. Ammonium removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Sep. Purif. Technol.*, v. 44, n. 3, p. 229–234, 2005.

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

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

KARADAG, D.; TOK, S.; AKGUL, E.; TURAN, M.; OZTURK, M.; DEMIR, A. Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gördesclinoptilolite. *J. of Haz. Mat.*, v. 153, p. 60 – 66, 2008.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Bior. Tec.*, v. 94, p. 285 – 291, 2004.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTESEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Review in Env. Sci. and Tec.*, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. of Haz. Mat. B*, v. 129 p. 80-100, 2006.

LI, X.Z.; ZHAO, Q.L.; HAO, X.D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Wast. Man.*, v. 19, p. 409–415, 1999.

LI, X.Z.; ZHAO, Q.L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium–nitrogen as pretreatment. *Chemosp.*, v. 44, p. 37–43, 2001.

PALA, A.; ERDEN, G. Chemical Pretreatment of landfill leachate discharge into municipal biological treatment systems. *Envir. Eng. Sc.*, v. 21, n. 5, 2004.

REED B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. *Separ. Sc. and Tec.*, v. 28, n. 13 e 14, p. 2179 - 2195, 1993.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. Separation process principles. 2ª ed., Hoboken, N. J.: J. Wiley, 2006.

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