



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental

Rosana Gouvêa Maurício

TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE MEMBRANAS E ZEÓLITA NATURAL

Rio de Janeiro
2014



Rosana Gouvêa Maurício

TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE MEMBRANAS E ZEÓLITA NATURAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadoras: Prof^ª. D.Sc. Juacyara Carbonelli Campos

Prof^ª. D. Sc. Maria Cristina Moreira Alves

Rio de Janeiro 2014

Maurício, Rosana Gouvêa.

Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Utilizando
Processos de Separação de Membranas e Zeólita Natural/
Rosana Gouvêa Maurício. 2014.

106.:Il. Color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental).Universidade
Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola Politécnica e Escola
de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadoras: Juacyara C. Campos e Maria Cristina Moreira Alves

1. Membrana de Microfiltração. 2. Membrana de Nanofiltração. 3.
Zeólita Natural. 4. Lixiviado de Aterro Sanitário. 5. Remoção de
Matéria Orgânica. 6. Remoção de Nitrogênio Amoniacal -
Dissertação. I. Campos, Juacyara Carbonelli (orient.). II. Alves,
Maria Cristina Moreira (orient.). III. Universidade Federal do Rio
de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Título.



TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE MEMBRANAS E ZEÓLITA NATURAL

Rosana Gouvêa Mauricio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia
Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Banca examinadora:

Profª. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc. (orientadora)
Escola de Química/ UFRJ

Profª. Maria Cristina Moreira Alves, D.Sc. (orientadora)
Escola Politécnica/ UFRJ

Profª. Magali Christe Cammarota, D.Sc.
Escola de Química/UFRJ

Profª. Daniele Maia Bila, D.Sc.
Programa de Engenharia Sanitária e Ambiental/UERJ

Bianca Ramalho Quintaes, D.Sc.
COMPANHIA MUNICIPAL DE LIMPEZA URBANA
(COMLURB)

Rio de Janeiro
2014

Dedico esta dissertação à minha filha Luana,
à minha mãe Paulina e à minha irmã
Rosemary, sempre amigas e companheiras.

Há duas formas para viver sua vida.
Uma é acreditar que não existem milagres.
A outra é acreditar que todas as coisas são
um milagre.

Albert Einstein 1879 - 1955

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS sempre.

À Profª Juacyara Carbonelli Campos, pela orientação neste trabalho. Agradeço pela atenção, paciência, dedicação e amizade. Minha admiração e respeito.

À Profª Maria Cristina Moreira Alves, pela orientação neste trabalho, pela atenção, paciência e amizade. Também a minha admiração e respeito.

Meu agradecimento e admiração à Profª Verônica Calado por sua generosidade, amizade.

Aos técnicos do LABTARE, Leandro Matosinhos e Mariana Santos Lemos, pela amizade, competência e profissionalismo. Por toda ajuda e atenção a mim dispensados e aos momentos de descontração.

Ao Ronei de Almeida, pela amizade e ajuda nos trabalhos de bancada na realização deste trabalho e por seu bom humor.

Aos técnicos do Laboratório de Química Inorgânica (DPI), Hélio, Alice, Maria Júlia e Wilson.

Aos amigos do LABTARE Alyne, Érica, Cleber, Carla Sant'Anna, Iuri, Carla Rênes, Débora, Larissa, Jarina, Diego, Gabriel, Adriana Lau, Bianca, Letícia, Leonardo e Bruno pela convivência e alegria.

Ao André e a Layla pela ajuda nos momentos solicitados e pelos momentos de descontração.

Aos amigos do LABTeR, Felipe, Renata, Sirley pelo carinho e amizade.

Agradeço aos amigos do LADEQ e do DEQ.

À Profª Renata Simão pela amizade e possibilidade de realização das análises e a equipe do laboratório pela realização das análises de MEV/EDS.

Ao técnico Alex Constantino, agradeço pela ajuda e disposição sempre que solicitado e à Julliane, pela realização das análises de BET.

À Zeorsob pelo envio da amostra de zeólita clinoptilolita.

À COMLURB (Companhia de Limpeza Urbana do Município do Rio de Janeiro) pelo envio das amostras de lixiviado.

E a todos que de uma maneira ou de outra me ajudaram a chegar até aqui.

Resumo

Maurício, Rosana Gouvêa. **TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE MEMBRANAS E ZEÓLITA NATURAL** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Os aterros sanitários, embora sejam considerados uma solução segura, geram efluentes e emissões que causam impactos ambientais significativos, devendo então ser coletados e tratados de forma adequada, para que não sejam dispostos no meio ambiente trazendo prejuízos ao solo, ar, águas superficiais e subterrâneas. No aterro, o resíduo sólido sofre uma série de reações físico-químicas e biológicas, sendo gerados o biogás e o lixiviado nessas reações. Por possuírem elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica refratária, os lixiviados de aterro sanitário devem passar por tratamento adequado antes de serem descartados. Este estudo teve como objetivo avaliar o uso de processo com separação por membranas de microfiltração e nanofiltração, seguido de utilização de zeólita clinoptilolita no tratamento de lixiviado oriundo do Aterro de Gericinó (RJ). Os resultados mostraram que o sistema de microfiltração seguido de nanofiltração foi eficiente para a remoção de matéria orgânica, com remoção média de 73% de DQO, 84% de COT e 93% de Abs 254 nm. O lixiviado permaneceu com elevada concentração de nitrogênio amoniacal (em média, 972 mg/L) sendo recolhido e submetido ao tratamento com zeólita natural em estado pulverizado. Os resultados demonstraram que, apesar da matéria orgânica presente no lixiviado competir pela adsorção na zeólita, foi possível remover 70% de nitrogênio amoniacal. Portanto, o processo de separação por membranas, seguido de polimento com zeólita, mostrou-se muito eficaz no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Palavras-chaves: aterro sanitário, lixiviado, microfiltração, nanofiltração, matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, zeólita.

Abstract

Maurício, Rosana Gouvêa. **LANDFILL LEACHATE TREATMENT USING MEMBRANE SEPARATION PROCESSES AND NATURAL ZEOLITE**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Even though sanitary landfills can be considered a safe solution for solid waste disposal, it generates liquid and gas effluents that cause significant environmental impacts. The leachate must be collected and treated appropriately, so that they are not discharged into the environment causing damage to the soil, air, surface and underground water. Solid waste in landfills undergoes a series of physical, chemical and biological reactions, generating biogas and leachate. As leachate presents a high concentration of ammonia nitrogen as well as refractory organic matter, it must undergo appropriate treatment before safe disposal. This study aimed to evaluate the use of membrane separation process, microfiltration and nanofiltration, followed by the use of clinoptilolite zeolite to treat the leachate from Gericinó Landfill (RJ). The results showed that the microfiltration followed by nanofiltration system was effective for removal of organic matter with an average removal of 70% of COD, 84% TOC and 93% of Absorbance at 254nm. After these processes, the leachate remained with a high ammonia concentration (972 mg/L average). So, an additional treatment of the leachate with natural zeolite in powder state was proposed afterwards, leading to results showing that, in spite of competition of the organic matter present in the leachate for adsorption on the zeolite, it was possible to get a 70% removal of ammonia nitrogen. Therefore, the membrane separation process followed by polishing with zeolites proved to be very effective in treating landfill leachate.

Keywords: landfill leachate, microfiltration, nanofiltration, organic matter, ammonia nitrogen, zeolite.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1.	Características de Lixiviados de Aterros de Resíduos	18
3.3	Formas de Nitrogênio presentes nos Lixiviado de Aterros de Resíduos	24
3.4	Processos de Tratamento de Lixiviado de Aterro de Resíduos	26
3.5.1	Caracterização e Operação dos Processos de Separação por Membranas	32
3.5.3	Membrana de Nanofiltração (NF)	36
3.5.4.	Processos de Separação por Membranas Aplicados ao Tratamento de Lixiviados	37
3.6.1	Composição de Zeólita	41
3.6.2.	Zeólita Clinoptilolita.....	45
3.6.3	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	46
3.6.5	Utilização de Zeólitas no Tratamento de Lixiviados	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1	Aterro de Gericinó.....	50
4.1.2	Coleta do Lixiviado	51
4.2	Processo de Separação por Membranas no Lixiviado de Aterro de	52
	Resíduos	52
4.2.1	Etapa de Microfiltração do Lixiviado	52
4.3	Caracterização da Zeólita Clinoptilolita	55
4.3.1	Análise da massa específica dos sólidos	56
4.3.3	Análise de BET	57
4.3.4	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
4.3.6	Ativação da Zeólita.....	58

5.1	Caracterização do Lixiviado Bruto.....	60
5.2	Etapa de Microfiltração do Lixiviado Bruto	62
5.3	Etapa de Nanofiltração do Lixiviado Microfiltrado	66
5.4	Utilização de zeólitas para remoção de nitrogênio amoniacal	69
5.4.1	Ensaio para a caracterização da Zeólita.....	69
5.4.2	Ensaio de adsorção com zeólita virgem e zeólita ativada com o permeado da nanofiltração	77
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

Lista de Figuras

Figura 1	Distribuição do nitrogênio amoniacal em função do pH	25
Figura 2	Representação esquemática do Processo de Separação com Membrana	28
Figura 3	Classificação das membranas quanto à estrutura e morfologia	29
Figura 4	Filtração frontal ou convencional	30
Figura 5	Filtração tangencial ou fluxo cruzado	31
Figura 6	Gráfico ilustrativo da queda do fluxo de permeado através dos fenômenos de polarização por concentração ou “ <i>fouling</i> ”	35
Figura 7	Ilustração da estrutura de uma zeólita	41
Figura 8	Ilustração da representação da estrutura do tipo “gaiola” de uma zeólita	44
Figura 9	Esquema dos experimentos realizados no presente estudo	50
Figura 10	Módulo de filtração em bancada utilizado para microfiltração	52
Figura 11	Resultados de fluxo de permeado do processo de microfiltração nas pressões de 0,5; 1 e 1,5 bar de acordo com o grau de recuperação	62
Figura 12	Resultados de fluxo de permeado do processo de microfiltração nas pressões de 0,5; 1 e 1,5 bar de acordo com o tempo de operação	64
Figura 13	Lixiviado bruto (A) e lixiviado após a microfiltração (B) utilizando a pressão de 0,5 bar	65
Figura 14	Resultados de fluxo de permeado com o tempo de operação com as membranas de Nanofiltração	67
Figura 15	Ilustração da remoções dos poluentes nas etapas de microfiltração(A) e nanofiltração (B)	68
Figura 16	Resultados da análise de adsorção e dessorção da amostra da zeólita virgem	72
Figura 17	Resultados da análise de adsorção e dessorção da amostra da zeólita ativada	72
Figura 18	Micrografia da zeólita virgem	73
Figura 19	Micrografia após o tratamento de ativação da zeólita	74

Figura 20	Partícula da zeólita virgem analisada pelo EDS	74
Figura 21	Ilustração gráfica com os elementos presentes na partícula em destaque na Figura 20 da zeólita virgem	75
Figura 22	Análise de partícula da zeólita virgem após contato com permeado da nanofiltração	75
Figura 23	Ilustração gráfica dos elementos encontrados na partícula em destaque na Figura 22 da zeólita após contato com permeado	76
Figura 24	Análise de uma partícula da zeólita ativada após contato com permeado nanofiltrado	76
Figura 25	Ilustração gráfica dos elementos encontrados na partícula em destaque na Figura 24 da zeólita após contato com permeado nanofiltrado	77

Lista de Tabelas

Tabela 1	Caracterização de alguns parâmetros de lixiviados de aterros brasileiros	21
Tabela 2	Alguns processos utilizados no tratamento de lixiviado de aterros de resíduos	26
Tabela 3	Características básicas dos principais Processos por Separação com Membranas que empregam a pressão como força motriz	31
Tabela 4	Vantagens e desvantagens do PSM por microfiltração	36
Tabela 5	Trabalhos da literatura que utilizam PSM	39
Tabela 6	Algumas espécies de zeólitas e suas fórmulas simplificadas	44
Tabela 7	Pesquisas envolvendo as zeólitas clinoptilolita no tratamento de lixiviados	49
Tabela 8	Metodologia APHA utilizadas para determinação dos parâmetros das análises analisadas	51
Tabela 9	Dados técnicos das membranas de nanofiltração	55
Tabela 10	Especificações da zeólita clinoptilolita Zeorsol	56
Tabela 11	Caracterização das amostras de lixiviado bruto	60
Tabela 12	Dados comparativos da caracterização do lixiviado bruto e a remoção de poluentes com o tratamento com a membrana de microfiltração	63
Tabela 13	Valores de permeabilidade hidráulica das membranas, inicial e após a Filtração com o lixiviado	64
Tabela 14	Dados de remoção dos poluentes do lixiviado bruto após a Microfiltração com a pressão de 0,5 bar	65
Tabela 15	Tabela com dados da remoção dos poluentes obtidos na permeação de nanofiltração à pressão de 8 bar	68
Tabela 16	Análise de superfície (BET) das amostras de zeólita virgem e ativada	71

Tabela 17	Dados de remoção dos poluentes das amostras com a utilização de 3g/L de zeólita clinoptilolita	78
Tabela 18	Dados de remoção dos poluentes da amostras com a utilização de 5 g/L de zeólita clinoptilolita	78
Tabela 19	Dados de remoção dos poluentes das amostras com a utilização de 5 g/L de zeólita clinoptilolita	79

Lista de Siglas e Abreviaturas

APHA.....	American Public Health Association
ABNT.....	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BRP.....	Barreira Reativa Permeável
COMLURB.....	Companhia de Limpeza Urbana do Rio de Janeiro
CONAMA.....	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT.....	Carbono Orgânico Total
CTC.....	Capacidade de Troca Catiônica
CTR-G.....	Centro de Tratamento de Resíduos Sólidos de Gericinó
COXs.....	Compostos Orgânicos Xenobióticos
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio de cinco dias a 20°C
DQO.....	Demanda Química de Oxigênio
EDS.....	Sistema de Energia Dispersiva
IBGE.....	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEV.....	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF.....	Microfiltração
MOD.....	Matéria Orgânica Dissolvida
NBR.....	Norma Brasileira
NF.....	Nanofiltração
OI.....	Osmose Inversa
POA.....	Processos Oxidativos Avançados
PNRS.....	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PSM.....	Processos de Separação por Membranas
RSD.....	Resíduos Sólidos Domiciliares
ST.....	Sólidos Totais
SF.....	Sólidos Fixos
SV.....	Sólidos Voláteis
SSF.....	Sólidos Suspensos Fixos
SSV.....	Sólidos Suspensos Voláteis
SDV.....	Sólidos Dissolvidos Voláteis
SDF.....	Sólidos Dissolvidos Fixos
SST.....	Sólidos Suspensos Totais
SDT.....	Sólidos Dissolvidos
UF.....	Ultrafiltração

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos urbanos são materiais minerais e orgânicos, resultantes da natureza e das atividades humanas. Sua origem é variada, como resíduos de residências, resíduos comerciais, resíduos industriais e de limpeza pública. A disposição desses resíduos tem sido motivo de estudos na tentativa de melhor encontrar um acondicionamento final que não agrida ao meio ambiente (CASTILHOS Jr, 2006). Portanto, a solução para o tratamento dos resíduos sólidos urbanos passa necessariamente pela consolidação de um sistema integrado, buscando uma maneira ambientalmente efetiva, econômica e socialmente aceitável (REICHERT, 2007). Nesse sentido o aterro sanitário, como método de disposição final de resíduos é um método ambiental e sanitariamente seguro (REICHERT, 2007).

As características construtivas de um aterro sanitário permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição geradas por essa disposição: o gás do aterro e o lixiviado. O gás do aterro, mistura do biogás gerado na decomposição anaeróbia dos resíduos sólidos e de compostos voláteis liberados por eles, pode ser recolhido através de tubulações adequadas e encaminhado para a queima ou eventual aproveitamento energético (GOMES, 2009). A impermeabilização na base dos aterros consegue minimizar o outro risco ambiental, a infiltração do lixiviado no solo com a possível contaminação de aquíferos. Entretanto, o recolhimento deste rejeito pelo sistema de drenagem requer tratamento para posterior lançamento em um corpo receptor (SILVA, 2009).

Não obstante, os aterros sanitários ainda são uma das opções de destinação final de resíduos sólidos mais empregadas no mundo, pois possibilita a disposição de grandes quantidades de resíduos a um custo relativamente baixo (MOHAJERI et al., 2010).

Necessário destacar que praticamente todo tipo de tratamento de resíduos, incluindo-se a reciclagem e a incineração, necessitam de um aterro sanitário como disposição final, porquanto resíduos e cinzas serão os rejeitos finais (KHERADMAND et al., 2010).

Dentro da realidade brasileira a opção pelos aterros sanitários deve-se ao fato de ser a forma de disposição mais viável, tanto do ponto de vista técnico quanto do ponto de vista econômico (LOPES, 2011).

O lixiviado originado da disposição desses resíduos sólidos urbanos é um efluente altamente poluente e seu tratamento é um desafio para a Engenharia Ambiental (MOURA, 2008).

Este efluente pode ser definido como um líquido proveniente da umidade natural e da água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e do interior das células de aterramento, somando a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos (LANGE e AMARAL, 2009).

Por ser uma mistura complexa, os lixiviados necessitam de níveis de tratabilidade diferentes. Por essa razão, seu tratamento representa um grande desafio, sendo difícil a determinação e adoção de uma única técnica que se apresente eficaz para o tratamento, já que a metodologia adotada para determinado aterro pode não ser aplicável a outro (CHAUDHARI et al., 2010). Assim, torna-se necessário o estudo de formas avançadas de tratamento que permitam descarte adequado deste efluente de acordo com a Resolução 430 do CONAMA (BRASIL, 2011).

Para lixiviados de aterros jovens, os processos biológicos são os mais indicados, pois este tipo de lixiviado apresenta em sua composição substâncias de baixa massa molar. Entretanto, para lixiviados de aterros antigos, somente o tratamento com processos biológicos é inviável, devido à baixa fração biodegradável e altas concentrações de matéria orgânica recalcitrante (CALABRÒ et al., 2010).

A biodegradabilidade do lixiviado varia com o tempo e pode ser determinada pela variação dos parâmetros de DQO e DBO. Em aterros jovens, a relação DBO/DQO fica em torno de 0,5 ou maior. Índices entre 0,4 e 0,6 são indicadores de boa degradabilidade. Em aterros mais velhos, esta relação varia, geralmente entre 0,05 e 0,2 (SHALINI et al., 2010).

As concentrações de DBO e DQO tendem a sofrer reduções ao longo da degradação dos resíduos aterrados. Porém, a DBO sofre maior decaimento em relação à DQO, devido à matéria orgânica de difícil degradação. É possível dividir estes estágios de estabilidade dos aterros em função da relação DBO/DQO observada no lixiviado. A relação $DBO/DQO > 0,5$ indica um aterro novo e instável. A relação $0,1 < DBO/DQO < 0,5$ indica um aterro antigo e estável (CASTILHOS Jr et al., 2006).

Os lixiviados com índices de biodegradabilidade superiores a 0,4 são efetivamente tratados por processos biológicos; entretanto, para lixiviados de aterros antigos, estes tratamentos não são suficientes (QI, 2013). As alternativas utilizadas para o tratamento deste efluente são geralmente aquelas onde são empregados processos que conjugam tratamento de natureza física, química e biológica.

As técnicas de tratamento utilizando membranas têm atingido patamares de crescimento devido a diversos fatores: como a flexibilidade operacional pelo fato de o sistema ser mais compacto e com a obtenção de produtos finais de melhor qualidade (MARIAM e NGHIEM, 2010). Constituindo assim, os Processos de Separação por Membranas uma realidade na indústria mundial e brasileira, pois vêm em substituição aos processos de destilação, liquefação, centrifugação e evaporação (TOP et al, 2011).

Adicionalmente, a troca iônica pode fornecer bons resultados na busca de maior eficiência na remoção de contaminantes do lixiviado de aterro sanitário. Neste sentido, as zeólitas aparecem como alternativa neste processo (JI et al., 2011).

Devido a sua alta capacidade de troca de cátion, boa resistência física e química e excelente compatibilidade com o meio ambiente, as zeólitas constituem uma classe de adsorventes de grande interesse econômico e social, principalmente no que se refere à remoção de cátions de metais e íons amônio (MARKOU et al., 2014), podendo substituir, de forma eficiente, as resinas para troca catiônica no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso de processos de separação por membranas para remoção de matéria orgânica e a troca iônica em zeólita para remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliação do uso do processo de microfiltração como etapa de pré-tratamento à nanofiltração para remoção de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário;
- ✓ Avaliação da influência da pressão de operação no fluxo de permeado no processo de microfiltração;
- ✓ Avaliação do sistema de nanofiltração para a remoção de matéria orgânica do lixiviado;
- ✓ Avaliação da utilização da zeólita Clinoptilolita para a remoção do nitrogênio amoniacal dos permeados obtidos na nanofiltração ;
- ✓ Avaliação da etapa de ativação da zeólita Clinoptilolita na eficiência do processo de remoção do nitrogênio amoniacal dos permeados obtidos na nanofiltração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características de Lixiviados de Aterros de Resíduos

O lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como a mistura originada da decomposição da matéria orgânica por ação dos micro-organismos, por infiltrações pluviométricas e pela umidade contida no próprio resíduo (GIORDANO et al., 2002).

As águas pluviais, ao se infiltrarem no aterro, arrastam nos resíduos sólidos substâncias que vão originando outras, e formando a diversificação deste lixiviado. O lixiviado pode conter matéria orgânica dissolvida ou solubilizada, nutrientes, produtos intermediários da digestão anaeróbia dos resíduos, como ácidos orgânicos voláteis, substâncias químicas, como metais pesados (cádmio, zinco, mercúrio) ou organoclorados, oriundos do descarte de inseticidas e agrotóxicos, além de micro-organismos (LINS, 2003).

No lixiviado podem estar presentes cinco grupos de poluentes:

- Matéria orgânica dissolvida (MOD) expressa pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio(DQO) ou pelo carbono orgânico total (COT), incluindo ácidos fúlvicos e húmicos;
- Macrocomponentes inorgânicos Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , NH_4^{+} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , SO_4^{-2} , HCO_3^{-} ;
- Elementos traços: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn;
- Compostos orgânicos xenobióticos (COX) presentes em baixas concentrações, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados, e;
- Outros componentes como boro, arsênio, bário, selênio, mercúrio e cobalto, que são encontrados em baixíssimas concentrações (CASTILHOS Jr. et al., 2006).

Ao longo do tempo, um aterro sanitário passa por transformações e tanto os gases quanto o lixiviado sofrem variações (MORAVIA, 2010). Essas variações classificam o aterro em quatro fases: fase de transição (0-5 anos), fase ácida (5-10 anos), fase de fermentação metanogênica (15-20 anos) e fase de maturação final (acima de 20 anos) (AZIZ et al, 2010).

As características do lixiviado das fases ácida e metanogênica levaram os engenheiros a classificar os lixiviados como lixiviados “novos” e lixiviados “antigos”. Os lixiviados “novos” são passíveis de tratamento biológico, pois apesar da elevada concentração de matéria orgânica, esta é de fácil biodegradabilidade.

Entretanto, Souto e Povanelli (2007) em seus estudos observaram que a transição entre lixiviados “novos” e lixiviados “antigos” em países tropicais, ocorre em um período de um a dois anos, contestando a literatura internacional, que relaciona esse período de transição nos lixiviados de aterros de países tropicais após cinco anos.

À medida que o aterro vai envelhecendo, a decomposição biológica dos resíduos sofre uma mudança de um período relativamente curto para um período longo de decomposição e que se apresentam distintamente: a fase ácida e a fase metanogênica. Na fase ácida a ação de micro-organismos acidogênicos predomina, os quais convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, amônia, hidrogênio, compostos orgânicos parcialmente degradados, como ácidos orgânicos (principalmente o ácido acético) e um pouco de calor (AZIZ et al., 2010).

Grandes quantidades de matéria orgânica se dissolvem na água de percolação, resultando em altas concentrações dos parâmetros de DQO e DBO. Isso indica que grande parte dos materiais são solúveis e biodegradáveis, e a relação DBO/DQO é em torno de 0,5 ou maior (GIORDANO et al., 2002).

Com o término da operação do aterro inicia-se a fase de maturação, com tendência a longo prazo da diminuição da concentração de diversos componentes. À medida que o aterro envelhece e os componentes se esgotam, a velocidade de liberação dos mesmos no lixiviado tende a se estabilizar, com as flutuações sendo amortecidas com o envelhecimento do aterro (MASSE et al., 2007). Acontece então o aumento da presença de compostos de elevada massa molecular, com estruturas muito complexas, como é caso das substâncias húmicas. Essas substâncias são responsáveis pela coloração marrom escuro característica desse lixiviado, enquanto o forte odor pode ser atribuído também ao nitrogênio amoniacal (YABROUDI et al., 2013).

Os lixiviados “antigos” por terem compostos quase que exclusivamente recalcitrantes, refratários e outros oriundos de decomposição, como amônia, por exemplo, necessitam de tratamento diferenciado (MORAVIA, 2010).

Pode-se afirmar que a composição dos lixiviados pode variar consideravelmente de uma célula para outra dentro do mesmo aterro, como também entre épocas do ano. Essas variações fazem com que os lixiviados apresentem níveis de tratabilidade diferentes de aterro para aterro (RAGHAB, 2013).

São descritos, na Tabela 1, alguns parâmetros de lixiviados de aterros brasileiros. Estes apresentam como características comuns, elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO e DBO, íons cloreto e nitrogênio na forma amoniacal.

Lange e Amaral (2009) observaram que a baixa biodegradabilidade de alguns desses lixiviados, pode estar relacionada à idade desses aterros, uma vez que a biodegradabilidade tende a diminuir com o aumento da idade dos aterros. Consideraram também, que como os lixiviados apresentam valores elevados de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal, são necessários processos que permitam sua remoção.

A formação e liberação do lixiviado ainda permanece por cerca de mais de 50 anos após o fechamento do aterro sanitário (CALABRÒ et al., 2010). A elevada concentração de íons cloretos presentes no lixiviados pode causar interferências no tratamento de remoção, tanto de matéria orgânica, quanto na remoção de amônia por processos biológicos (CALABRÒ et al., 2010).

Tabela1 Caracterização de alguns parâmetros de lixiviados de aterros brasileiros.

Valores para diferentes aterros (média(min-máx))

Parâmetro/ Unidade	Londrina	Morro do Céu	João Pessoa	Belo Horizonte	Gramacho	Gericinó	Muribeca	São Leopoldo
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	4.227 (2.558-5.395)	4.618 (477-6.105)	10.770 (8.200-14.291)	6.115 (672-8.272)	8.607 (2.800-24.000)	5.613 (1.350-9.000)	7.443 (4.976-11.593)	5.129 (589-13.048)
pH	-	7,8 (7,5-8,5)	8,3 (8-8,6)	8,2 (8,0-8,6)	8,4 (7,7-9,1)	8,1 (7,4-9,0)	8,2 (7,6-8,7)	7,8 (7-9)
Cor UC	-	3.158 (1.148-6.200)	-	-	4.129 (240-13.400)	2.275 (302-9.500)	10.089 (6.115-14.535)	-
DBO (mg/L)	11 (42-248)	600 (158-1.414)	3.638 (3.516-3.760)	124 (20-260)	361 (118-857)	279 (106-2.491)	2.788 (467-4.526)	3.211 (115-7.830)
DQO (mg/L)	2.151 (931-3.306)	1.525 (685-1.913)	12.924 (3.244-25.478)	2.739 (1.504-4.255)	2.767 (804-4.255)	1.623 (672-2.592)	4.750 (2.102-8.416)	5.141 (1.319-9.777)
Nitrogênio Total(mg/L)	821 (458-1.081)	-	-	1.352 (581-1.716)	1.187 (420-3.122)	10.001 (7.28-2.774)	-	1.225 (210-3.896)
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	713 (373-1.110)	903 (677-1.394)	2.004 (1.024-2.738)	1.175 (527-1.716)	1.547 (76-3.565)	1.323 (68-2.630)	1.492 (697-2.052)	826 (136-1.803)
Nitrito(mg/L)	-	< 0,01	238(176-288)	-	0,3 (0,02-2,4)	0,22 (0,01-2,29)	-	0,25 (0,1-0,5)
Nitrato(mg/L)	-	-	10 (7,7-13)	-	1,6 (0,1-6,2)	0,89 (0,1-3,1)	-	15 (2,9-32)
Orto-fosfato (mg/L)	-	-	-	-	13(0,82-25,8)	9 (0,4-45)	-	-
FósforoTotal (mg/L)	2 (1-3)	5,5 (5,4-5,5)	23 (23-23)	23 (11-38)	35 (14-60)	22 (3-49)	11,3 (0,6-22)	14 (1,9-26)
Cloreto(mg/L)	-	2.103 (247-5.727)	-	2.314 (1.432-3.857)	3.822 (1.904-5.804)	2.639 (767-24.001)	469 (227-760)	-
Turbidez(NTU)	-	44 (2-390)	-	-	208 (19-605)	104 (9-251)	206 (135-288)	-
SDT (mg/L)	-	5.819 (4.590-7.623)	18.288 (11.731-24.845)	-	11.838 (356-18.078)	6.024 (1.347-8.343)	8.890 (6.500-10.200)	-
SDV (mg/L)	-	-	-	-	2.135 (316-7.680)	1.371 (0-7.518)	1.982 (946-3.060)	-
SST (mg/L)	88 (37-136)	127 (40-473)	329 (121-645)	34 (12-67)	58 (13-256)	41 (9-293)	1.485 (882-2.082)	-
SSF (mg/L)	24 (3-51)	-	84 (8-154)	13 (2,5-42)	17 (0-133)	15 (0-206)	591 (306-1.020)	-
SSV (mg/L)	65 (34-117)	68 (12-210)	245 (113-490)	22 (3-53)	39 (2-153)	27 (3-100)	898 (522-1.250)	-
ST (mg/L)	7.669 (4.010-18.845)	5.945 (4.612-7.726)	16.331 (11.852-25.490)	-	11.878 (440-18.160)	5.872 (397-8.370)	10.396 (7.760-11.651)	-
SV (mg/L)	2.643 (1.062-12.605)	-	7.634 (3.280-11.884)	-	2.118 (370-7.718)	13.560 (260-7.541)	2.940 (2.300-4.260)	-
SF (mg/L)	5.013 (2.922-6.351)	-	8.698 (1.484-13.606)	-	-	-	7.005 (1.959-8.680)	-
Idade do aterro em 2008 (anos)	33	25	6	21	30	21	-	23

(Fonte: Lange e Amaral, 2009)

3.2 Decomposição de Matéria Orgânica nos Aterros de Resíduos

A matéria orgânica dos resíduos sólidos urbanos, presente no lixiviado, pode sofrer dois tipos de decomposição: A decomposição anaeróbia, que ocorre quando a massa de resíduos está recoberta e bem compactada com argila; e a decomposição aeróbia, quando a massa de resíduo está em contato com o ar, seja por ausência de recobrimento ou pela má compactação da camada de cobertura (ZHANG, 2013). Em um aterro, as duas fases podem acontecer ao mesmo tempo.

A decomposição anaeróbia é lenta e gera alguns subprodutos, como amônia, ácidos orgânicos e gás sulfídrico, dentre outros. Por outro lado, quando a matéria orgânica entra em contato com o ar, começa a sofrer um processo de oxidação e inicia-se a degradação progressiva do material, gerando alguns subprodutos como gás carbônico, sais minerais de nitrogênio, fósforo, potássio, dentre outros (AMARAL, 2007).

Dependendo da fase de degradação dos resíduos sólidos, diferentes compostos químicos podem surgir ou desaparecer, influenciando nas características do lixiviado gerado (SOUTO, 2009). Essa degradação decorre do processo de decomposição anaeróbia dos resíduos dispostos no aterro que acontece em quatro fases distintas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (KHERADMAND et al., 2010).

Em cada fase, a suscetibilidade das substâncias químicas e a lixiviação são modificadas, alterando a composição do lixiviado (SOUTO, 2009):

- Hidrólise é a conversão do material orgânico particulado complexo (proteínas, carboidrato, lipídios) gerando compostos dissolvidos mais simples (aminoácidos, açúcares simples, ácidos graxos e alcoóis).

- Acidogênese é a fase na qual os produtos solúveis oriundos da hidrólise são metabolizados no interior das células e convertidos em diversos compostos mais simples, que são excretados pelas células, como ácidos graxos voláteis, alcoóis, gás carbônico e hidrogênio.

- Acetogênese é a fase na qual atuam as bactérias acetogênicas responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica, gerando ácidos graxos voláteis (principalmente ácido acético), hidrogênio e dióxido de carbono. Os ácidos produzidos fazem com que o pH dos lixiviados diminua para valores menores que 6,5.

O caráter ácido desta mistura ajuda na solubilização de substâncias inorgânicas podendo, desta forma, apresentar elevadas concentrações de cálcio, ferro e metais pesados. Lixiviados gerados nas fases acidogênica e acetogênica (fase ácida) possuem elevada concentração de matéria orgânica, devido a demasiada concentração de ácidos graxos voláteis. Os ácidos graxos voláteis são de fácil biodegradabilidade, desta forma a relação DBO/DQO é da ordem de 0,5 ou maior (CASTILHOS Jr. et al., 2006). Os valores baixos de pH também favorecem o aparecimento de maus odores, devido à liberação de gás sulfídrico (H₂S) e outros gases.

- Metanogênese é a fase onde os compostos orgânicos simples, formados na fase acetogênica são consumidos por micro-organismos estritamente anaeróbios, denominados arqueias metanogênicas, que dão origem ao CH₄ (gás metano) e ao CO₂ (dióxido de carbono) (CASTILHOS Jr. et al., 2006). Estes micro-organismos desenvolvem-se preferencialmente em valores de pH próximos do neutro, entre 6,6 e 7,3. Observa-se o aumento do pH na medida em que os ácidos voláteis simples produzidos na fase anterior são consumidos, favorecendo o desenvolvimento da fase metanogênica (REICHERT, 2007). Como resultado, a DBO na fase metanogênica diminui enquanto a DQO continua relativamente elevada indicando uma menor biodegradabilidade do lixiviado. Isso explica a alta recalcitrância de lixiviados antigos e a pouca eficiência no seu tratamento por meio de processos biológicos (KHERADMAND et al., 2010).

Dependendo da fase de degradação dos resíduos sólidos, diferentes compostos químicos podem surgir ou desaparecer, influenciando nas características do lixiviado gerado (SOUTO, 2009). E uma fase pode sobressair sobre a outra, dependendo da idade do aterro. Podendo ocorrer a sincronia de fases no decorrer da vida útil de um aterro. (GIORDANO et al., 2002).

3.3 Formas de Nitrogênio presentes nos Lixiviados de Aterros de Resíduos

Um dos principais nutrientes utilizados pelas bactérias, o nitrogênio é resultante de processos bioquímicos e apresenta-se sob a forma de nitrogênio orgânico (N-orgânico), nitrogênio amoniacal, nitritos (NO_2^-) ou nitratos (NO_3^-). O nitrogênio amoniacal pode estar na forma livre (NH_3) ou ionizada (NH_4^+), dependendo do pH do meio (VON SPERLING, 2000).

Necessário aos processos vitais de plantas e animais, o nitrogênio é o principal elemento de proteínas, ácidos nucléicos e outras biomoléculas. As principais fontes de nitrogênio no meio ambiente são de origem animal e vegetal e da decomposição de organismos mortos (METCALF& EDDY, 2003).

Tão importante quanto o nitrogênio de origem vegetal e animal é a parcela de nitrogênio que é liberada como resultado de atividades industriais e da agricultura, e ainda, a porção atmosférica. Uma característica encontrada nos lixiviados de aterros brasileiros é a elevada concentração de nitrogênio, devido as condições anaeróbias de decomposição dos resíduos; porém, com o transcorrer do tempo, há predomínio da forma amoniacal (JORGENSEN, 2003). O nitrogênio orgânico encontrado na massa dos resíduos é, em geral, facilmente decomposto biologicamente a nitrogênio amoniacal, no processo chamado de amonificação, que é a degradação por microrganismos decompositores, sofrido pelo nitrogênio orgânico (BOYER, 2014).

O nitrogênio amoniacal pode estar presente em soluções aquosas sob duas formas inorgânicas: como amônia dissociada, NH_4^+ , na forma iônica, e como amônia não dissociada, NH_3 , também conhecida como amônia gás, amônia volátil ou amônia livre (METCALF& EDDY, 2003). A relação de equilíbrio entre as espécies amônia gás e amônia iônica é expressa, de forma simplificada, conforme apresentado na reação 1:



De todas as espécies iônicas em que o nitrogênio amoniacal se apresenta (NH_3 e NH_4^+), o NH_3 é a parcela que apresenta maior toxicidade, e é denominada amônia livre. A amônia livre (NH_3) dissolvida na água pode ser tóxica aos peixes, mesmo em baixas concentrações (BOYER, 2014).

Na distribuição do nitrogênio amoniacal, em função do pH, como representado na Figura 1, verifica-se que a elevação dos valores de pH favorece a presença de amônia.

Em pH neutro e em 25°C, a forma do íon amônio (NH_4^+). No pH próximo a 9,5 temos 50% do nitrogênio amoniacal na forma de NH_3 e 50% na forma de NH_4^+ . Em pH superior a 11, praticamente todo nitrogênio amoniacal está na forma de NH_3 (METCALF & EDDY, 2003).

Elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal encontradas nos lixiviados de aterros brasileiros, podem causar sérios problemas ambientais. Esse contaminante contribui para o aumento da DBO, devido à oxidação biológica pelas bactérias nitrificantes, exigindo uma elevada concentração de oxigênio dissolvido para a remoção bioquímica (MORAVIA, 2007).

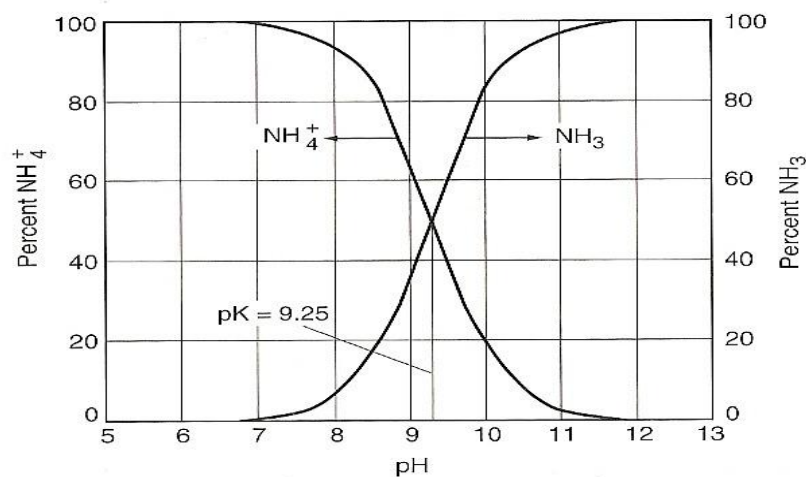


Figura 1 Distribuição de amônia (NH_3) e do íon amônio (NH_4^+) em função do pH
(Fonte:METCALF& EDDY, 2003).

A redução do teor de nitrogênio amoniacal nos lixiviados de aterros sanitários é uma questão de estudos constantes na área ambiental.

3.4 Processos de Tratamento de Lixiviado de Aterro de Resíduos

Somente os processos biológicos não são suficientes para o tratamento dos lixiviados, devendo ser feitas associações com processos físico-químicos, para que estes efluentes se enquadrem nas especificações estabelecidas pelos órgãos ambientais responsáveis pela região onde o aterro sanitário está localizado (JARDIM, 2006).

Castilhos Jr. et al.(2006) relatam que dentre os processos atualmente mais empregados no tratamento de lixiviados de aterro sanitário, incluem-se: a recirculação de lixiviado, utilização de lagoas de estabilização, o uso de filtros anaeróbios, processos de lodos ativado, estações de tratamento de esgoto (ETE), tratando conjuntamente esgotos com lixiviados de aterro sanitários, coagulação/floculação, eletrofloculação e adsorção.

Destacam-se também nos processos empregados para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário, as barreiras reativas permeáveis, a utilização de lagoas de estabilização, o uso de filtros anaeróbios, processos químicos, e estações de tratamento de esgotos (ETE), tratando lixiviados juntamente com esgotos sanitários (ZHANG, 2013).

Notadamente, torna-se difícil a prescrição e adoção de uma única técnica eficaz de tratamento, posto que a metodologia adotada para determinado aterro pode não ser aplicável para outro aterro.

Na Tabela 2 são citadas algumas das tecnologias mais utilizadas no tratamento de lixiviado de aterros de resíduos no Brasil.

Tabela 2 - Alguns processos utilizados no tratamento de lixiviado de aterros de resíduos.

Tratamentos Biológicos	Tratamentos Físico-químicos
<ul style="list-style-type: none">- Processos de Lodo Ativado;- Lagoas de Estabilização;- Filtros Biológicos;- Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (RAFA).	<ul style="list-style-type: none">-Coagulação/Floculação;- Precipitação química;- Adsorção;- Evaporação;- Recirculação de lixiviado;- Remoção por arraste.

(Elaboração própria)

Segundo Moravia (2007), alguns processos têm sido desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos, como é o caso dos lixiviados de aterros sanitários. São eles os processos oxidativos avançados (POA), os processos de troca iônica e os processos de separação por membranas (PSM), obtendo-se bons resultados no tratamento desses efluentes.

Uma vez que o emprego de processos combinados promove a degradação ou até a mineralização da matéria orgânica refratária (GOMES, 2009) os processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos com separação de membranas, tem se mostrado uma opção econômica e vantajosa no processo de separação (HABERT et al., 2006) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Esses processos serão detalhados no item 3.5

A remoção ou redução do teor de nitrogênio amoniacal nos lixiviados de aterros sanitários pode ser realizada através de variada tecnologia, tais como: processos biológicos, remoção por arraste, adsorção por carvão ativado, troca iônica (BOYER, 2014). O método de troca iônica que é desenvolvido com resinas orgânicas é muito seletivo, porém oneroso. Neste contexto são sugeridos materiais alternativos, e entre eles as zeólitas vêm se destacando (BOYER, 2014). Esse processo será descrito em detalhes no item 3.6.

3.5 Processos de Separação com Membranas

Na década de 80, as membranas de separação do tipo microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) foram lançadas no mercado para a utilização no tratamento de efluentes industriais, promovendo um grande avanço na área de Engenharia Ambiental (HABERT et al., 2006). Neste contexto, o Processo de Separação por Membranas (PSM) têm se mostrado promissor como etapa no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

As técnicas de tratamento utilizando membranas atingiram patamares de crescimento devido a diversos fatores, como o menor consumo energético em comparação com outros processos de separação tradicionais, a flexibilidade operacional pelo fato do sistema ser mais compacto e a obtenção de produtos finais de melhor qualidade (GIODANO et al., 2002).

Segundo Moravia (2010), os processos de separação por membranas nas últimas décadas tiveram ênfase principalmente nos países europeus, onde, Gierlich e Kolbach (1998), mencionavam esta tecnologia no tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

A Figura 2 ilustra esquematicamente o processo de separação por membranas.

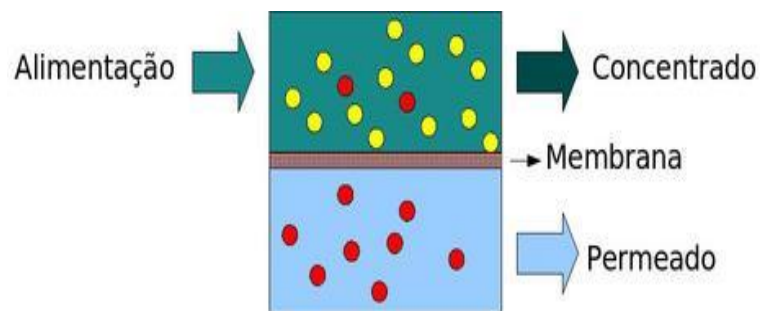


Figura 2 Representação esquemática do Processo de Separação com Membrana
(fonte:www.c2o.pro.br, 2014)

O mercado mundial é composto predominantemente por membranas produzidas de acetato de celulose, policarbonato, poliéster, poliuretana, poliacrilonitrila, entre outros compostos poliméricos (HABERT et al, 2006).

As membranas podem ser classificadas com relação a sua morfologia em densas e porosas. Essas membranas densas e porosas são divididas em isotrópicas (simétricas) ou anisotrópica (assimétricas), ou seja, podem apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da espessura da membrana ou não. São apresentados na Figura 3 os tipos de membranas.

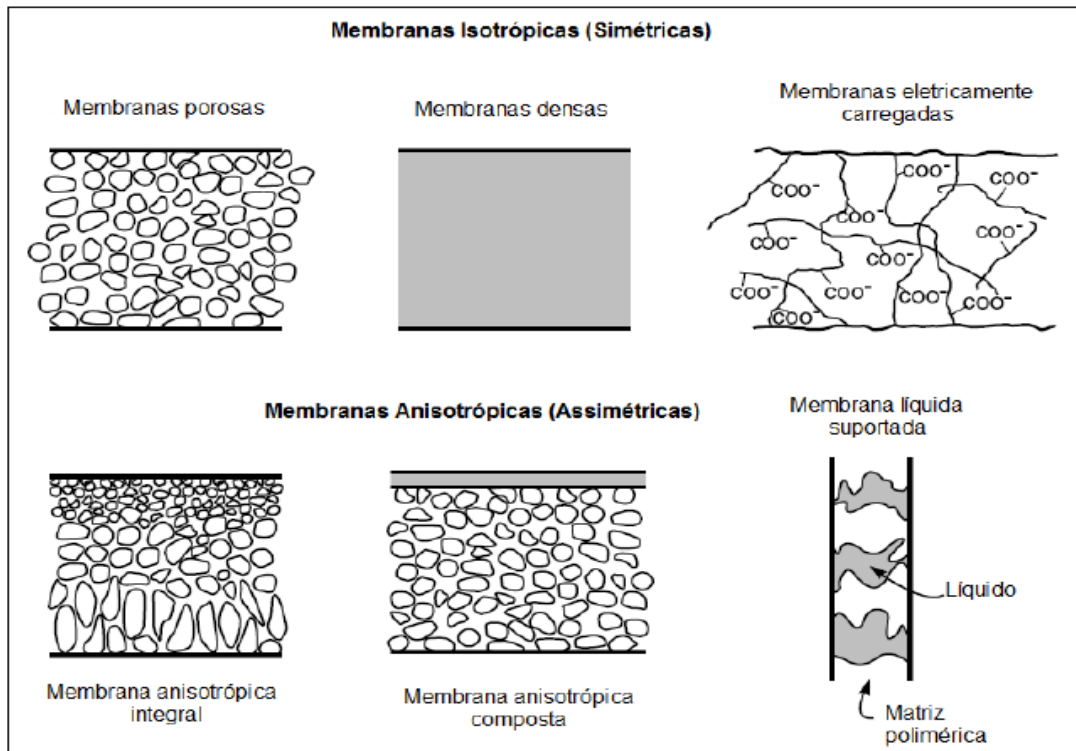


Figura 3 Classificação das membranas quanto à estrutura e morfologia.
(Fonte: Adaptado de Baker, 2004)

A morfologia das membranas é responsável pelo mecanismo de transporte das espécies químicas e, portanto responsável pelas aplicações a que serão destinadas. Em função do tipo de morfologia e do tipo de força motriz empregada (gradiente de potencial químico e/ou gradiente de potencial elétrico), o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer pelo mecanismo difusivo ou convectivo (RIPPERGER e ALTMANN, 2002).

A temperatura é uma variável constante nos processos com separação de membranas. Neste sentido, o gradiente de potencial químico pode ser expresso somente em termos de gradiente de pressão e de concentração e/ou pressão parcial (MARIAM e NGHIEEN, 2010). Os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz têm sido muito utilizados no tratamento de efluentes, quando se tem previsto o enquadramento do efluente tratado (INCE et al., 2010).

A operação de processos com membranas utiliza dois modos de filtração, a filtração frontal “dead-end” ou convencional, em fluxo cruzado ou tangencial “cross-flow” (HABERT et al., 2006). Na filtração cruzada a alimentação é bombeada tangencialmente, paralela a membrana, enquanto o permeado escoava transversalmente a mesma.

Neste regime de operação, a formação de incrustações é minimizada, tornando possível a operação por um tempo maior (HABERT et al., 2006).

Quando se utiliza a filtração convencional, a alimentação é pressionada contra a membrana, o permeado flui pela membrana e o soluto ou material em suspensão fica acumulado na superfície da membrana, ocorrendo a formação de incrustação mais intensa, devido a concentração de soluto caracterizando um regime de operação transiente (PERTILE, 2013).

São apresentadas as Figuras 4 e 5 com a exemplificação do modo de operação frontal e do modo de operação tangencial do processo de filtração com membranas. A Figura 4 ilustra a filtração convencional. A solução flui perpendicularmente à membrana. Ocorrendo a formação de incrustação na superfície da membrana, aumentando a resistência do meio filtrante, diminuindo o fluxo permeado (GHIGGI, 2011).

A Figura 5, ilustra a filtração tangencial, mais utilizada nos processos com mebranas, em que a solução flui paralelamente ao meio filtrante, gerando duas correntes. O concentrado, também com fluxo paralelo à membrana e o permeado com fluxo perpendicular à membrana. Neste caso, a formação de incrustação é reduzida, obtendo-se fluxo permeado quase constantes por um longo período, aumentando assim a vida útil da membrana (GHIGGI, 2011).

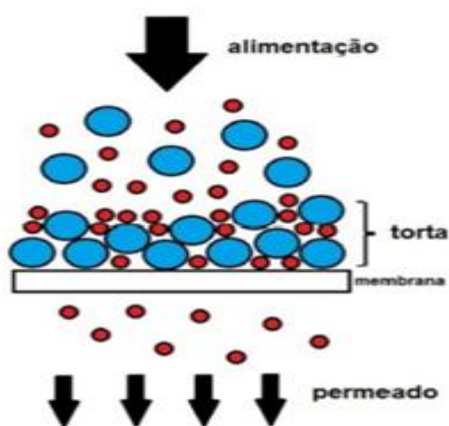


Figura 4 Filtração frontal ou convencional (Fonte: Ghiggi, 2011)

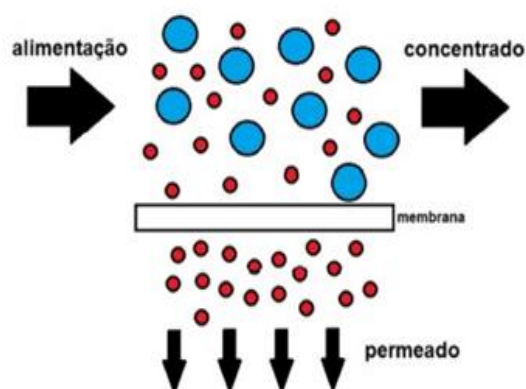


Figura 5 Filtração tangencial ou fluxo cruzado. (Fonte: Ghiggi, 2011)

A Tabela 3 apresenta as características básicas dos diversos processos de separação por membranas que empregam gradiente de pressão como força motriz.

Tabela 3- Características básicas dos principais PSM que empregam a pressão como força motriz.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Estrutura da Membrana	Material que permeia	Fator de Separação
Microfiltração (MF)	ΔP (0,1- 2bar)	Material em suspensão Bactérias Massa Molar (MM) > 500 kDa(0,01 μ m)	Porosa	Água e sólidos Dissolvidos	Retenção por tamanho
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1-10 bar)	Coloides Macromoléculas MM > 5000Da	Porosa	Água solvente Sais solúveis de baixa MM	Retenção por tamanho
Nanofiltração (NF)	ΔP (5-20 bar)	Moléculas de peso molecular médio 500<Da<2000	Porosa	Micro-organismos, compostos orgânicos, íons	Retenção por tamanho
Osmose Inversa (OI)	ΔP (10-100bar)	Todo material solúvel e em suspensão	Porosa	Sais dissolvidos Compostos orgânicos	Difusão nos poros da membrana

(Fonte: Adaptado de Habert et al., 2006)

3.5.1 Caracterização e Operação dos Processos de Separação por Membranas

Segundo Habert (2006), a caracterização tem por objetivo definir, a melhor aplicação, compreender os mecanismos de transporte, garantir um controle da qualidade e fornecer informações sobre como a mudança de um parâmetro de síntese influencia nas características da membrana. Para escolher adequadamente a membrana a ser utilizada, se faz necessário conhecer as características do efluente a ser tratado, e ter os conhecimentos do conceito de retenção nominal, *cut off*. A retenção nominal é referida na literatura para caracterizar a membrana com base no tamanho dos solutos e significa o valor da massa molar a partir da qual o soluto é rejeitado pela membrana em mais de 90% (MASSE et al., 2007).

A caracterização também incide na determinação de duas naturezas de parâmetros: a natureza morfológica (tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro, espessura efetiva da pele e porosidade superficial) e a natureza funcional (fluxo permeado e capacidade seletiva).

A caracterização é importante, pois permite a previsão da utilização ideal da membrana no processo de separação e possibilita a determinação prévia do comportamento e interação da membrana com a solução da alimentação, uma vez que no processo de fabricação de membranas não existem procedimentos padronizados e cada fabricante tem um modo de caracterização diferente para a classificação nominal das membranas fornecidas (HWANG et al., 2009).

Quanto à força motriz e a pressão transmembrana (Δp), existem quatro tipos de processos mais importantes aplicados na indústria de transformação: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI).

As membranas de microfiltração e ultrafiltração são exclusivamente porosas, as membranas de nanofiltração, podem ser porosas ou com estreita camada densa em suporte poroso, chamada densa composta. Já a osmose inversa é exclusivamente densa.

Convém salientar que a força motriz para os processos de nanofiltração e osmose inversa não é exclusivamente a pressão transmembrana, mas também, em menor proporção, a difusão (gradiente de concentração) do soluto transportado através da membrana (KIM et al., 2007).

As espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana.

Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo.

No caso da microfiltração e ultrafiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo (HABERT et al., 2006).

A seguir estão descritos os principais parâmetros operacionais dos processos de separação por membranas.

a) Fluxo de Permeado

O fluxo de permeado é definido como a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo em uma determinada área da membrana. O fluxo através da membrana é influenciado pela temperatura da solução de alimentação, porquanto que o fluxo é função da viscosidade dinâmica da solução que, por sua vez, é função da temperatura. A velocidade de escoamento também influencia no fluxo de permeado, pois com o aumento da velocidade, provoca-se um aumento da turbulência do escoamento e consequente diminuição da camada polarizada (RAZI et al, 2012).

b) Permeabilidade Hidráulica (L_p)

Segundo Habert et al. (2006), permeabilidade hidráulica pode ser definida como a maior ou menor facilidade do fluxo de permeado atravessar a membrana em determinada condição. Essa permeabilidade é influenciada pelas características da membrana e também pelas características do fluido que a permeia. Ela é determinada experimentalmente, através do coeficiente angular do gráfico fluxo de permeado versus pressão transmembrana (pressão de operação).

c) Compactação da Membrana

A compactação da membrana é o adensamento da microestrutura da membrana que ocorre em processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. Quando o fluxo do permeado decresce com o tempo, indica o adensamento da microestrutura da membrana (MORAVIA, 2007).

Segundo Diel (2010), a avaliação das características de compactação das membranas é de fundamental importância, a fim de evitar erros de interpretação nos resultados dos experimentos, pois a compactação da membrana pode ser confundida com outros fenômenos responsáveis pela diminuição do fluxo do permeado, tais como a polarização por concentração e/ou *fouling*.

d) Polarização por Concentração

A polarização por concentração é o fenômeno que ocorre, quando o permeado que fica retido vai se acumulando na superfície da membrana. As substâncias rejeitadas causam um gradiente de concentração entre a região próxima à superfície da membrana e o leito da alimentação. Ocorrendo o aumento da pressão osmótica, reduzindo a força do processo e em consequência reduzindo o fluxo de permeado (RAZI et al., 2012).

Este fenômeno é fortemente influenciado pelas condições de escoamento da alimentação. Com o aumento da turbulência na região próxima a superfície da membrana a região polarizada diminui, impactando positivamente no fluxo de permeado. A polarização por concentração é um fenômeno reversível, porém sua continuidade pode causar outros fenômenos indesejáveis como as incrustações na superfície da membrana (RIBEIRO, 2012).

e) Incrustação ou “*Fouling*”

A incrustação ou *fouling* é resultante de fatores associados às propriedades da membrana, condições do sistema e propriedades do efluente de alimentação (MORAVIA, 2007). É um fenômeno que ocorre quando possíveis alterações ocorrem na membrana, provocadas pelas espécies presentes no soluto de alimentação. Essas alterações em alguns casos podem levar a fluxos de permeados tão baixos que inviabilizam o processo (PERTILE, 2013). Os fenômenos de polarização por concentração e incrustação, não são independentes. Geralmente uma polarização por concentração severa pode aumentar a tendência a incrustação.

A Figura 6 ilustra as diferenças relevantes entre a polarização de concentração e a incrustação.

Observa-se no escoamento tangencial uma queda contínua com o tempo, nesta operação, em princípio, a polarização por concentração se estabelece nos instantes iniciais do processo.

Contudo, se chegar a ocorrer a estabilização do fluxo permeado, esta poderá ocorrer em minutos, horas ou até em alguns dias.

Essa variação contínua do fluxo permeado é atribuída a possíveis alterações na membrana provocadas por espécies presentes na solução de alimentação (MORAVIA, 2010).

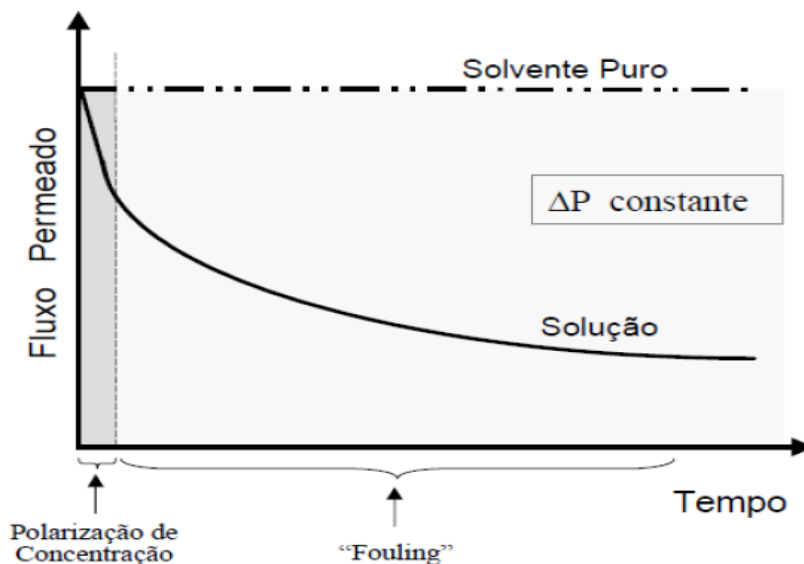


Figura 6 Gráfico ilustrativo da queda do fluxo de permeado através dos fenômenos de polarização por concentração ou *fouling*. (adaptado de HABERT, et al., 2006)

Enquanto na polarização por concentração a estabilização da queda do fluxo de permeado ocorre em minutos, a incrustação causa uma queda contínua de fluxo de permeado, podendo esta estabilização demorar horas ou até dias. Sendo a polarização por concentração um processo reversível, apenas a lavagem da membrana é suficiente para normalizar o processo. Porém, os danos causados pela incrustação são parciais ou totalmente irreversíveis (RIBEIRO, 2012).

Alguns procedimentos são aconselháveis para a redução do efeito do *fouling*, tais como: Modificações no módulo ou nas condições de processo, como contornar os efeitos da polarização de concentração (velocidade de fluxo); limpeza do sistema hidráulico (MF e UF, inversão de fluxo), mecânico (membranas tubulares) e químico (ácidos, bases, detergentes, enzimas, complexantes e desinfetantes) (LEE et al., 2013).

3.5.2 Membranas de Microfiltração (MF)

A microfiltração é o processo da classe de filtração por membrana mais similar, tanto estrutural quanto funcional, ao processo de filtração convencional, indicada para a retenção de pequenas partículas em suspensão. As membranas de MF são classificadas pelo diâmetro médio de corte dos poros, normalmente dentro da faixa de 0,1 a 10 μ m (DIEL, 2010).

Por se tratar de maior faixa de tamanho médio de corte, um processo com membranas de microfiltração requer uma menor diferença de pressão aplicada (força motriz). A diferença de pressão aplicada nos processos que utilizam MF está entre 0,1 a 2 bar.

A utilização de membranas de microfiltração no tratamento de águas residuais e efluentes teve um grande desenvolvimento nas últimas décadas. Quando o objetivo final é o reuso do efluente, os processos de microfiltração são utilizados após a etapa biológica, com o intuito de remover materiais particulados e coloidais, além de micro-organismos (RIBEIRO, 2012).

Algumas das vantagens e desvantagens do Processo de Separação por Membrana (PSM) de Microfiltração são listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos PSM por Microfiltração. (Fonte: Asano, 2007)

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">- Redução da quantidade de tratamentos químicos;- Menor utilização de espaços físicos, cerca de 50-80% menos que os tratamentos convencionais;- Simples operação, podendo ser automatizada;- Remoção de cistos, protozoários, além de vírus e bactérias;- Permite utilização de pressões menores, com o desenvolvimento de novas membranas, permitindo a competitividade com os processos convencionais.	<ul style="list-style-type: none">- Necessidade de limpeza das membranas para aumentar o fluxo de permeado;- Necessidade de troca periódica das membranas a cada cinco anos.

3.5.3 Membrana de Nanofiltração (NF)

A nanofiltração (NF) é um processo de separação por membranas intermediário entre a osmose inversa e a ultrafiltração, cuja principal força motriz responsável pela separação é a diferença de pressão (HABERT, et al., 2006). Sendo que seu princípio básico é semelhante aos demais processos com membranas, onde a solução a ser tratada circula sob pressão em contato com uma membrana microporosa. São membranas constituídas por uma subcamada de alta porosidade com espessura entre 100 e 300 μm (NAJAFPOUR, 2007). Devido a esses fatores, esta camada oferece pouca resistência ao solvente. Em geral essas membranas possuem tamanho de poros (abaixo da “pele”) na faixa de 5 a 1 \AA e são capazes de reter espécies moleculares com massa molar variando entre 500 e 2000 Daltons (HABERT et al., 2006).

A nanofiltração, em alguns casos, substitui a osmose inversa, por serem membranas mais abertas e, portanto, com baixa retenção de sais, mas com fluxo elevado, dependendo da situação e necessidade do uso (MASSE et al., 2007).

A eficiência e o desempenho do processo de nanofiltração podem ser avaliados através de alguns parâmetros, entre eles, o fluxo de permeado que é definido como a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo em uma determinada área de membrana (SIR et al., 2012).

3.5.4. Processos de Separação por Membranas Aplicados ao Tratamento de Lixiviados

O tratamento de efluentes de aterros sanitários, por processos combinados com membranas mostrou-se muito promissor. As técnicas de tratamento utilizando membranas atingiram patamares de crescimento devido a diversos fatores, como o menor consumo energético em comparação com os outros processos de separação tradicionais, a flexibilidade operacional pelo fato do sistema ser mais compacto e a obtenção de produtos finais de melhor qualidade (ZHANG, 2013).

Segundo Moravia (2010), os PSM nas últimas décadas tiveram ênfase principalmente nos países europeus. Gierlich e Kolbach (1998) mencionam a tecnologia de processos de membranas no tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

E ainda Moravia (2010) cita que Peters (1998) utilizou processos de nanofiltração para tratar o lixiviado de aterros sanitário na Alemanha, conseguindo reduzir o seu volume em 75% a 80% reinjetando o concentrado no aterro.

Entretanto Moravia (2010) ressalta que os lixiviados dos países europeus são menos recalcitrantes, pois são aterros muito bem controlados, contando inclusive com elevada eficiência de reciclagem de resíduos, que deixam de ser aterrados.

Na Tabela 5 são apresentados alguns trabalhos sobre o processo de separação por membranas no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 5 Trabalhos da literatura que utilizam Processos com Separação de Membranas.

Referência	Processos	Resultados
Trebouet et al. (2001)	Utilizaram processo físico-químico (correção de pH, pré-filtração e coagulação com FeCl ₃) e posterior tratamento com membrana de nanofiltração.	A nanofiltração foi eficiente na eliminação da matéria orgânica recalcitrante pois os permeados tiveram valores de DQO menores que os requeridos para descarte.
Giordano et al. (2002)	Processo de separação com membranas de nanofiltração como etapa final do tratamento de lixiviado do aterro sanitário de jardim Gramacho.	Conseguiram elevada eficiência no processo de remoção de matéria orgânica e sais. Conseguiram um efluente isento de cor e atendendo a legislação para descarte.
Dacanal & Beal (2010)	Tratamento de lixiviado de aterro sanitário com processo combinado de filtro anaeróbio em associação com membrana de microfiltração.	Conseguiram uma eficiência de remoção da ordem de 90% de turbidez no filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração.
Ince et al. (2010)	Tratamento com processos combinados com biorreator e membranas para a remoção de matéria orgânica recalcitrante.	Obtiveram uma remoção em torno de 95% de DQO.
Mariam et al (2010)	Estudaram o processo de separação com membrana de nanofiltração após a coagulação do lixiviado.	Conseguiram elevada eficiência no processo de remoção de matéria orgânica e sais. Conseguiram um efluente isento de cor e atendendo a legislação para descarte.
Moravia (2010)	Tratamento do lixiviado de BH, com POA (Fenton), no objetivo de enquadrar o rejeito para o descarte.	Como resultado obteve remoção de 99,6% de cor e remoção de 99,4% de sólidos totais.
Ahmed & Lan (2012)	Utilizaram um biorreator MBR com membrana de microfiltração para tratamento de lixiviado de aterro sanitário.	Como resultado conseguiram a remoção de 75% de DQO.
Diniz et al. (2012)	Utilizaram os PSM, para remoção de lodo formado pelo processo Fenton	Conseguiram remoção de 90% DQO e cor.
Sir et al. (2012)	Estudaram o efeito dos ácidos húmicos sobre o tratamento por osmose reversa nos lixiviados de aterros sanitários.	Obtiveram remoção de 80% de matéria orgânica recalcitrante.
Campagna (2013)	Estudaram o tratamento combinado de biorreator anaeróbio com utilização de membranas.	Conseguiram remoção de 75% de matéria orgânica e 95% de remoção de cor.

(Elaboração própria)

3.6 Zeólitas

As zeólitas foram descobertas, pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Constedt com a descoberta da stilbita, em 1756, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “zeo” (ferver) e “lithos” (pedra), ou seja, “pedras que fervem”, devido a sua característica peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água (LI et al., 2000). Em 1845, foi descoberto, que determinados solos tinham a propriedade de reter sais de amônia e constatou-se que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis por essa troca iônica (AGUIAR et al., 2002).

As zeólitas podem ser encontradas numa grande diversidade de ambientes geológicos, onde há variações referentes à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos. A ocorrência de zeólitas preenchendo lavas balsâmicas, é recorrente na literatura. E são dessas lavas que provêm os mais belos cristais zeolíticos, sendo seus exemplares expostos em museus ou disputados por colecionadores (HAN et al., 2006). Entretanto, devido ao grande potencial de aproveitamento econômico, são as jazidas associadas às rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares, que, sob uma ótica de prospecção, tem sido de maior interesse e são chamadas de zeólitas sedimentares (WISE, 2005).

As zeólitas sedimentares são resultado da reação de vidro vulcânico com águas inatas aprisionadas durante a sedimentação em lagos alcalinos e salinos, ambientes considerados excelentes para o desenvolvimento de zeólitas (BRAGA e MORGAN, 2007).

A ocorrência de zeólitas naturais no Brasil foi descoberta pela Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM), e representou a primeira ocorrência de zeólita de origem sedimentar, com provável potencial de aproveitamento econômico, no país (RESENDE e ANGELICA, 1996). Essas ocorrências de zeólitas foram descobertas na Bacia do Parnaíba-Piauí, além dos basaltos e diabásios da bacia do Paraná que são muitas vezes portadores de vários tipos de zeólita como as analcima, chabazita, thomsonita, clinoptilolita, natrolita, scolecita, mesolita, laumontita, stilbita, stellerita e heulandita (REZENDE e ANGELICA, 1997).

Rezende e Angélica (1997) desenvolveram estudos geológicos para a correta definição das formações naturais de zeólitas encontradas. Concentraram essas abordagens em três ocorrências de relevância geológica, que poderiam servir como guias para prospecção regional. A Bacia do Parnaíba, Bacia do Paraná e Bacia Potiguar.

A exploração destas zeólitas motivou os pesquisadores brasileiros no sentido de desenvolver processos que viabilizem seu uso industrial (DUARTE et al., 2002).

Shinzato et al. (2009) estudaram as zeólitas naturais procedentes da Bacia do Paraná, para uma possível remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} de soluções aquosas. Conseguiram uma remoção de 100% de Pb^{2+} . Já a remoção de Cr^{3+} , não foi favorecida devido a formação de complexos hidratados. Porém, os autores conseguiram comprovar a viabilidade desta zeólita como material alternativo para o tratamento de efluentes contendo metais pesados.

3.6.1 Composição de Zeólita

Historicamente, as zeólitas são denominadas como minerais da família dos sólidos cristalinos. Baseados no enquadramento de suas densidades são designados de tectosilicatos (YUQUI et al., 2006). Quimicamente, zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos cujas redes são formadas por tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 , conectados de forma que cada átomo de oxigênio pertença a dois tetraedros vizinhos, originando uma estrutura microporosa (BERNARDI et al., 2008).

Assim, em uma zeólita a relação molar é do tipo $(Si/Al) \geq 1$. A carga negativa da rede aniônica Al–O–Si é compensada por cátions cambiáveis ou contra-íons que ocupam locais nas cavidades e canais da zeólita (TOP et al, 2010). O esquema da Figura 7 ilustra essa estrutura tetraédrica.

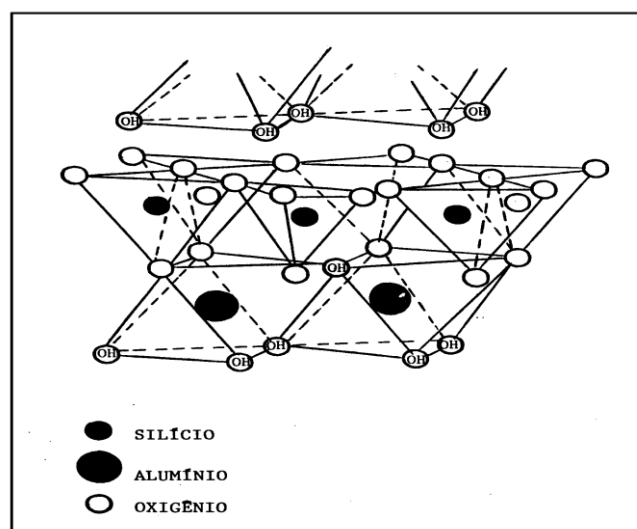


Figura 7 Ilustração da estrutura de uma zeólita.
(Fonte: www.scielo.br/scielo/estruturaszeoliticas)

As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. Seu arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo, Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e H_2O . As mesmas apresentam ainda, propriedades de troca catiônica, adsorção/dessorção e elevada seletividade pelo íon NH_4^+ (FALCÃO & PAIVA, 2005).

O comportamento de troca iônica da zeólita, na prática, depende dos seguintes fatores: tamanho do íon e configuração/dimensão dos canais que determinam se um cátion pode ou não entrar na estrutura, densidade de carga da estrutura aniônica, carga iônica (valência) e concentração da solução eletrolítica externa (WIDIASTUTI et al., 2011).

A composição geral da zeólita pode ser representada mediante a Equação 1, abaixo (WISE,2005).



Onde:

M = cátion de valência n;

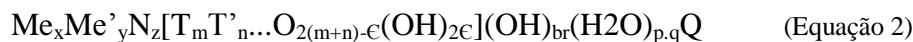
m = número de moléculas de água;

x, y = número de tetraedros por célula unitárias.

Entretanto, Rezende e Angélica (1997) ressaltam que devido às novas descobertas em relação a esses minerais, houve uma mudança na definição de zeólita, que foi defendida pelo Sub Committee on Zeolites of the International Mineralogical Association. Segundo essa comissão, a definição de zeólita ultrapassa o universo dos tectossilicatos e considera zeólita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por uma estrutura de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Essa estrutura contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-estrutura, que são, em geral, cambiáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados.

Sendo assim, uma definição mais ampla admite compostos cuja organização molecular que contém outros átomos como Be, Ga, Ge e P, em coordenação tetraédrica, podem ser classificados também como zeólitas (REHÁKOVÁ et al., 2004).

Ainda segundo Reháková et al.(2004), nesta nova definição, a fórmula estrutural da zeólita passaria a ser como indicada na Equação 2, a seguir.



Onde: Me e Me' = são cátions metálicos;

N = é um cátion não metálico;

T e T' = são metais de coordenação tetraédrica;

$\epsilon = 0, 1, 2, 3, \dots$;

Q = são moléculas sorvidas nas estruturas zeolíticas.

Os sistemas de canais das zeólitas são formados pelas diferentes combinações de anéis de tetraedros interligados. Quanto mais largos os canais, na sua parte mais estreita, maiores os cátions que podem ser admitidos na estrutura (INGLEZAKIS, 2000).

Devido a sua alta capacidade de troca de cátions, boa resistência física e química e excelente compatibilidade com o meio ambiente, as zeólitas constituem uma classe de adsorventes de grande interesse econômico e social principalmente no que se refere à remoção de cátions de metais e íons amônio (WISE, 2005). Essa especificidade das zeólitas como trocadores catiônicos as converte em minerais potencialmente interessantes do ponto de vista tecnológico principalmente na área ambiental (FERNANDEZ, 2004).

Segundo Soares (2010), os dois fatores que mais atraíram a atenção da comunidade científica em relação às zeólitas naturais para os propósitos ambientais foram:

- i) a existência de uma sequência de seletividade catiônica que pode ser muito útil na remoção seletiva de poluentes na presença de cátions interferentes em fase aquosa;
- ii) a sua disponibilidade como enormes depósitos em todo o mundo, o que torna seu custo muito baixo. A Figura 8 ilustra uma representação da estrutura tipo “gaiola” de uma zeólita.

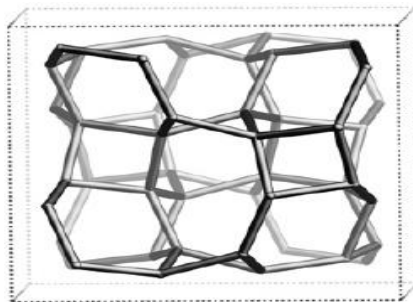


Figura 8 Ilustração da representação da estrutura do tipo “gaiola” de uma zeólita.
(fonte: The Atlas of Zeolite Structure Types, 2007)

São conhecidos diversos depósitos sedimentares, em dezenas de países, que exploram ou comercializam zeólitas, como Estados Unidos, Japão, Itália, Bulgária, Alemanha, Cuba, México, Argentina e Inglaterra (WISE, 2005).

Na Tabela 6 são apresentados algumas espécies de zeólitas e suas fórmulas. Das várias zeólitas catalogadas, das mais conhecidas, apenas algumas são amplamente utilizadas. Dentre essas, estão as seguintes espécies: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita.

Tabela 6 Algumas espécies de zeólitas e suas fórmulas simplificadas (elaboração própria).

Espécie	Fórmula Simplificada
Analcima	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chabazita-Ca; Chabazita-Na	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})_4[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}^{(1)}$
Clinoptilolita-K; Clinoptilolita-Na; Clinoptilolita-Ca	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5})_6 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}^{(1)}$
Erionita-Na; Erionita-K; Erionita-Ca	$\text{K}_2(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_8[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}^{(1)}$
Heulandita-Ca; Heulandita-Sr, Heulandita-K	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})_9 [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \sim 24 \text{H}_2\text{O}^{(1)}$
Gonnardita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{6,8}[(\text{Al}, \text{Si})_{20}\text{O}_{40}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Phillipsita-Na; Phillipsita-K, Phillipsita-Ca	$(\text{K}_1, \text{Na}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5})_x [\text{Al}_x\text{Si}_{16-x}\text{O}_{32}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Obs: (1) De acordo com a nomenclatura oficial, o símbolo do cátion predominante é indicado quando as espécies integram uma série. Nesses casos a fórmula representa a composição genérica da série.

3.6.2. Zeólita Clinoptilolita

A origem do nome Clinoptilolita vem do grego klino “obliquo”, ptylon “pena”, lithos “pedra”. Sua ocorrência se dá em rochas de vidro vulcânico silícico. São da classe/subclasse dos silicatos/tectosilicato. São da família da Heulandita (HEU). E sua fórmula é:



Estruturalmente, as zeólitas Clinoptilolita e Heulandita são iguais, mas existem diferenças em suas estabilidades térmicas. A Heulandita quando submetida a aquecimento entre 200-450°C, antes de se tornar amorfa, passa por duas fases de contração. Já a Clinoptilolita pode manter sua integridade estrutural até aproximadamente 700°C (RODRIGUEZ, 2001). E ambas são constituídas por redes tridimensionais de canais abertos possuindo cátions que compensam a carga negativa da rede gerada por átomos trivalentes através de ligações com átomos de oxigênio (FERNANDEZ, 2004).

A aplicação de zeólita natural em remediação ambiental não é um fator novo. Um expressivo número de pesquisas tratam o assunto, sendo a zeólita clinoptilolita a mais utilizada em plantas com contaminação de óleos e efluentes (RODRIGUEZ et al., 2002).

Sua estrutura normalmente é tridimensional e possui uma razão Si/Al próxima a 5 além de uma CTC da ordem de 2,3 meq/g. No entanto, estes valores podem variar bastante já que, por ser natural, pode apresentar impurezas (LINS, 2008).

A clinoptilolita é a mais abundante das zeólitas naturais e ocorrem em grandes depósitos sedimentares minerais altamente puros em muitas partes do mundo. Fazendo com que essa grande variedade de aplicações tecnológicas seja responsável pelo crescente interesse nas zeólitas clinoptilolitas em diversos setores, destacando-se a indústria de petróleo, agricultura, tratamento de solos contaminados, purificação de águas e de rejeitos da indústria mineiro-metalúrgica e efluentes industriais (LINS, 2003).

A clinoptilolita tem sido utilizada em diferentes tecnologias, como a precipitação química, a eletro-flotação, a osmose inversa, a adsorção com carvão ativado e a troca iônica (KARADAG et al., 2008).

3.6.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) de uma partícula é definida pelo “excesso de íons contáveis na zona adjacente à superfície carregada ou camada que pode ser trocada por outros cátions”. Para manter a condição de neutralidade, a superfície carregada eletricamente de uma partícula é balanceada por igual quantidade de carga oposta, cujos íons formam uma camada adsorvida à superfície das partículas sólidas (METCALF & EDDY, 2003).

Essa capacidade de troca iônica tem seu potencial ampliado com o processo de ativação. Essa ativação consiste, geralmente no tratamento da zeólita com NaCl, que, devido à fácil remoção do Na⁺ dos canais da zeólita promove a remoção de impurezas de possíveis poros entupidos (LINS, 2008).

Esses minerais apresentam também como importante vantagem uma grande possibilidade de regeneração. Regeneração esta que pode ser realizada utilizando também o NaCl, pois esse reagente concentrado ao reativar o mineral, possibilita a recuperação dos metais presos na estrutura zeolítica. A recuperação desses metais presos também é de grande interesse econômico (SHINZATO, 2007).

A regeneração da zeólita com NaCl, confere seletividade por tamanho forma e carga, possuindo estabilidade térmica e resistência à radiação. Por serem trocadores iônicos naturais, apresentam baixo custo e alta disponibilidade, tanto na zeólita natural, quanto na zeólita sintetizada à partir de resíduos ou matéria-prima natural (LINS, 2008).

Essas características ajudam a combinação de zeólita natural com surfactantes fazendo com que haja uma boa combinação de propriedades de adsorção de cátions, com habilidade para a captura de espécies aniônicas não polar, espécies orgânicas e patogênicas de origens aquáticas (JUN, 2009).

Shinzato et al (2009) afirmam que as zeólitas podem substituir, de forma vantajosa, as resinas para a troca catiônica no tratamento de efluentes, pois são capazes de promover a troca iônica entre íons (NH₄⁺) e cátions biologicamente aceitáveis como Sódio (Na⁺), Cálcio (Ca⁺²) ou Hidrogênio (H⁺).

Na literatura são reportadas pesquisas demonstrando a viabilidade da aplicação das zeólitas naturais no tratamento de efluentes, devido à distribuição dos poros em sua estrutura cristalina (ROSTAMPOUR et al., 2008). A zeólita clinoptilolita, neste contexto, apresenta grande afinidade pelos cátions NH₄⁺ e Pb⁺² (BEEBE, 2013).

3.6.4 Barreiras Reativas Permeáveis (BRP) com utilização de zeólita

Considerada recente em relação aos outros tratamentos mais tradicionais, as BRP começaram a ser utilizadas na década de 70. Mas, só na década de 90 ocorreu a utilização em maior escala (FERNANDEZ, 2004).

Barreiras Reativas Permeáveis são projetadas com materiais que atraem e adsorvem os contaminantes, com a finalidade de evitar a contaminação do aquífero à jusante da barreira pela transformação do contaminante a um estado ambientalmente aceitável, isto é, menos tóxico e mais biodegradável (BELTRÃO, 2006). A barreira é representada por uma parede de material reativo que, ao entrar em contato com o efluente detém poluentes química e/ou fisicamente. Ou seja, à medida que o efluente percola passivamente através do leito filtrante os contaminantes vão sendo degradados e/ou retidos através de processos físicos, químicos ou biológicos, prevenindo-se a contaminação a jusante da barreira (ALVES et al., 2006).

Neste aspecto, o uso de zeólitas naturais para a remoção de amônia de rejeitos municipais tem sido de grande interesse e em particular, a clinoptilolita. A zeólita clinoptilolita tem sido utilizada na proteção dos solos, revestimentos com camadas de argila e também são utilizadas como barreiras de contenção (JI, 2011).

A aplicação de zeólitas clinoptilolita na remoção de metais pesados e também de nitrogênio amoniacal vem sendo bastante utilizada com a construção de barreiras reativas em aterros sanitários, devido seu baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de regeneração desses materiais (BEEBE, 2013).

3.6.5 Utilização de Zeólitas no Tratamento de Lixiviados

Na literatura, alguns estudos apresentaram resultados significativos quanto à remoção de nitrogênio amoniacal, na remoção de metais pesados, na remoção de compostos orgânicos e em remoção de elementos radioativos, com a utilização zeólitas clinoptilolita (WANG, 2006).

Fernandez (2004) relata um projeto conduzido pela “United States Environmental Protection Agency”, em Nova York, onde a clinoptilolita foi utilizada como trocador em meio de filtração secundário, e segundo relato obtiveram uma redução de amônia abaixo de 0,02 mg/L e significativa redução de organismos demandantes de oxigênio, bactérias e outros poluentes orgânicos.

Lins (2008) avaliou a eficiência da técnica de barreira reativa permeável, no tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário de Muribeca-PE, como parte integrante do polimento final, utilizando zeólita natural clinoptilolita como material alternativo para compor a barreira reativa permeável (BRP), tendo como objetivo a redução da concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado. A eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal pela zeólita foi comprovada com os ensaios de coluna após a percolação do lixiviado pré-tratado.

Na Tabela 7 são descritas pesquisas realizadas, utilizando a clinoptilolita nos processos de tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

Tabela 7 Pesquisas envolvendo as zeólitas clinoptilolita no tratamento de lixiviados

Referência	Enfoque	Processos	Resultados
Farkas et al. (2005)	Remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário da região de Krapina, na Croácia.	Utilização de processos combinados com carvão ativado e clinoptilolita.	Obtiveram taxas significativas de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, 89% e 98%, respectivamente.
Wang et al. (2006)	Pesquisaram a remoção de amônia de lixiviado de aterro sanitário.	Utilizaram processos combinados biológicos e zeólita clinoptilolita natural na remoção de matéria orgânica e amônia.	Íons K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , e Ca^{2+} competiram significativamente com a capacidade de remoção da amônia. Obtiveram uma redução de 10-20 % de amônia.
Jun et al. (2009)	Pesquisaram a remediação de barreira reativa com utilização de zeólita em aterro sanitário	Através de reatores em escala laboratorial estudaram a remoção de poluentes de aterro em província da China.	Conseguiram através da aplicação de zeólitas nas barreiras reativas, remoção de Zn, Mn, Cd, Sr, e NH_4^+ com eficiência de 92,7%, 99,6%, 95,9%, 90,5% e 97,4%, respectivamente.
Halim et al. (2010)	Estudo comparativo do tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado e adsorção em zeólita	Após tratamento preliminar, amostras foram coletadas e colocadas em condições ótimas de tratamento para remoção de carga orgânica e amônia.	Os resultados revelaram que a adsorção química ou mecanismos de troca iônica foram predominantes na adsorção de amônia. Conseguiram 25% de remoção em meios compostos de zeólita e carvão ativado.
Montalvo et al. (2012)	Aplicação de Zeólita natural em processo de digestão anaeróbia no tratamento de lixiviado para remoção de matéria orgânica e amônia.	Utilização de processos de granulação de zeólitas, nos processos de oxidação anaeróbica (Anamox) em reatores MBBR.	Verificaram que o MBBR anaeróbio desempenhou papel importante na remoção de materia organica e a zeólita atuou como polimento final para a remoção de amônia.

(elaboração própria)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as análises foram executadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LABTARE), situado na Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - RJ. Foram utilizados para este estudo amostras de lixiviado originárias do Aterro Sanitário de Gericinó CTR-G, situado na zona oeste da Cidade do Rio de Janeiro. A Figura 9 ilustra de forma esquemática o estudo realizado.

Com intuito de remover a matéria orgânica, foi utilizado o processo de nanofiltração (NF). Porém, devido à presença de material em suspensão, foi necessário realizar microfiltração como etapa anterior à NF para minimizar o entupimento desta última membrana. Por fim, para remoção de nitrogênio amoniacal, foi utilizada zeólita.

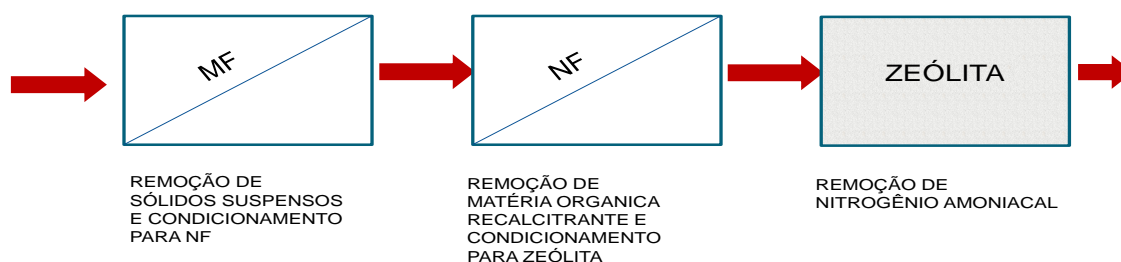


Figura 9. Esquema dos experimentos realizados no presente estudo.

4.1 Aterro de Gericinó

A descrição do Aterro de Gericinó, a seguir, foi retirado de COMLURB (2007).

A Central de Tratamento de Resíduos foi implantada com a finalidade de substituir o antigo lixão, situado no bairro de Bangu, na zona oeste da cidade do Rio de Janeiro e que vinha sendo utilizado como depósito de resíduos sólidos urbanos há quase duas décadas, sem qualquer compromisso com a preservação do meio ambiente. A recuperação do aterro sanitário teve início a partir de outubro de 2002, com a limpeza da área aterrada, cobertura e limpeza do entorno, implantação de drenos periféricos e abertura de vala para drenagens do lixiviado, além de obras de fundação e aplicação de geomembranas para o lançamento dos resíduos sólidos domiciliares (RSD).

O aterro conta com uma área aterrada de 363.496,538 m² e altura de 35 metros, passando a se chamar CTR-G - Centro de Tratamento de Resíduos Sólidos de Gericinó, segundo dados da Comlurb (2007).

4.1.1 Coleta do Lixiviado

As amostras cedidas para este estudo foram coletadas na saída do tubo de transferência do lixiviado para a lagoa de estabilização. O volume coletado foi colocado em bombonas de polietileno, e armazenado à temperatura de 4°C. Os métodos e equipamentos utilizados para a determinação dos parâmetros nas amostras estudadas de lixiviado bruto, como também do lixiviado tratado pelos processos empregados neste estudo, estão descritos na Tabela 8. As amostras foram caracterizadas de acordo com as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Tabela 8 Metodologias APHA, utilizadas para determinação dos parâmetros das amostras analisadas.

	Metodologia APHA	Equipamento utilizado
Sólidos	2540B- D	Balança: Ohaus; Estufa: Geraka; Mufla: Quimis
pH	4500-H ⁺ B	Medidor de pH: Quimis
Cloreto	4500-Cl-B	Bureta Automática: Tritette Class A
Absorbância 254 nm	5910B	Espectrofotômetro: Shimadzu
COT	5310C	Analisador: Hiper TOC Thermo
Nitrogênio Amoniacoal	4500E	Medidor de íon seletivo: Orion 4 star-Thermo
DQO	5220B	Digestor: HACH; Espectrofotômetro: HACH
DBO	5210B	Oxímetro: YSI
Turbidez	2130B	Turbidímetro: Poli Control-AP 2000

(elaboração própria)

4.2 Processo de Separação por Membranas no Lixiviado de Aterro de Resíduos

4.2.1 Etapa de Microfiltração do Lixiviado

A microfiltração foi utilizada para condicionar o efluente para a filtração posterior com a membrana de nanofiltração, com o propósito de diminuir a turbidez, remover materiais particulados e coloidais e reter as bactérias e micro-organismos. Para isso, foram utilizadas membranas 0,05 μm celulósica, Microdyn, NADIR[®] RM MPOOSP MF - Alemanha.

A filtração em membranas de microfiltração foi realizada utilizando-se um módulo de filtração em bancada, como mostra a Figura 10, com capacidade de 5 litros e área circular efetiva de membrana de 77,7 cm^2 , sendo o material de construção da célula, aço inoxidável 316 (PAM Membranas Seletivas). Antes de sua utilização, o módulo de filtração foi lavado com 2 litros de ácido sulfúrico diluído (3 mol/L), utilizando-se pressão baixa, com intuito de retirar todo o resíduo presente no interior do mesmo. Recolheu-se o ácido e lavou-se o sistema com água destilada em abundância.

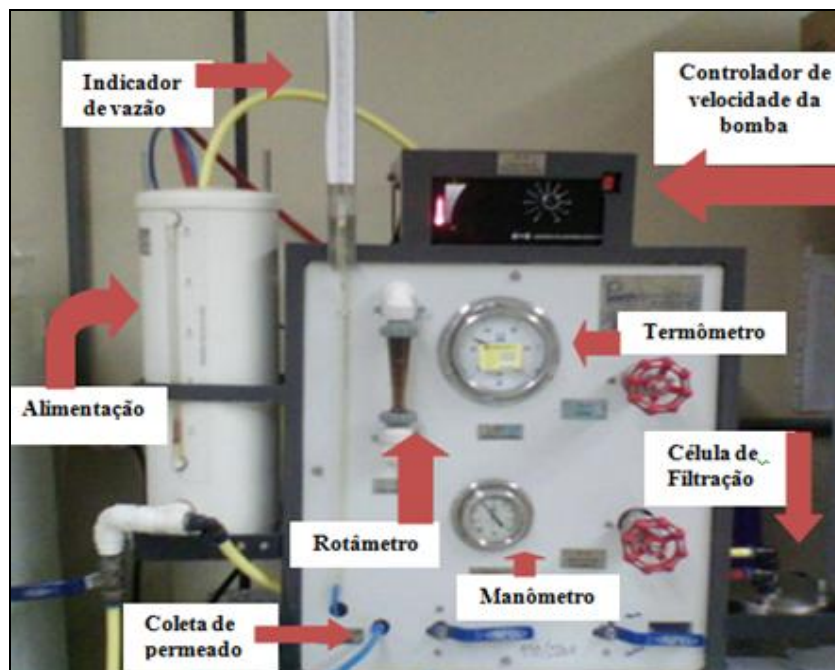


Figura 10. Módulo de filtração em bancada utilizado para microfiltração

a) Compactação da membrana de microfiltração

A etapa do processo de separação teve seu início na compactação da membrana a ser utilizada, que é de fundamental importância a fim de impedir erros de interpretação nos resultados dos experimentos. Essa compactação da membrana foi efetuada com pressão de 1,5 bar e recirculação de 3 litros de água destilada e microfiltrada (em sistema Millipore). O fluxo foi medido a cada 10 minutos em triplicata. A compactação ocorreu quando o tempo de fluxo medido se estabilizou.

b) Permeabilidade da membrana de microfiltração

No processo para análise da permeabilidade inicial, utilizaram-se 3 litros de água microfiltrada e, variando-se a pressão, mediu-se o fluxo em triplicata a cada 10 minutos, deixando por 10 minutos em cada pressão, antes de efetuada a medição.

A medição da permeabilidade final da membrana foi feita após a filtração do permeado. Retirou-se o concentrado do tanque de alimentação e após lavagem com água destilada de todo o sistema de filtração, inclusive a lavagem da membrana, foram colocados 3 litros de água microfiltrada e procedeu-se a medição da permeabilidade final, seguindo o mesmo procedimento da permeabilidade inicial.

Foram utilizadas as pressões (0,5; 1; 1,5 e 2,0) bar, para a medida de permeabilidade inicial e final das membranas que foram utilizadas.

c) Microfiltração do lixiviado bruto

O módulo de filtração em bancada foi alimentado com 3 litros de lixiviado bruto, no qual a pressão de operação era variada e mantido constante o grau de recuperação da membrana. Durante a permeação foram medidos os valores de fluxo de permeado, a cada 10 minutos. Para os testes com o lixiviado bruto foram avaliadas três diferentes pressões de operação (0,5; 1,0 e 1,5 bar). Para cada pressão avaliada, trocou-se a membrana. E para cada nova membrana, repetiu-se o procedimento de compactação e permeabilidade.

Escolhida a condição ideal de filtração, passou-se ao processo de microfiltração do lixiviado bruto, e este permeado foi acondicionado à temperatura de 4°C, para o processo seguinte de filtração com as membranas de nanofiltração.

4.2.2 Etapa de Nanofiltração do permeado microfiltrado

A filtração em membranas de nanofiltração foi realizada também utilizando um módulo de filtração em bancada com as mesmas especificações do módulo de filtração da microfiltração, de capacidade de 5 litros e área circular efetiva de membrana de 77,7 cm² (PAM Membranas Seletivas). O diferencial desse módulo é o banho termostático (marca Nova Ética), que foi acoplado ao sistema para controlar a temperatura em 20°C, pois durante a operação do módulo a temperatura do efluente no tanque se eleva significativamente, dificultando a permeação da membrana. Antes de sua utilização, o módulo de filtração foi lavado com 2 litros de ácido sulfúrico diluído (3 mol/L), utilizando-se pressão baixa, com intuito de retirar todo o resíduo presente no interior do mesmo. Recolheu-se o ácido e lavou-se o sistema com água destilada em abundância.

Para a etapa do processo de nanofiltração, o permeado recolhido do processo de microfiltração foi submetido a testes com as membranas NF Microdyn Nadir® RM MPOOSP- modelos NP010 e NP030 - Alemanha. De acordo com o fabricante, a membrana NP030 apresenta poros menores que a membrana NP010. Quanto menor é o tamanho do poro, mais difícil é a passagem do solvente, mas a qualidade de permeado é melhor. As especificações das duas membranas são expostas na Tabela 9.

Foi utilizada a pressão de 8 bar, por ser a pressão máxima escolhida para a filtração, para que não ultrapassasse o limite máximo de 10 bar, limite do sistema de filtração.

Tabela 9 Dados técnicos das membranas de nanofiltração.

Parâmetro	Membrana NP010	Membrana NP030
Retenção nominal Na ₂ SO ₄ (%)	25-40	80-95
Fluxo de água pura (L/m ² .h)	>200	>40
“Cut off” (g/mol)	1.000	400
Material	Poliéstersulfona	Poliéstersulfona
Faixa de pH operacional	0-14	0-14
Carga da superfície	negativa	negativa

(fonte: Microdyn NADIR®)

a) Compactação e Permeabilidade da Membrana de Nanofiltração

Para a caracterização das membranas, a permeabilidade inicial foi medida, seguindo a metodologia descrita: recirculação de 3 litros de água microfiltrada, à pressão de 8 bar, por 2 horas, para o adensamento da estrutura porosa das membranas e compactação das mesmas. Em seguida, variou-se a pressão de 2 em 2 bar, deixando por 10 minutos a cada pressão e medindo o fluxo até 8 bar, utilizando vazão constante de aproximadamente 120 L/h.

b) Etapa de nanofiltração do permeado microfiltrado

O módulo de filtração de bancada foi alimentado com 3 litros de permeado microfiltrado. Durante a permeação foram medidos os valores de fluxo de permeado a cada 60 minutos. O permeado recolhido foi condicionado à temperatura de 4°C, para as análises posteriores.

4.3 Caracterização da Zeólita Clinoptilolita

A zeólita utilizada é uma zeólita natural, em estado pulverizado 1-3 mm Clinoptilolita Zeorsol®100, fornecida pela Zeosorb, proveniente de San Juan, Argentina. Segundo dados do fabricante, esta zeólita Clinoptilolita é composta de aluminossilicatos hidratados, de estrutura tridimensional com superfície coberta de poros que lhe conferem características especiais como, adsorvente, trocador iônico e peneira molecular.

É composta de minerais naturais, sem tratamento químico, não tóxicos e isentos de amianto. Devido a alta ativação iônica, acelera a velocidade de sedimentação dos sólidos em suspensão. As forças responsáveis pela adsorção e pela troca catiônica são muito fortes, impedindo a lixiviação dos compostos orgânicos ou metais pesados na natureza ou no ensaio de lixiviação conforme ABNT-NBR 10.005.

A Tabela 10 apresenta os dados de composição da zeólita, fornecidos pelo fabricante. Ressalta-se que esses valores podem variar bastante já que, por ser natural, a zeólita pode apresentar impurezas.

Tabela 10 Especificações da zeólita clinoptilolita Zeorsol® (dados do fabricante).

Composição química		Propriedade física
razão Si/Al	5	Cor rosada
Al ₂ O ₃	12%	Massa específica aparente seca 1,0 g/cm ³
SiO ₂	67%	Massa específica 2,10 - 2,24 g/cm ³
Fe ₂ O ₃	2%	Estabilidade térmica até 400°C
CaO	3%	Adsorção de vapor de água 13-14 g/100g
MgO	1%	
Na ₂ O	1%	Capacidade de adsorção de vapores de amônia, ativado a 110°C - 42,5 a 50 g/kg
P.P.C.	12%	

A zeólita clinoptilolita, foi submetida às análises descritas em seguida: análise de massa específica dos sólidos, análise do teor de umidade, análise da área superficial (BET) e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). O permeado obtido do processo de nanofiltração foi submetido ao tratamento com a zeólita natural clinoptilolita.

4.3.1 Análise da massa específica dos sólidos

A massa específica dos sólidos ρ_g , que é a razão entre a massa da amostra seca e o volume ocupado pelos sólidos, pode ser determinada em laboratório, de acordo com a ABNT - NBR 6508 (1984) e calculada através da Equação 3.

$$\rho_g = \frac{m_2}{m_4 + m_2 - m_3} \rho_w \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: m_1 = massa do picnômetro vazio;
 m_2 = massa da amostra seca;
 m_3 = massa do picnômetro + amostra seca + água;
 m_4 = massa do picnômetro + água;
 ρ_w = massa específica da água.

4.3.2 Análise do teor de umidade

O teor de umidade (base úmida), expresso na Equação 4 é a relação entre a massa de água (diferença entre a massa original da amostra e a massa seca) e a massa da amostra original. A secagem da amostra é feita em estufa a 110°C durante um período de 24 h.

$$\text{teor de umidade} = \frac{\text{massa original} - \text{massa seca}}{\text{massa original}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

4.3.3 Análise de BET

Análise de Área Superficial (BET) - É a medida da capacidade de adsorção gasosa para a formação de uma camada monomolecular sobre a superfície do adsorvente. Segundo Florido (2011), esta análise é realizada com a amostra sendo submetida à distribuição do tamanho dos poros por adsorção de um gás inerte (N_2 , por exemplo). E é calculada através da isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A Equação 5 relaciona o volume de gás adsorvido e a pressão do sistema, permitindo determinar por meio de isoterma o valor de área específica do sólido (SOARES, 2010).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C - 1)P}{VmCP_0} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: V = volume do gás adsorvido à pressão P ;

V_m = volume de gás adsorvido na monocamada;

P_0 = pressão de saturação do adsorvato gasos

C = constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás.

4.3.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise desta zeólita foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura - Mev JEOL, modelo 6460 LV em modo de alto vácuo, que permitiu identificar a morfologia das amostras.

As partículas de zeólitas foram acondicionadas em um suporte próprio e recobertas com prata (Ag), pelo método do arco voltaico e injeção por vácuo, formando uma camada com cerca de 20 nm de prata.

4.3.5 Análise de Microscopia Eletrônica - Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

Esta análise foi realizada em um espectrômetro Noran System Six, modelo 200, que quantifica os elementos presentes em uma partícula da amostra. Consiste em “pinçar” uma partícula da amostra e analisá-la, gerando um gráfico com os elementos presentes nesta partícula.

4.3.6 Ativação da Zeólita

Procedeu-se a ativação da zeólita, com o intuito de quantificar e verificar o potencial de remoção de nitrogênio amoniacal, presente no permeado nanofiltrado. A ativação foi realizada a partir do contato de 40 g de zeólita e 0,40 L de uma solução aquosa de NaCl 1 mol/L por um período de 24h à temperatura ambiente, sendo a suspensão resultante filtrada. O material ativado úmido foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 100°C, por 4 horas. Foi seguido o método desenvolvido por Oliveira e Rúbio (2006) e Paiva e Falcão (2005).

4.4 Etapa do tratamento do permeado nanofiltrado com zeólita clinoptilolita

Foram testados os pontos ótimos de operação como tempo de equilíbrio e velocidade de agitação, com a finalidade de quantificar e verificar o potencial de remoção de nitrogênio amoniacal, tanto na zeólita virgem quanto na zeólita ativada.

Seguiu-se então, a realização de vários testes, utilizando as zeólitas virgem e ativada com as massas de 3 e 5 g/L, em tubos Falcon de volume de 50 mL, onde as soluções foram agitadas em Incubadora Shaker, a 200 rpm. Com os tempos de agitação de 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120min, 180 min, 240 min, 360 min e 24 horas.

A eficiência do processo foi avaliada através dos parâmetros de: Absorbância 254 nm, DQO, pH, Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Amoniacal.

5 Resultados e Discussão

Serão apresentados os resultados obtidos na caracterização do lixiviado bruto e os resultados obtidos com os processos de separação por membranas (microfiltração e nanofiltração). Além disso, a caracterização da zeólita clinoptilolita e o tratamento do permeado obtido na nanofiltração com a zeólita para remoção do nitrogênio amoniacal são apresentados.

5.1 Caracterização do Lixiviado Bruto

A Tabela 11 ilustra os parâmetros estudados e os resultados obtidos na caracterização do lixiviado do Aterro de Gericinó.

Tabela 11 Caracterização das amostras de lixiviado bruto.

Parâmetros	Outubro/2012	Março/2013
Absorbância _{254nm}	14,90	14,94
N-NH ₃ (mgN/L)	2067	1064
COT (mg C/L)	281	284,7
Cloreto (mg Cl ⁻ /L)	2709	-
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	111	77
DQO (mgO ₂ /L)	1839	1858
pH	8,51	8,52
Turbidez (NTU)	23,05	25,05
DBO/DQO	0,06	0,04

Mesmo sendo coletadas com um intervalo de 5 meses, as amostras apresentaram similaridade na maioria dos parâmetros estudados.

Segundo Castilhos Jr. et al. (2006), a relação DBO/DQO >0,5 indica um aterro novo e instável, a relação DBO/DQO entre 0,1 e 0,5 indica um aterro antigo e estável. Pode-se considerar, então, o lixiviado estudado como pouco biodegradável e o aterro antigo, pois apresentou uma elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO.

A baixa relação DBO/DQO de 0,04 e 0,06 indicou baixa biodegradabilidade, e a elevada concentração de nitrogênio amoniacal deste lixiviado (2067 e 1064 mg/L), confirmam a estabilidade deste aterro.

Em estudo realizados por Moura (2008), amostras coletadas no Aterro Metropolitano de Gramacho com intervalos de 2 e 3 meses, apresentaram similaridade nos valores determinados para pH em torno de 8,5 e as razões de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) em torno de 0,04, caracterizando lixiviado de aterro estabilizado. Mesmo estando em regiões distintas, nota-se que as características dos parâmetros estudados dos lixiviados tanto do aterro de Gramacho quanto do aterro de Gericinó, apresentam similaridade de resultados.

Lins (2008) caracterizou lixiviados do aterro de Muribeca (PE) em intervalos diferentes (agosto, outubro, dezembro e janeiro) encontrando valores similares de relação de biodegradabilidade com média de 0,7. Segundo Lins a média de biodegradabilidade encontrada deve-se ao fato do aterro ainda receber resíduos sólidos, o que segundo Lins explicaria a média de biodegradabilidade encontrada. Ainda segundo Lins, o pH das amostras estudadas permaneceu praticamente estável em torno de 8,6. O pH do lixiviado em estudo também manteve-se praticamente inalterado em torno de 8,5.

Moravia (2010) em estudos realizados na caracterização do lixiviado do aterro sanitário CTRS-BR040 (MG), levou em conta a sazonalidade do local, recolhendo amostras no superávit hídrico e no déficit hídrico da região, onde os valores de pH encontrados foram da ordem de 8,55 e 8,07, respectivamente. No presente estudo não foram verificadas variações climáticas que interferisse nos parâmetros estudados.

Maia (2012) em estudos de caracterização do lixiviado do aterro de Gericinó, encontrou valores de pH da ordem de 8,36, absorvância 254nm da ordem de 141,4, elevada concentração de matéria orgânica e elevado teor de nitrogênio amoniacal, da ordem de 1.181 mg/L. Em relação aos parâmetros estudados do mesmo lixiviado no presente estudo observou-se pouca semelhança nos resultados obtidos.

Ainda assim, pode-se afirmar que a composição dos lixiviados pode variar de uma célula para outra dentro do mesmo aterro, como também entre épocas do ano, fazendo com que essas variações apresentem níveis de tratabilidade diferentes de aterro para aterro (CASTILHOS Jr et al., 2006).

5.2 Etapa de Microfiltração do Lixiviado Bruto

A microfiltração foi realizada para condicionar o efluente para posterior filtração na nanofiltração. Utilizou-se a membrana de $0,05\mu\text{m}$ celulósica (Microdyn Nadir).

Foram realizadas seis corridas com cada pressão. A Figura 11 ilustra os resultados de fluxo de permeado da microfiltração nas diferentes pressões com o grau de recuperação da membrana (razão volume permeado/ volume alimentação). A Tabela 12 ilustra os resultados de mínimo, máximo, média e desvio padrão dos permeados obtidos com as diferentes pressões utilizadas e a Figura 12 mostra o resultado de fluxo de permeado do processo nas três pressões avaliadas de acordo com o tempo de operação.

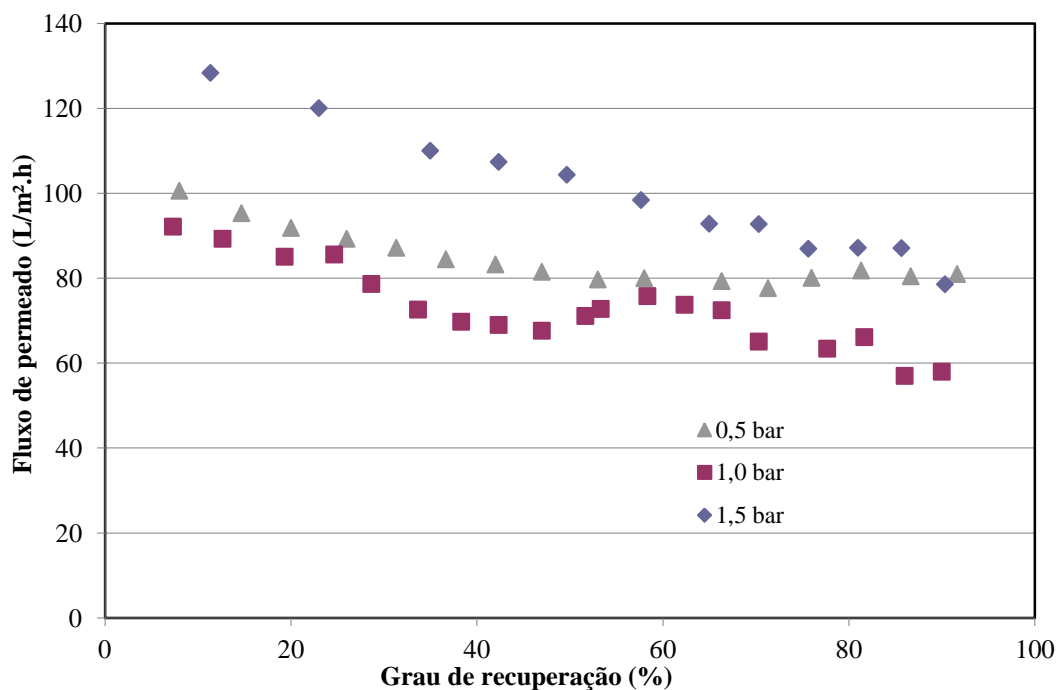


Figura 11. Resultados de fluxo de permeado do processo de microfiltração nas pressões de 0,5; 1 e 1,5 bar de acordo com o grau de recuperação.

Tabela 12 Dados comparativos da caracterização do lixiviado bruto e a remoção de poluentes com o tratamento com a membrana de microfiltração nas pressões 0,5 1,0 e 1,5 bar.

Parâmetros	(Dp = Desvio padrão) Amostras (n = 6)															
	Lixiviado Bruto				Permeado 0,5 bar				Permeado 1,0 bar				Permeado 1,5 bar			
	Mín.	Máx.	Média	Dp	Mín.	Máx.	Média	Dp	Mín.	Máx.	Média	Dp	Mín.	Máx.	Média	Dp
DQO (mg/L)	1858	1962	1933	2	978	1030	995	15	979	1260	1128	3	1049	1530	1355	4
DBO ₅ (mg/L)	77	97	87	2	35	38	28	2	71	82	73	1,36	72	82	74	2
pH	8,34	8,87	8,45	2,23	8,46	8,44	8,46	3,18	8,48	8,52	8,50	0,36	8,32	8,51	8,48	0,50
Abs.254 nm	14,94	27,53	17,04	1,31	9,78	9,99	9,93	0,31	9,50	11,22	10,94	0,87	12,30	12,40	12,32	3,84
COT (mg/L)	284,7	693,7	422,6	3,8	241	288	258	2	176	296	216	4	173	488	278	4
N-NH ₃ (mg/L)	1065	1084	1068	2	928	939	931	2	910	949	943	2	956	985	979	2
Turbidez (NTU)	20,05	25,05	24,21	1,06	0,021	0,02	0,23	0,15	0,22	0,23	0,23	0,52	0,22	0,24	0,23	0,15

n= número de filtrações

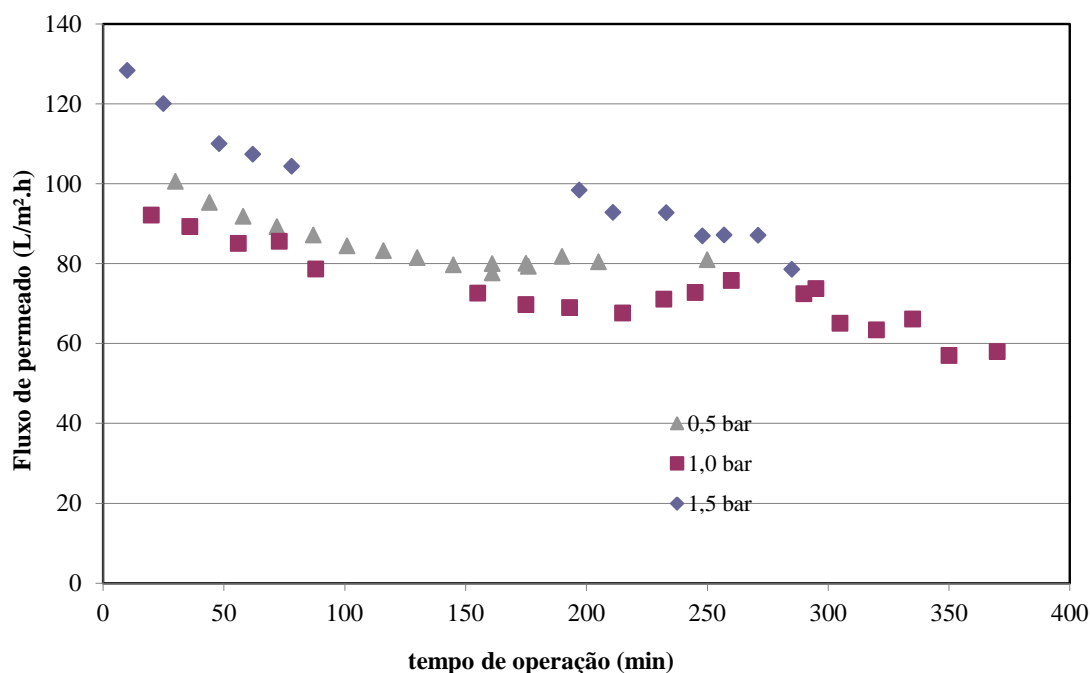


Figura 12. Resultados de fluxo de permeado do processo de microfiltração nas pressões de 0,5; 1 e 1,5 bar de acordo com o tempo de operação.

Os resultados de fluxo plotados pelo grau de recuperação (Figura 11) mostram que as pressões de 0,5 e 1,5 bar tiveram comportamento semelhante, enquanto que a de 1,0 bar mostrou comportamento pior em relação às duas anteriores. Era esperado que quanto maior a pressão, maior o nível de “fouling” conforme se concentra a alimentação. As divergências podem ser devidas a diferenças na composição do lixiviado. O gráfico da Figura 12 mostra que o fluxo de permeado após recuperação de 90% da alimentação ficou na faixa de 60 a 80 L/m².h, sendo a pressão de 1,0 bar gerando os piores resultados.

A permeabilidade após a microfiltração foi avaliada. A Tabela 13 ilustra esses resultados. Nota-se que a menor queda relativa aconteceu para a pressão de 1,5 bar.

Tabela 13. Valores de permeabilidade hidráulica das membranas, inicial e após a filtração com o lixiviado.

	P operação = 0,5 bar	P operação = 1,0 bar	P operação = 1,5 bar
Permeabilidade inicial (L/m².h.bar)	144	255	111
Permeabilidade final (L/m².h.bar)	53	53	48
Redução de permeabilidade (%)	69	79	57

Avaliando-se os parâmetros, optou-se por operar o sistema com a pressão de 0,5 bar por ter apresentado melhores resultados em relação às outras pressões avaliadas tanto de qualidade de permeado quanto de permeabilidade da membrana de fluxo de permeado obtido.

Na literatura foram verificados índices semelhantes de resultados em relação ao estudo do tratamento do processo de microfiltração de lixiviado de aterro sanitário.

Diel (2010) verificou que quanto maior a pressão aplicada, maior o efeito da polarização por concentração. Ao utilizar a pressão de 0,5 bar para a caracterização funcional de membranas de microfiltração conseguiu-se menor efeito incrustação.

Em estudos de caracterização de membrana de microfiltração, Pertile (2013) avaliou o comportamento do fluxo de permeado, em pressões que variaram de 0,5 a 1,5 bar. Onde as pressões foram superiores a 0,5 bar, observou-se a tendência de estabilização do fluxo. A autora optou, então, pela utilização da pressão de 0,5 bar em seu sistema, por apresentar a menor tendência a incrustação, corroborando os resultados obtidos no presente estudo e a escolha da pressão de 0,5 bar para a continuidade das filtrações.

Na etapa seguinte, foi realizada a microfiltração à pressão de 0,5 bar com o lixiviado bruto para gerar permeado para a nanofiltração. Nessa etapa, foram retiradas diversas amostras para avaliação da qualidade do permeado. A Tabela 14 ilustra os parâmetros de remoção das 31 análises realizadas com membranas de microfiltração pressão de 0,5 bar.

A Figura 13 ilustra o lixiviado bruto (A) e o lixiviado após a microfiltração utilizando a pressão de 0,5 bar (B). A remoção parcial dos poluentes é evidenciada pela clarificação do permeado.

Tabela 14 Dados de remoção dos poluentes do lixiviado bruto após a microfiltração com a pressão de 0,5 bar.

Parâmetros	(Desvio padrão= Dp) Amostras n = 31			
	Mín.	Máx.	Média	Dp
pH	8,45	8,90	8,55	0,77
DBO ₅ (mg/L)	77	85	79	2
DQO (mg/L)	998	1090	1033	3
Abs.254nm(mg/L)	9,79	9,99	9,93	0,31
COT (mg/L)	244	264	247	2
N-NH ₃ (mg/L)	920	998	930	8
Turbidez (NTU)	0,02	0,03	0,03	0,01



Figura 13 Lixiviado bruto (A) e lixiviado após a Microfiltração (B) utilizando a pressão de 0,5 bar.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com outros encontrados na literatura: os resultados obtidos por Ince et al (2010) onde através de um sistema de MF acoplado a adsorção com carvão ativado, conseguiu uma DQO no permeado de 700 mg/L em um lixiviado de aterro sanitário que apresentava uma DQO inicial da ordem de 1600 mg/L. Pertile (2013) utilizando a microfiltração, obteve remoção de 63% de DBO e 43% de DQO, no processo após o pré-tratamento por coagulação e floculação.

5.3 Etapa de Nanofiltração do Lixiviado Microfiltrado

Os testes com o permeado microfiltrado do lixiviado bruto foram efetuados com as duas membranas, NP010 e NP030. A Figura 14 ilustra os melhores resultados de fluxo de permeado com o tempo de operação. Nota-se que em todas as operações houve pouca influência do “*fouling*”. A membrana NP010 apresentou maior fluxo de permeado (30-35 L/m².h), enquanto a membrana NP030 apresentou fluxo menor (15-20 L/m².h). Devido a isso, as filtrações seguintes foram realizadas com a membrana NP010.

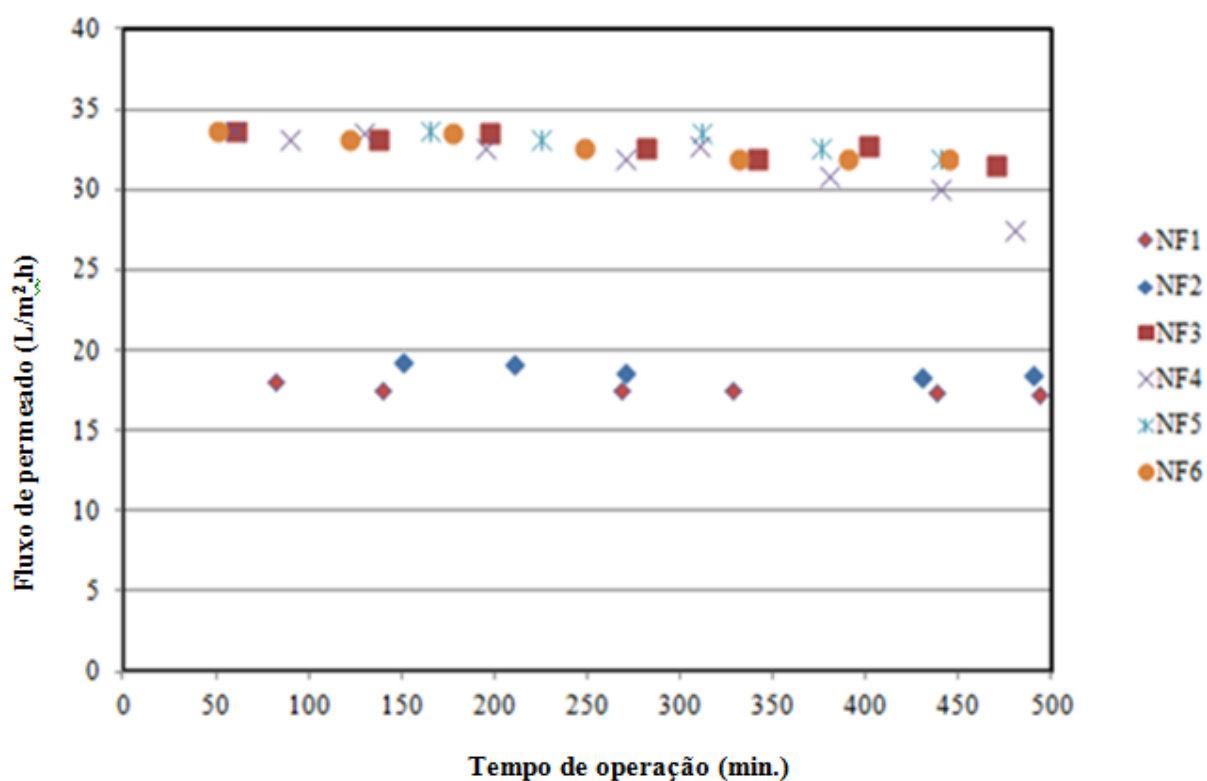


Figura 14 Resultados de fluxo de permeado com o tempo de operação. Membrana NP030: NF1 e NF2; membrana NP010: NF3, NF4, NF5 e NF6.

Com a membrana de nanofiltração NP010 na pressão de 8 bar, foram efetuados 17 testes com o permeado obtido na microfiltração.

A Tabela 15 mostra os valores dos parâmetros de qualidade e remoções obtidos em relação ao lixiviado microfiltrado de DQO, Abs 254 nm, N-NH₃ e COT. Observa-se que a eficiência de remoção dos parâmetros avaliados foi elevada. Entretanto, para o parâmetro de N-NH₃ nota-se que não houve boa remoção. A Figura 15 ilustra fotos mostrando o lixiviado após a microfiltração e a nanofiltração, ilustrando o grau de remoção dos poluentes entre os processos de microfiltração e o processo de nanofiltração.

Tabela 15 Tabela com dados da remoção dos poluentes obtidos na permeação de nanofiltração a pressão de 8 bar. Entre parênteses os valores das eficiências de remoção (%) em relação à microfiltração.

Parâmetros	Amostras n= 17			
	Mín.	Máx.	Média	Desvio padrão
pH	8,34	8,84	8,63	0,86
Grau de recuperação	21	38	30	1,61
DQO (mg/L)	217 (52%)	492 (79%)	355 (73%)	3,1
Abs.245nm (mg/L)	1,03 (89%)	1,05 (89%)	0,99 (89%)	0,59
COT (mg/L)	138 (43%)	150 (47%)	142 (46%)	1,2
N-NH ₃ (mg/L)	721 (18%)	980 (28%)	972 (25%)	2,8
Turbidez (mg/L)	0,02	0,02	0,02	0,25



Figura 15 Ilustração das remoções dos poluentes nas etapas de microfiltração(A) e nanofiltração (B).

Com relação à qualidade do lixiviado tratado, o processo de microfiltração com posterior nanofiltração foi bem eficiente para a remoção de matéria orgânica, com remoção média global de 73% de DQO, 93% de Abs. 254 nm e 84% de COT.

A remoção dos poluentes foi eficiente com os processos de microfiltração e nanofiltração, entretanto o lixiviado permaneceu com elevada concentração de nitrogênio amoniacal, com uma média de 972 mg/L. Sendo assim, tornou-se necessário investigar uma tecnologia capaz de remover este poluente com eficiência.

Mariam e Ngeim (2010) alcançaram remoções da ordem de 89% e 93% de carbono orgânico total em um aterro sanitário na Austrália, utilizando eletrocoagulação combinada com um sistema de nanofiltração.

Top et al. (2011) tratando um lixiviado de aterro sanitário em Stambul (Turquia) com processo de eletrocoagulação seguida de nanofiltração, obtiveram eficiência de remoção de matéria orgânica em torno de 91,8%. No processo de microfiltração seguida de nanofiltração os resultados obtidos nas remoções dos parâmetros estudados foram em torno de 84% de COT.

Moravia (2010) utilizou nanofiltração como etapa de polimento final do efluente obtido no processo anterior. Onde o processo de NF foi suficiente para remover a alcalinidade remanescente de POA e que não foi removida pela MF. Conseguindo uma capacidade seletiva de 97% de remoção de sais.

5.4 Utilização de zeólitas para remoção de nitrogênio amoniacal

5.4.1 Ensaio para a caracterização da Zeólita

a) Análise de massa específica de sólido e análise de teor de umidade

As análises foram realizadas em triplicata. As médias finais dos valores das respectivas análises são descritos a seguir.

Resultados obtidos da análise de massa específica de sólidos = $2,48 \text{ g/cm}^3$;

Resultados obtidos da análise de teor de umidade = 2,03%.

Os valores encontrados nas análises laboratoriais diferem dos dados enviados pelo fabricante que estão reportados na Tabela 9 ($2,24 \text{ g/cm}^3$ e 2,10%, respectivamente), porém dentro da faixa reportada na literatura.

LINS (2008) caracterizou uma zeólita clinoptilolita com valores de massa específica de $2,25 \text{ g/cm}^3$ e teor de umidade de 6%. Fernandez (2004) caracterizou uma zeólita clinoptilolita com massa específica de $2,0 \text{ g/cm}^3$.

b) Análise de BET

Aplicou-se a Equação 5 e foi determinada a área superficial das amostras das zeólitas virgem e ativada. A Tabela 16 mostra os resultados obtidos. As análises de BET indicaram a diferença de adsorção e dessorção, entre as amostras. Observou-se que a zeólita virgem possuía um maior volume de poros para adsorção em detrimento da porção de zeólita ativada, que depois do tratamento de ativação apresentou uma redução desse volume de poros vazios.

A zeólita natural pode sofrer influência das impurezas contidas nela e estas podem ter ocasionado a redução de volume de poros, com o processo de ativação.

A Figura 16 ilustra a análise de adsorção e dessorção da zeólita virgem, enquanto a Figura 17 ilustra a adsorção e dessorção da zeólita ativada.

Normalmente, existe uma diminuição na capacidade de adsorção dos compostos individuais numa solução de vários componentes, mas a capacidade de adsorção total do adsorvente pode ser maior do que a capacidade de adsorção com apenas um composto. A magnitude da inibição devido a competição dos adsorvatos está relacionada com o tamanho das moléculas sendo adsorvidas, sua afinidade de adsorção e sua concentração relativa (ECKENFELDER, 2000; METCALF & EDDY, 2003).

Tabela 16 Análise de superfície (BET) das amostras de zeólita virgem e ativada.

Parâmetros	zeólita virgem	Zeólita ativada
Área de superfície		
Área de superfície	P/P ₀ = 0,204849828 11,2362 m ² /g	P/P ₀ = 0,204857178 11,8544 m ² /g
Área média de superfície	11,2426 m ² /g	11,8544 m ² /g
Área de superfície externa	6.7578 m ² /g	7.3854 m ² /g
Volume de poros		
Volume de microporo	menos de 544,147Å P/P ₀ =0,963370888 0,019754 cm ³ /g	menos 548.936Å P/P ₀ = 0,963701452 0,019174 cm ³ /g
Volume de adsorção de microporo entre 20.000Å a 600.000Å	0,016207 cm ³ /g	0,015161 cm ³ /g
Volume de dessorção de microporo entre 20.000Å a 600.000Å	0,025991 cm ³ /g	0,023200 cm ³ /g
Tamanho de poro		
Média da largura de poro de adsorção	70.2834Å	64.6996Å
Diâmetro médio de adsorção	158.379Å	141.256Å
Diâmetro médio de dessorção	100.427Å	105.630Å

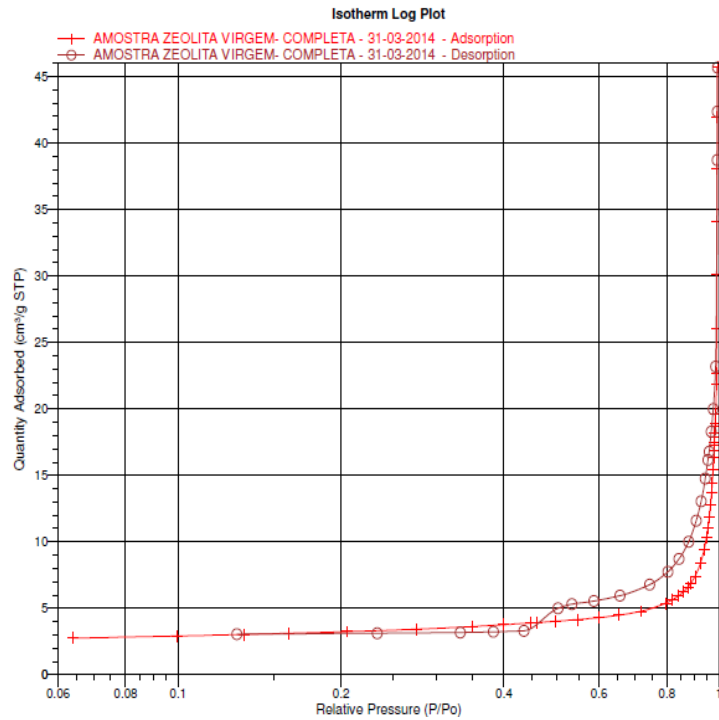


Figura 16 Resultados da análise de adsorção e dessorção da amostra de zeólita virgem.

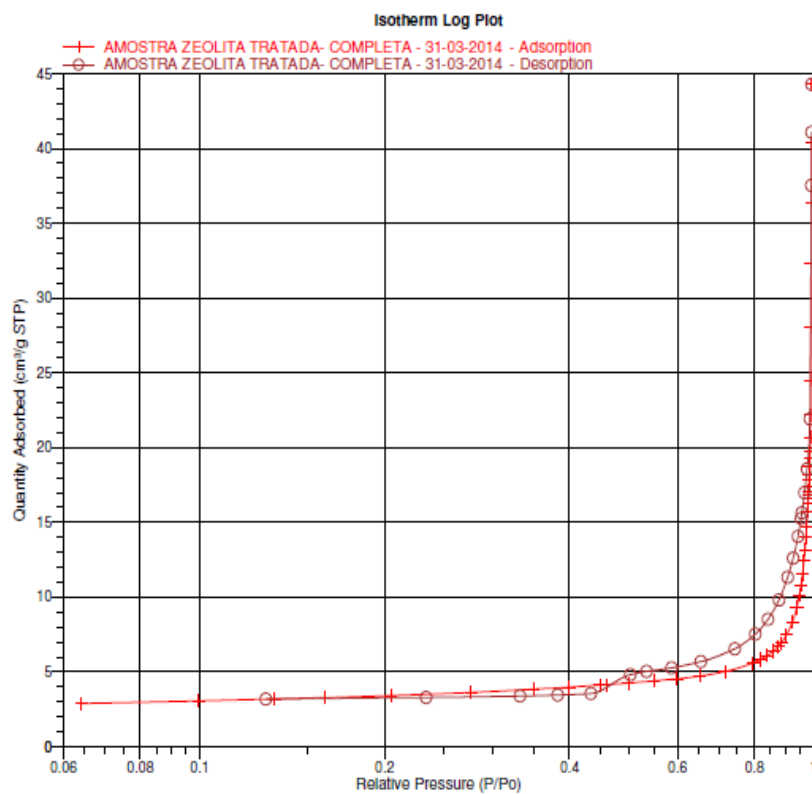


Figura 17 Resultados da análise de adsorção e dessorção da amostra zeólita ativada.

c) Análise de Microscopia de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada para a verificação da morfologia da estrutura das partículas das zeólitas, possibilitando assim, a avaliação do seu estado cristalino, onde se revelaram um material amorfo com micro esferas aglomeradas finíssimas e irregulares.

A presença de partículas de tamanhos variados pode estar relacionada com a presença dos vários minerais contidos na zeólita, distinguindo essa morfologia irregular com o alto valor de área superficial das zeólitas (IZIDORO, 2008).

A Figura 18 ilustra a micrografia da zeólita virgem e a Figura 19 ilustra a micrografia da zeólita ativada. Observa-se que não há diferença nítida entre ambas amostras.

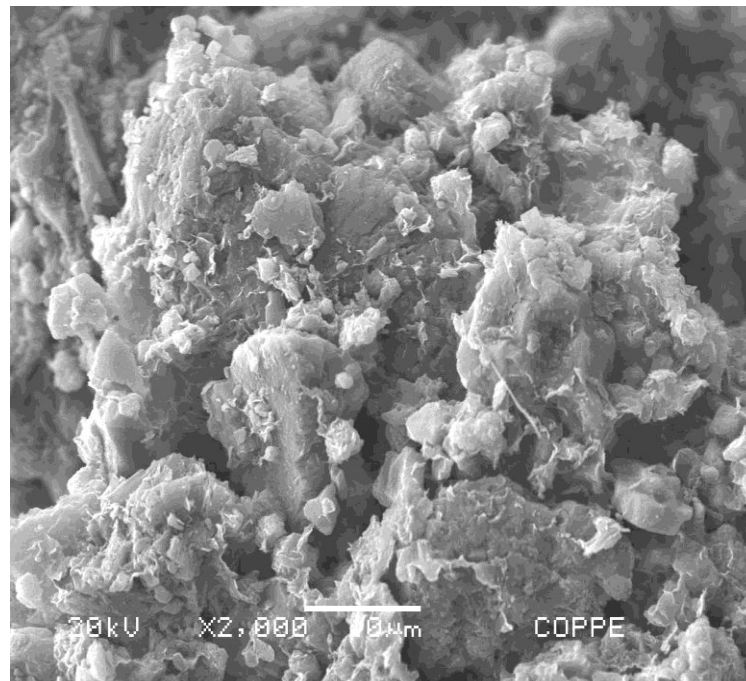
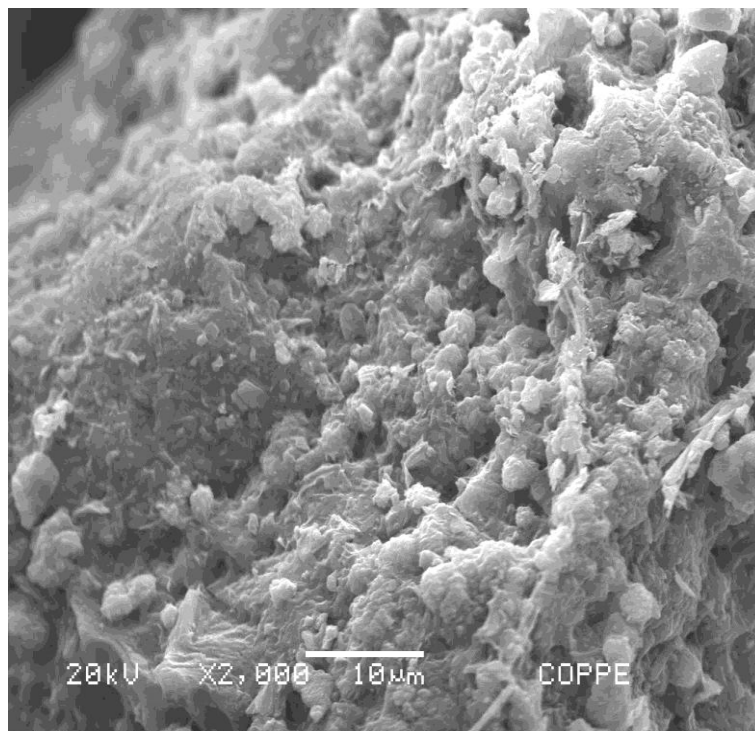


Figura 18 Micrografia da zeólita virgem . Aumento 2000X



. **Figura 19** Micrografia após o tratamento de ativação da zeólita. Aumento 2000X

Em seguida, realizou-se a análise de Sistema de Energia Dispersiva (EDS), para quantificação dos elementos presentes nas amostras de zeólita virgem e zeólita tratada.

A Figura 20 e o Gráfico da Figura 21 mostram a análise da zeólita virgem sem passar pelo permeado nanofiltrado.

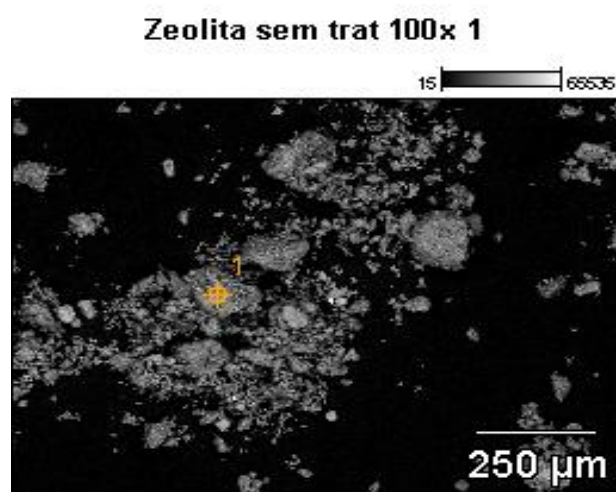


Figura 20 Partícula da zeólita virgem analisada pelo Sistema de Energia Dispersiva (EDS) para identificar os elementos presentes nesta partícula.

Full scale counts: 6000 Zeolita sem trat 100x 1_pt1

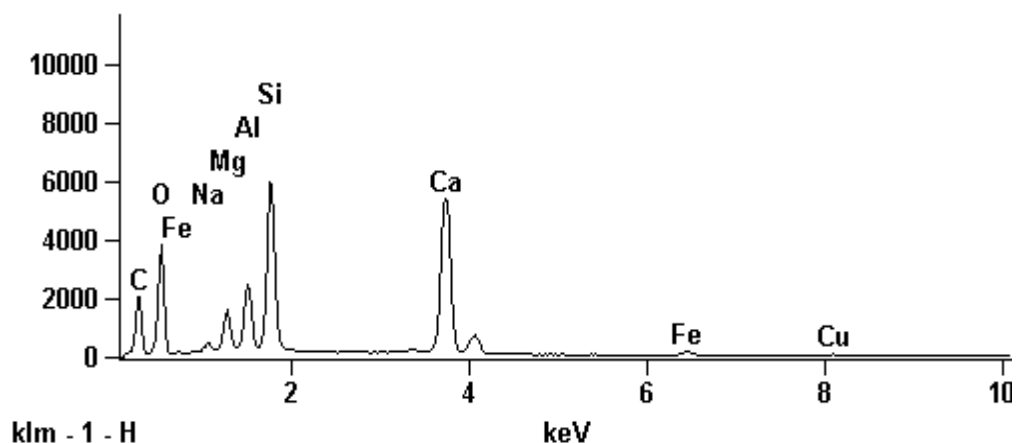


Figura 21 Ilustração gráfica com os elementos presentes na partícula em destaque na Figura 19 da zeólita virgem.

A alcalinidade em efluentes resulta da presença de hidróxidos (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e de bicarbonatos e dos elementos tais como cálcio, magnésio, sódio, potássio e amônia. Dentre esses, os bicarbonatos de cálcio e magnésio são os mais comuns (METCALF & EDDY, 3003).

A Figura 22 e o gráfico da Figura 23 mostram as análises da zeólita virgem em contato com o permeado nanofiltrado.

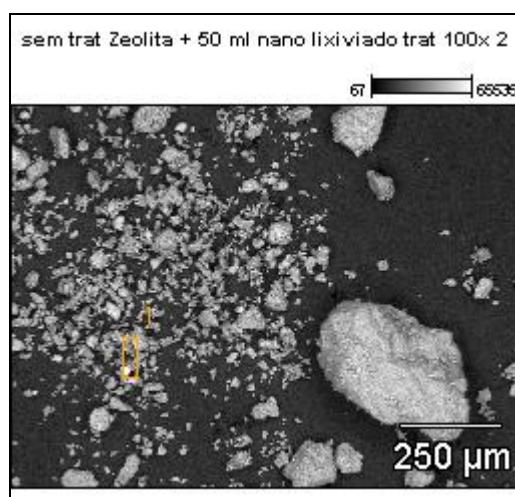


Figura 22 Análise de partícula da zeólita virgem após contato com permeado da nanofiltração.

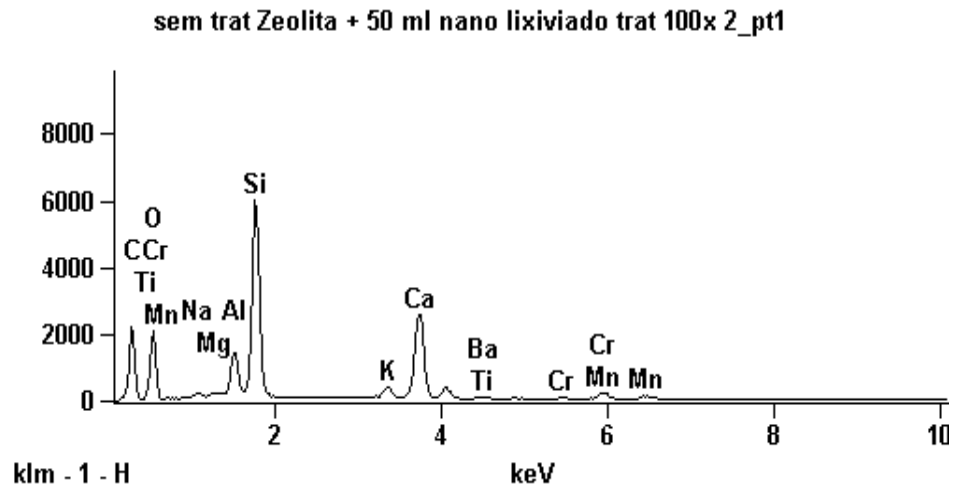


Figura 23 Ilustração gráfica dos elementos encontrados na partícula em destaque na Figura 21 da zeólita após contato com permeado.

O gráfico da Figura 23 mostra vários elementos que estavam presentes no permeado nanofiltrado e foram adsorvidos pela zeólita virgem, como o K, Ba, Ti, Cr, Mn, Mg, C e O.

A Figura 24 ilustra a análise da zeólita ativada em contato com o permeado nanofiltrado. Onde uma partícula é analisada isoladamente e os elementos encontrados nesta partícula são observados no gráfico da Figura 24.

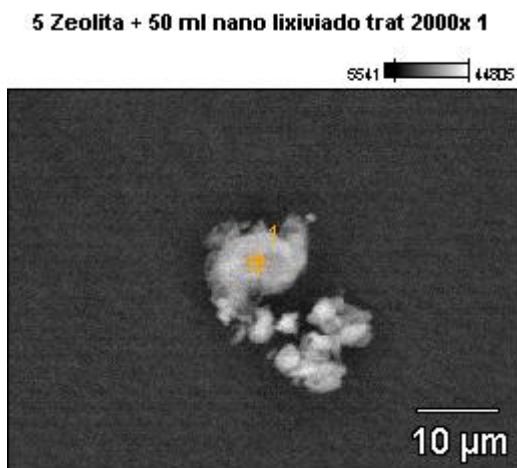


Figura 24 Análise de uma partícula da zeólita ativada após contato com de permeado nanofiltrado.

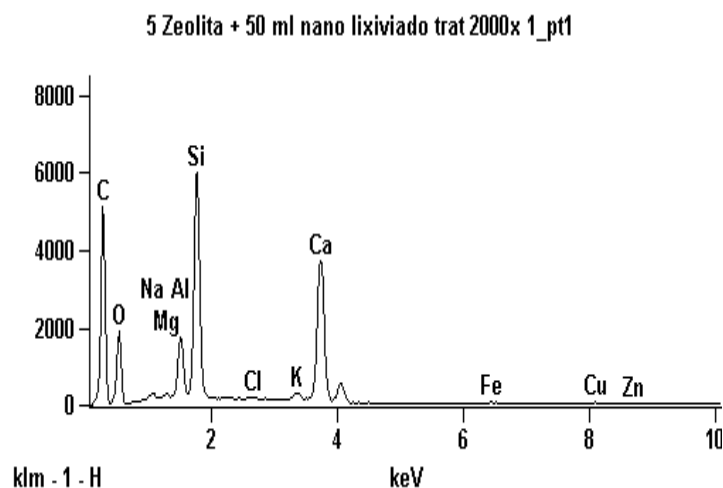


Figura 25 Ilustração gráfica dos elementos encontrados na partícula em destaque na Figura 24 da zeólita após contato com permeado.

Os dados do gráfico da Figura 25 com a zeólita ativada mostram que não houve a mesma adsorção como na zeólita virgem. Pode-se observar, na partícula analisada da zeólita ativada, a presença dos elementos C, O, Mg, Cl, K, Ca, Fe, Cu e Zn. Porém, os elementos Ba, Ti, Cr, Mn que estavam presentes na amostra de zeólita virgem não estão presentes na partícula de zeólita ativada analisada.

5.4.2. Ensaio de adsorção com zeólita virgem e zeólita ativada com o permeado da nanofiltração

Nesta etapa foram realizados os ensaios de adsorção com a zeólita virgem e a zeólita ativada com o permeado da nanofiltração. Foram efetuados testes com 3 e 5 g/L de zeólita virgem e ativada.

A Tabela 17 ilustra os resultados obtidos, sendo esses resultados comparados com o permeado nanofiltrado.

Tabela 17 Dados da remoção dos poluentes das amostras com a utilização de 3 g/L da zeólita clinoptilolita. Entre parênteses os percentuais (%) de remoção em relação ao permeado nanofiltrado.

Testes	Parâmetros						
	DQO (mg/L)	Abs. (254nm)	N-NH ₃ (mg/L)		DQO (mg/L)	Abs. (254nm)	N-NH ₃ (mg/L)
Permeado nanofiltrado	474	1,6489	972		474	1,6489	972
	Zeólita virgem		200rpm		Zeólita ativada		
15 min.	377 (20,5)	1,6352 (0,8)	881,3 (9,33)		432 (8,6)	1,5723 (4,6)	707,5 (27,2)
30 min.	397 (16,1)	1,4301 (13,3)	825 (15,1)		390 (17,7)	1,5832 (3,9)	578,7 (40,4)
60 min.	324 (38,8)	1,493 (9,4)	493,7 (49,2)		359 (24,2)	1,5472 (6,2)	565 (42)
90 min.	379 (20,1)	1,5571 (5,8)	540 (44,4)		370 (21,9)	1,5634 (5,2)	481,3 (50,4)
120 min.	280 (19,8)	1,5457 (6,2)	527,5 (45,7)		254 (46,4)	1,5924 (3,4)	594 (38,8)
180 min.	310 (35,9)	1,4707 (10,8)	578,7 (40,4)		367 (22,5)	1,5353 (6,8)	552,5 (43,2)
240 min.	380 (19,8)	1,3952 (15,3)	592,5 (39)		408 (13,9)	1,4948 (9,3)	579 (40,3)

A Tabela 18 ilustra os resultados para 5 g/L de zeólita. Entre parênteses estão os dados da eficiência de remoção (%) em relação ao permeado nanofiltrado.

Tabela 18 Dados da remoção dos poluentes das amostras com a utilização de 5 g/L de zeólita. Entre parênteses os percentuais (%) de remoção em relação ao permeado nanofiltrado.

Testes	Parâmetros						
	DQO (mg/L)	Abs. (254nm)	N-NH ₃ (mg/L)		DQO (mg/L)	Abs. (254nm)	N-NH ₃ (mg/L)
Permeado nanofiltrado	474	1,6489	972		474	1,6489	972
	Zeólita virgem		200 rpm		Zeólita ativada		
15 min.	372 (21,5)	1,3798 (16,3)	448 (54)		337 (28,9)	1,3693 (16,9)	437 (55)
30 min.	354 (25,3)	1,3846 (16,1)	408 (58)		349 (26,3)	1,3742 (16,6)	402 (58,6)
60 min.	281 (40,7)	1,3871 (15,8)	435 (55)		278 (41,3)	1,3674 (17,1)	421 (56,6)
90 min.	338 (28,6)	1,3846 (16,1)	515 (47)		332 (29,5)	1,3465 (18,3)	519 (46,6)
120 min.	250 (47,2)	1,3726 (20,1)	447 (54)		248 (47,6)	1,3063 (20,7)	623 (35,9)
180 min.	221 (53,3)	1,3167 (20,0)	423 (56,5)		219 (53,7)	1,3295 (19,3)	512 (47)
240 min.	250 (47,2)	1,3798 (16,3)	593 (38,9)		287 (39,4)	1,2766 (22,5)	490 (49,5)

Os resultados de remoção de nitrogênio amoniacal ficaram aquém do esperado, provavelmente devido à remoção concomitante de matéria orgânica, competindo com os sítios ativos. Foi realizado outro ensaio na condição de 5 g/L de zeólita nas mesmas condições anteriores e para 24 horas de tempo de contato. A Tabela 19 ilustra os resultados dos dados de remoção dos poluentes das amostras de permeado nanofiltrado com a utilização da zeólita clinoptilolita.

Tabela 19 Dados da remoção dos poluentes das amostras com a utilização de 5 g/L de zeólita clinoptilolita. Entre parênteses estão os percentuais (%) de remoção em relação ao permeado nanofiltrado.

Testes	Parâmetros								
	DQO (mg/L)	Abs. (254nm)	N-NH ₃ (mg/L)	COT (mg/L)		DQO (mg/L)	Abs. (254nm)	N-NH ₃ (mg/L)	COT (mg/L)
Permeado nanofiltrado	474	1,6489	972	71		474	1,6489	972	71
	Zeólita virgem		200rpm			Zeólita ativada			
15 min.	372 (21,5)	1,378 (27,1)	404 (58,4)	55,1 (22,3)		374 (21,1)	1,398 (15,2)	479,12 (50,7)	65,1 (8,31)
30 min.	354 (25,3)	1,39 (15,7)	393 (59,6)	51,4 (27,6)		356 (24,8)	1,401 (15,0)	469,2 (51,7)	61,4 (13,5)
60 min.	281 (40,7)	1,418 (14,0)	384 (60,4)	39,8 (43,9)		295 (37,7)	1,412 (14,2)	485,18 (50,1)	61,5 (13,4)
90 min.	338 (28,7)	1,401 (15,0)	388 (60,1)	55,1 (22,3)		340 (28,2)	1,414 (14,2)	431,49 (55,6)	65,1 (8,31)
120 min.	250 (47,2)	1,285 (22,1)	288 (70,3)	12,5 (823)		342 (27,8)	1,409 (14,54)	429,68 (55,8)	33,7 (52,5)
180 min.	221 (53,3)	1,407 (14,7)	285 (70,6)	43,8 (38,3)		225 (52,5)	1,252 (24,1)	435,12 (55,2)	20,7 (71,6)
240 min.	250 (47,2)	1,421 (13,8)	288 (70,3)	32,5 (54,2)		259 (45,3)	1,387 (15,8)	391,86 (59,6)	32,5 (54,2)
360 min.	249 (47,4)	1,447 (12,2)	245,5 (74,7)	32,5 (54,2)		252 (46,8)	1,448 (15,8)	375,78 (61,3)	33 (53,5)
24 horas	235 (50,4)	1,407 (14,7)	247,7 (74,5)	20,9 (70,5)		241 (49,1)	1,393 (15,2)	267,27 (72,5)	22 (69,0)

Os resultados mostram que o tempo de 24 horas não resultou em maior remoção de nitrogênio amoniacal. A concentração final de nitrogênio amoniacal não alcançou o limite de descarte, de 20 mg/L, que é estabelecido pelo CONAMA 430/2011.

Ressalva-se que em termos de remoção de matéria orgânica COT, DQO e Absorbância (254 nm) verificou-se que houve eficiência de remoção igual tanto da zeólita virgem como da zeólita ativada.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- ✓ A avaliação do uso da microfiltração como etapa de pré-tratamento do lixiviado de aterro sanitário à etapa de nanofiltração, obteve êxito no sentido de remoção de matéria orgânica, atingindo remoções de 70% de DQO, 93% de abs. 254 nm e 84% de COT;
- ✓ As melhores condições operacionais da microfiltração foi a pressão mais baixa utilizada, 0,5 bar;
- ✓ Com relação a avaliação da análise de nanofiltração, observou-se que o sistema foi bem eficiente para a remoção da matéria orgânica, com remoção média total de 73% de DQO, 46% de COT e 89% de abs. 254 nm, porém ainda com nitrogênio amoniacal remanescente de 972 mg/L;
- ✓ A zeólita clinoptilolita, como substituta de uma resina sintética, apresentou grande capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal, com eficiência de remoção em torno de 70%, porém não alcançou o limite de descarte, de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal que é estabelecido pelo CONAMA 430/2011.

Recomenda-se para os próximos trabalhos:

- ✓ Testes com processo combinado da zeólita clinoptilolita com carvão ativado, para minimizar a competição da matéria orgânica pelos sítios ativos da zeólita;
- ✓ Avaliação de outros métodos de ativação da zeólita clinoptilolita;
- ✓ Estudo de outros tipos de zeólitas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R.M.P; NOVAES, A.C; GUARINO, A.W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25 (6B): 1145-1154. 2002.

AHMED, F.N. e LAN,C.Q. Treatment of Landfill Leachate Using Membrane Biorreactors: A Review *Desalination*, v. 287, p.41-54. 2012.

ALVES, M. C.M.; BELTRÃO, K. G. Q.; JUCÁ, J. F. T. Assessment of metals sorption in the permeable reactive barrier of the leachate treatment system of Muribeca landfill. Recife, PE, Brazil. In: 5th International Congresso on Environmental Geotechnics. 2006.

AMARAL,M.C.S. Caracterização de Lixiviados empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos. Dissertação Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais (2007).

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a edição, New York: APHA. 2005.

ASANO,T.; BURTON, F. L.; LEVERENZ H.L. Water reuse: Issues Technologies and Applications, Metcalf & Edd/ACOM, 1 ed. United States of America. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT
NBR 6508: 1984 - Determinação de massa específica.
NBR 10.005: 2004 - Lixiviação de resíduos.

ATLAS of ZEOLITA FRAMEWORK TYPES.Ch.Baerlocher; L.B. Mc Cusker; D. H. Olson. 6^a Revised Edition. 2007.

AZIZ,S.Q.; AZIZ,H.H.A.; YUSOFF,M.S.; BASHIR,M.J.K.; UMAR,M. Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills. A comparative study. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 2608-2614. 2010.

BAKER,R.W. Membrane Technology and Applications. 2nd Edition. John Wiley e Sons Ltda. Inglaterra, p.538. 2004.

BEEBE, A.D.; CASTLE, J.W.; RODGERS Jr. J.H. Treatment of ammonia in pilot-scale constructed wetland systems with clinoptilolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, issue 4, p. 1159-1165. December 2013.

BELTRÃO, K.G.Q.B. Sistema de barreira bioquímica como alternativa para o tratamento de percolado. Tese Doutorado. Centro de Tecnologia e Geociências. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-Pe. P, 168. 2006.

BERNARDI, A. C.C.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P., WERNECK C. G., HAIM, P. G., POLIDORO J. C. Potencial de uso de zeólitas na agropecuária. Documento 85, Embrapa Pecuária Sudeste, 45p. 2008.

BOYER, T.H. 3.10-Physical-Chemical Processes for Nitrogen Removal. Wastewater Treatment and Reuse. Reference Module in earth Systems and Environmental Sciences Comprehensive Water Quality and Purification. Vol.3, p.163-195. 2014.

BRAGA, A. A. C. & MORGAN, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas, Química Nova, 30:178-188. 2007.

CHAUDHARI, L.B.; MURTHY, Z.V.P. Treatment of landfill leachates by nanofiltration. Journal of Environmental Management, vol. 91, p. 1209-1217. May 2010.

CALABRÒ, P.S.; SBAFFONI, S.; ORSI, S.; GENTILI, E.; MEONI, C. The landfill reinjection of concentrated leachate: Findings from a monitoring study at an Italian site. Journal of Hazardous Materials. Vol. 181, p. 962-968. 15 September 2010.

CAMPAGNA, M.; ÇAKMAKCI, M.; YAMAN, F. B.; ÖZKAYA, B. Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane. Waste Management, v. 33 p. 866-870. 2013.

CASTILHOS Jr., A.B. (coord.) Sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário. PROSAB-LIXO 1-125. Santa Catarina. 2006.

COMLURB - Companhia de Limpeza Urbana da cidade do Rio de Janeiro.

<http://www.comlurb.org.br>

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº430, de 13 de maio de 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

DACANAL, M.; BEAL, L.L. Filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração tratando lixiviado de aterro sanitário. Artigo técnico. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

DIEL, J.L. Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química- Departamento de Engenharia Química. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

DINIZ,L.,M.;ANDRADE,L.H.;MANSSULA,T.L.;ROCHA,E.P.;AMARAL,M.C.S.;LANGE, L.C.; MACHADO,M. Advanced Oxidation Process associated with membrane separation for the treatment of sanitary landfill leachate. Procedia Engineering. V. 44, p. 1951-1955. 2012.

DUARTE,A.C.P.; MONTE, M.B.M.; LUZ,A.B.;LEAL,G.P. Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. Comunicação técnica elaborado para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife-Pe. 2002.

ECKENFELDER,J.W.W. Industrial water Pollution Control, 2ª Ed. McGraw-Hill series in Water Resources and Environmental Engineering, New York, USA. 2000.

GIERLICH,H.H e KOLBACH,J. Treating landfill leachate in European countries. Pollution Engineering, p. 10-14, agosto, 1998.

GHIGGI,F.F.Tratamento de águas para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração. Dissertação Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.

GIORDANO,G.; FERREIRA,J.A; PIRES,J.C.A.; RITTER, E; CAMPOS, J. C. ;ROSSO, T. C. A. Tratamento do Chorume do Aterro Metropolitano de Gramacho - Rio de Janeiro - BRASIL, XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancun, México. 2002.

GOMES, L.P.; CANTANHEDE,A.L.G.; AMORIM, A.,K.,B.; CASTILHOS Jr.A.,B.; FERNANDES,F.; FERREIRA,J.A.; JUCÁ,J.F.T.; LANGE,L.C.; LEITE,V.D. Estudos de Caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras.In.Gomes L.P (coord.) Resíduos Sólidos Urbanos: aterro Sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro. RIMA. ABES, 360p.Brasil. 2009.

HABERT,A.C.;BORGES,C.P.; NOBREGA, R.Processos de Separação por Membranas, 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.

HALIM, A.A.;AZIZ,H.A.;JOHARI,M.A.M.;ARIFFIN,K.,S.Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. Desalination 262.31-35. 2010.

HAN,R.; ZOU,W.; LI; SHI, J. COPPER (II) and LEAD (II). Removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeólita. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2): 934. 2006.

HWANG, K- J.; P-S.; HUANG, P-S. Cross-flow microfiltration of dilute macromolecular suspension. *Separation and Purification Technology*, v. 68, p. 328-334. 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO de GEOGRAFIA e ESTATÍSTICA. Censo Demográfico 2010- Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB)
<http://www.ibge.org.br>

INCE, M.; SENTURK, E.; ENGIN, G. O.; KESKINLER, B. Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration – PAC hybrid process. *Desalination*, v. 255, p. 52-60. May 2010.

INGLEZAKIS,V.J.; PAPADEAS, C. D.; LOIZIDOU, M.D. and GRIGOROPOULOU, H., P. Effects of pretreatment on physical and íon Exchange properties of natural clinoptilolite. *Environmental Technology*, 22 (1), p.75-82. 2000.

IZIDORO,J.C. Estudos sob a remoção de íons metálicos em água usando zeólits sintetizadas a partir de cinzas de carvão. Dissertação Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo - São Paulo. 2008.

JARDIM, F. Destino Final: Problema ou Solução/ Gestão de Resíduos, vol.1, n.1, p. 14-20. 2006.

Jl,G.; TONG, J.; TAN, Y. Wastewater treatment efficiency of a multi-media biological aerated filter (MBAF) containing clinoptilolite and bioceramsite in brick-wall embedded design. *Bioresource Technology*, vol. 102, Issue 2, p. 550-557. January 2011

JORGENSEN, T.C. & WEATHERLEY, L.R. Ammonia removal from wastewater by íon Exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*. V.37. p.1723-1728. 2003.

JUN,D.;YONGSHENG,Z.; WEIHONG,Z.;MEI,H. Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate-contaminated groundwater. *Journal of hazardous Materials*, vol. 161, issue 1, p. 224-230. 15 January 2009.

KARADAG,D.;TOK,S.;AKGUL,E.; TURAN, M; OZTURK, M.; DEMIR, A. Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gordes Clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*. Doi: 10.1016. 2008.

KHERADMAND, S.; KARIMI-JASHNI, A.; SATAJ, M. Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. *Waste Management*, v.30, pp. 1031. 2010.

KIM, H. S.; TANIZAWA, S; OHGAKI, S. Application of microfiltration system couple with powdered activated carbon to river water treatment. *Desalination*, v. 202, p. 271-277. 2007.

FARKAS,A.;ROZIC M.; BARBARIC-MIKOCEVIC, Z. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of Hazardous Materials B117*, 25-33.2005.

FERNANDEZ,J.C.,T.Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos. Tese Doutorado. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos - São Paulo SP. 2004.

LANGE, L.C.; AMARAL, M. C.S. Geração e Características do lixiviado. In: GOME, L., P. (coord.) et al. Resíduos Sólidos. Estudos de Caracterização e Tratabilidade de lixiviados de Aterros Sanitários para as condições brasileiras. PROSAB5. Rio de Janeiro. ABES.2009.

LEE,S.J.; DILAVIER,M.; PARK.P.K.; KIM,J.M. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. *Journal of Membrane Science*, v. 432, p. 97-105. 2013.

LI,J.; QIU,J.; SUN,Y and LONG,Y. Studies on Natural STI zeolite: modification, structure, adsorption and catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, p. 356-378. 2000.

LINS, F.A. Remoção de Níquel e zinco utilizando zeólita natural estilbita através do processo de troca iônica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE p. 106. 2003.

LINS, C. M. M. Avaliação da Eficiência da Barreira Reativa Permeável Composta por Zeólita Natural no Tratamento do Lixiviado do Aterro da Muribeca/PE. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco. 2008.

LI,Y.; LI, J.; CHEN, S.; DIAO, W. Establishing índices for groundwater contamination risk assessment in the vicinity of hazardous waste landfills in China. *Environmental Pollution*, vol.165, p.77-90.2012.

LOPES, D.D. Tratamento Biológico de Lixiviado com Remoção de Nitrogênio: Sistemas de Lodos Ativados In: GOMES, L.,P.(coord). Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras.PROSAB ABES. RJ.2011.

MAIA, L .S. Uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviados de aterros resíduos. Dissertação Mestrado. Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ. 2012.

MARIAM,T.; NGHIEM,L.D. Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination*, v. 250, p. 677-682. 2010.

MARKOU,G.;VANDAMME, D.; MUYLAERT, K. Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of *arthrospira platensis*. *Bioresource Technology*, vol. 155, p. 373-378. March 2014.

MASSE, L.; MASSÉ, D.I.; PELLERIN, Y. The use of membranses for the treatment of manure: a critical literature review. *Biosystems Engineering*, v.98, p. 371-380. 2007.

METCALF&EDDY. *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. New York. McGraw-Hill Editors. 2003.

MOHAJERI, S; H.A; ISAM.M.; BASHIR,M.J.K; MOHAJERI,L.; ADAN,M.N. Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate. *J. Environ. Sci Heath* 45, 692-698.2010.

MONTALVO,S.;GUERERO, L.; BORJA, R.; SANCHEZ, E.; MILAN, Z.; CORTÉS, I.; RUBIA,M.A.L.L. Application of natural zeolites in anaerobic digestion process: A review. *Desalination*, v. 350, p. 477-482. 2012.

MORAVIA,W.G. Estudos de Caracterização, Tratabilidade e Condicionamento de Lixiviados visando tratamento por lagoas. 161 F. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2007.

MORAVIA, W. G. Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário através de Processo Oxidativo Avançado conjugado com Sistema de Separação por Membranas. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. MG. 2010.

MOURA,A.G.“Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários”. Denise Adelina Guimarães Moura. - Rio de Janeiro, 2008. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ 2008.

OLIVEIRA,C.R. e RUBIO,J. Adsorção de íons em zeólita natural funcionalizada. Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM). Departamento de Engenharia de Minas, PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006.

PAIVA, P. R. P e FALCÃO, G. F. Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$. In: XIII Jornada de Iniciação Científica. CETEM. Rio de Janeiro. 2005.

PAM MEMBRANAS SELETIVAS Ltda. Fluxograma de Processo nº FPI23042005. Manual de operações do equipamento de Nanofiltração. 2008.

PERTILE, C. Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013.

PETERS, T. A. Purifications of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination*, v. 119, pp. 289-293. 1998.

QI,G.;YUE,D.;LIU,J.;LI,R.;SHI,X.; HE,L.; GUO,J.; MIAO,H.; NIE,Y. Impact assessment of intermediate soil cover on landfill stabilization by characterizing landfilled municipal solid waste. *Journal of Environmental Management*, vol. 128, p. 259-265. October 2013.

RAGHAB,S.M.; MEGUID,A.M.A.L.; HEGAZI,H.A. Treatment of leachate from municipal solid waste landfill. *Housing and Building National Research Center. HBRC Journal*, 9. p. 187-192. 2013

RAZI, B.; AROUJALIAN, A.; FATHIZADEN, M. Modeling of foulinglayer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification. *Food and Bioproduts Processing*, v. 90, p. 841-848. 2012.

REHÁKOVÁ, M.; CUVANOVÁ ,S.; DZIVÁK, M.; RIMAR, J.; GAVALOVÁ, Z. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 8: 397.2004.

REICHERT, G. A. Resíduos Sólidos: Projeto, operação e monitoramento de aterros sanitários. Guia do Profissional em treinamento da rede CESA-Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental. p. 109. 2007.

REZENDE, N. G. A. M. Argilas Nobres e Zeólitas na Bacia do Parnaíba. Informe de Recursos Minerais. Série Diversos, CPPM - Serviço Geológico do Brasil, nº2, 50 p., 1996.

REZENDE, N. G. A. M. & ANGÉLICA, R. S. Geologia das zeólitas sedimentares no Brasil. In: C.SCHOBENHAUS; E.T.QUEIROZ; C.E.S.COELHO (ed.) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília, DNPM/CPRM, 4: 193- 212, 1997.

RIBEIRO, T. F. S. Avaliação da ozonização e O_3/UV seguido de membranas para reuso de efluentes da indústria do petróleo - Dissertação Mestrado. Programa de Engenharia Química. COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

RIPPERGER, S e ALTMANN, J. Crossflow microfiltration: state of the art. Separation Purification Technology, v. 26, p. 19-31. 2002.

RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; GÓMEZ, A.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G. ;BENÍTEZ-AGUILAR, A. and SERRANO-BALLAN, J. Natural Clinoptilolite as an Exchange of Ni^{+2} and NH^{+4} ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration. Microporous and Mesoporous Materials, 53, p. 71-80. 2002.

ROSTAMPOUR, L.; TAHER, M.A. Determination of trace amounts of vanadium by UV-vis Spectrophotometric after separation and preconcentration with modified natural clinoptilolite as a new sorbent. Talanta, 75: 1279. 2008.

SHALINI,S.S.; KARTHIKEYAN, O.P.; JOSEPH,K. Biological stability of municipal solid waste from simulated landfills under tropical environment. Bioresource Technology, 101. p. 845-852. 2010.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais. Revisão bibliográfica. Revista do Instituto Geológico, 27-28(1/2): 65. 2007.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE, A.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de Pb^{+2} e Cr^{+3} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo-SP. Química Nova, vol. 32, nº8, 1989-1994. 2009

SILVA, F. B. Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Escola de Química - UFRJ 2009.

SIR, M.; PODHOLA, M.; PATOCKA, T.; HONZAJKOVA, Z.; KOCUREK, P.; KUBAL, M.;KURAS, M. The effects of humic acids on the reverse osmoses treatment of hazardous landfill leachate. Journal of Hazardous Materials, v. 207-208, p. 86-90. 2012.

SOARES,F.S.,C. Caracterização e aplicação de zeólitas naturais. Tese Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 2010.

SOUTO, G. B.; POVINELLI, J. Características de Lixiviados de Aterros Sanitários no Brasil. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, de 2 a 7 de Setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais (2007).

SOUTO, G. D. B. Lixiviado de Aterro Sanitários Brasileiros – Estudo de remoção do Nitrogênio Amoniacal por processo de arraste com ar (“Stripping”). Tese Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos - São Paulo. 2009.

TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J.P.; JAQUEN, P.; QUÉMÉNÉOUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physic-chemical-nanofiltration process. *Environmental Technology*, v. 20, p. 587-596. 2001.

TOP, S.; SEKMAN, E.; HOSVER, S.; BILGILI, M. S. Characterization and electrocoagulative treatment of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant. *Desalination*, vol. 268, issue 1-3, p. 158-162. March 2011.

VON SPERLING, M. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade da Águas e ao Tratamento de Efluentes. Tese Doutorado. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2000.

WANG, Y.-F.; LIN, F.; PONG, W.-Q. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 142. 160-164. 2006.

WANG, Y.; LIU, S.; XU, Z.; Z.; HAN, T.; CHUAN, S.; ZHU, T. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal Harzardous Materials*. B 136 735-740. 2006.

WIDIASTUTI, N.; WU, H.; ANG, H., M.; ZHANG, D. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*, vol. 277, issues, 1-3, p. 15-23. 15 august 2011.

WISE, W.S. Minerals Zeolites. *Encyclopedia of Geology*, p. 591-600. 2005.

YABROUDI, S.C.; MORITA, D.M.; ALEM, P. Landifill leachate treatment Over Nitritation/Denitration in an Activated Sludge Sequencing Batch Reactor. *APCBEE Procebia*, vol.5, p.163-168. 2013.

YUQUI, W., LIU, S.; XU, Z.; CHUAN, S.; ZHU, T. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese Clinoptilolite. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Thanjin, China. Available on line: 15 February, 2006.

ZHANG, Q.-Q.; TIAN, B.-H.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C.-R.; HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. *Waste Management*, vol. 33, issue, 11, p. 2277-2286. November 2013.