

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Aspectos Gerais

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

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

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

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

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

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

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

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

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

1.2.2 Objetivos Específicos

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

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

1.3 Organização da dissertação

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

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

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

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

CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO

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

Ao ocorrer um impacto ambiental dois componentes estão em jogo:

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

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

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

2.1 - Resíduos Sólidos Urbanos

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

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

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

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

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

2.2 – Lixiviado de Aterro Sanitário

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Parâmetros (mg/L)	Aterro novo (menos de 2 anos)		Aterro consolidado (mais de 10 anos)
	Variação	Típico	Variação
DBO	2.000 – 30.000	10.000	100 – 200
DQO	3.000 – 60.000	18.000	100 – 500
COT	1.500 – 20.000	6.000	80 – 160
N- NH_3	10 – 800	200	20 – 40
P (fósforo total)	5 – 100	30	5 – 10
Alcalinidade	1.000 – 10.000	3.000	200 – 1.000
pH	4,5 – 7,5	6	6,6 – 7,5
Ca ⁺² (cálcio)	200-3.000	1.000	100 – 400
K ⁺ (potássio)	200- 1.000	300	50 – 400
Na ⁺ (sódio)	200 – 2.500	500	100 – 200
Cl ⁻ (cloreto)	200 – 3.000	500	100 – 400
Fe (ferro total)	50 – 1.200	60	20 – 200

Fonte: adaptação de Almeida, (2000).

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

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

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

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

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

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

Tabela 2 – Características de lixiviados de alguns aterros brasileiros

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

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

Tabela 3 – Características de lixiviados de alguns aterros no mundo

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

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

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

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

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

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

LL = Líquido lixiviado;

AC = Água de Chuva;

ES = Escoamento Superficial;

CC = Capacidade de Campo;

E = Evaporação;

T = Transpiração

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

2.3 Tratamento de Lixiviado com ênfase na redução de cor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

Fonte: Giordano, 2003

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados

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

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

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

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

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

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

Fonte: Bertazzoli & Pelegrini (2002)

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

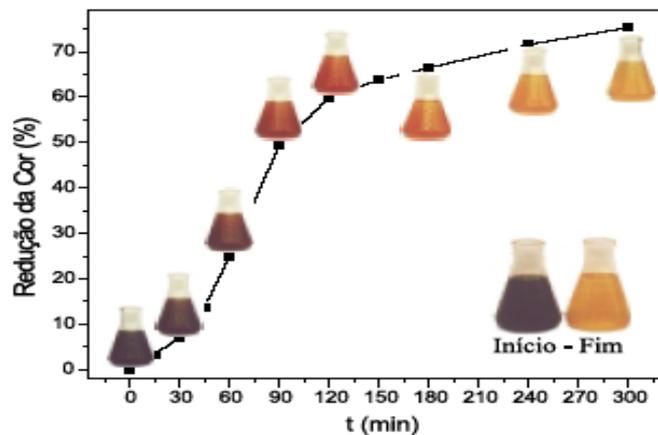


Figura 2 - Redução da cor do lixiviado (medido em 350 nm) do Aterro Sanitário de Campinas - SP

Fonte: Bertazzoli & Pelegrini (2002)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

De acordo com Tizaoui et al (2007), a ozonização é um processo atrativo para tratamento de lixiviados de aterros devido ao alto poder oxidativo do ozônio, que é particularmente efetivo na redução de cor e na desinfecção da água. Os processos de tratamento com ozônio são mais efetivos em meios com valores de pH altos (O_3/OH^-) e também pela adição de peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2). As amostras de lixiviado coletadas

em um dia de inverno (17 °C) no Aterro Controlado (6 anos) de Jebel Chakir ao Sul de Tunis, na Tunísia, foram utilizadas em experiências realizadas em Tizaoui et al (2007) e apresentaram o desempenho do O₃ (ozônio) e O₃/H₂O₂ em um sistema de oxidação caracterizado por altos valores de DQO (cerca de 5230 mg/L), baixa biodegradabilidade (DBO₅/DQO = 0,1) e uma cor intensa e escura. Os valores medidos encontram-se na Tabela 5, que é uma expansão dos dados apresentados na Tabela 3, onde só foram considerados parâmetros comuns aos diversos lixiviados.

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

Aterro Jebel Chakir Sudoeste de Tunis – Tunísia		
	Unidade	
DQO	mg/L	5.230
DBO ₅	mg/L	500
pH		8,7
Cloretos	mg/L	4.870
P	mg/L	8,79
(Ca e Mg) ⁺²	mg/L	2.000
Cr	mg/L	2,24
Cu	mg/L	0,14
Zn	mg/L	0,94
Ni	mg/L	0,53
SO ₄ ²⁻	mg/L	76
HCO ₃ ⁻	mg/L	21.750

Fonte: Tizaoui et al (2007)

Os resultados de Tizaoui et al (2007) demonstram que O₃ na dosagem de 1,5 kg O₃/kg de DQO removido na presença de H₂O₂ na concentração de 2g/L é uma combinação eficiente para tratamento de lixiviado, uma vez que houve redução de DQO de 48%, aumento da biodegradabilidade para 0,7 e redução de cor de 94%. O uso de H₂O₂ aumentou a eficiência do tratamento com O₃, pois a velocidade de redução da cor também aumentou em 50% se comparada com O₃ isoladamente. A concentração ótima de H₂O₂ encontrada nestes estudos é de 2g /L. Observa-se também que O₃ molecular e o radical hidroxila são responsáveis pelas reações de oxidação. Houve decréscimo dos íons sulfatos devido à presença dos radicais hidroxilas e do efeito de tamponamento dos bicarbonatos.

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

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

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

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

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

Onde:

C_i = cor inicial

C_f = cor final do lixiviado, respectivamente.

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

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

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

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

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

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

Fonte: Aziz (2007)

2.4 - Conceituação do Solo

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

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

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

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

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

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

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

2.5 – Argilo-Minerais

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

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

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

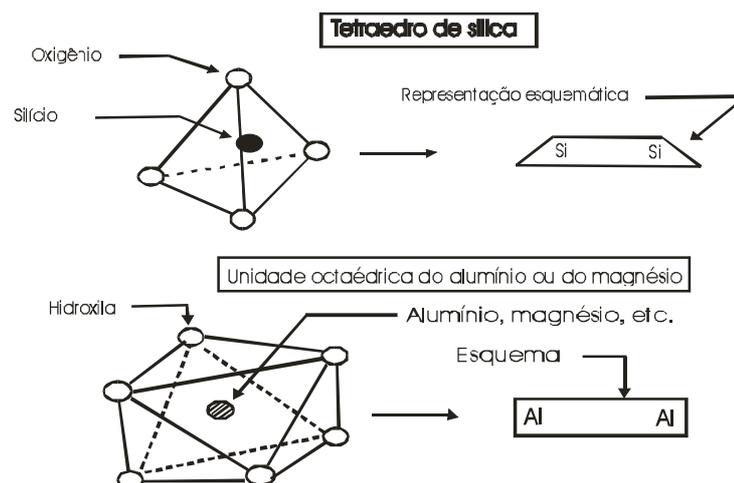


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da sílica.

Fonte: Yong, Mohamed & Warkentin (1992)

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5.1 Caulinitas

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

Caulinitas:

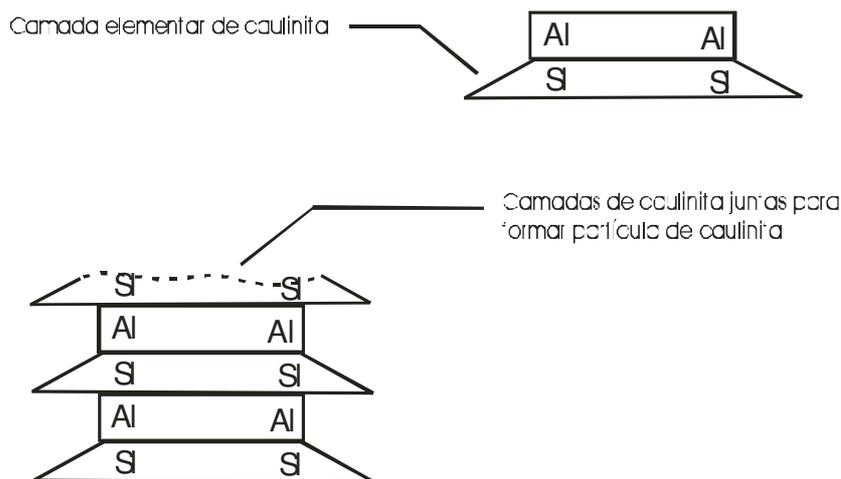


Figura 4 - Representação esquemática de uma estrutura típica da caulinita.

Fonte: Yong, Mohamed & Warkentin, 1992

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

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

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

2.5.2 - Mica Argílica (Ilita)

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

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

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

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

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

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

2.5.3 - Clorita

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

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

Na clorita ocorre substituição de cátions de silício e alumínio, podendo ocorrer na folha de sílica pode ocorrer substituição do Al^{3+} pelo Si^{4+} , gerando, assim, uma carga negativa. Uma parte desta carga negativa é neutralizada pela substituição do alumínio por magnésio divalente da camada de brucita. A formula estrutural da Clorita é $\{(Fe,Mg)_3(Si_{3-3,5}Al_{1-0,5})_4O_{10}(OH)_2\}\{(Mg, Fe, Al)_3(OH)_6\}$. A CTC da Clorita é 10 - 40 cmol/kg e a área superficial é 70-150 m²/g. A clorita também é um produto do intemperismo no solo.

2.5.4 Montmorilonita

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

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

2.5.5 Esmectitas

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

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

2.5.6 Vermiculitas

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

2.6 Transporte de Contaminantes no solo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.7 Processos de Interação Solo-Contaminante

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

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

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

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

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

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

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

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

dispersão advecção sorção decaimento

onde:

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

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica

v_a = velocidade de advecção ou de Darcy

ρ = densidade seca

n = porosidade

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

2.8 Métodos de Descoramento e Refino

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

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

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

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

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

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

Na qual:

X = quantidade de substância adsorvida;

M = quantidade de adsorvente;

c = quantidade da substância residual dissolvida e

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

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

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

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

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

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

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

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

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

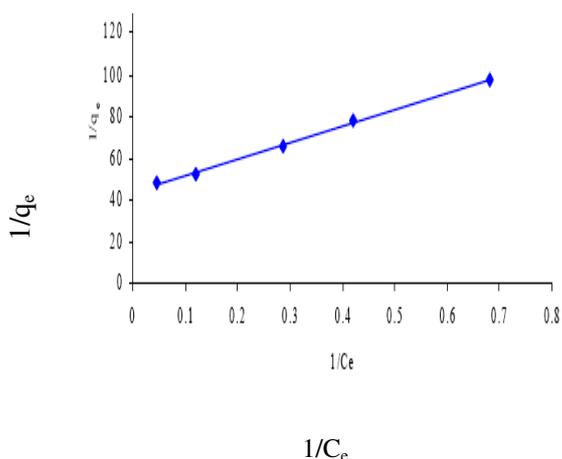


Figura 5 - Isoterma de Langmuir.

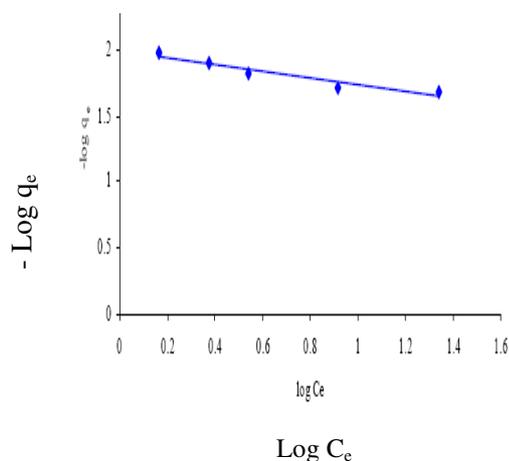


Figura 6 - Isoterma de Freundlich.

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

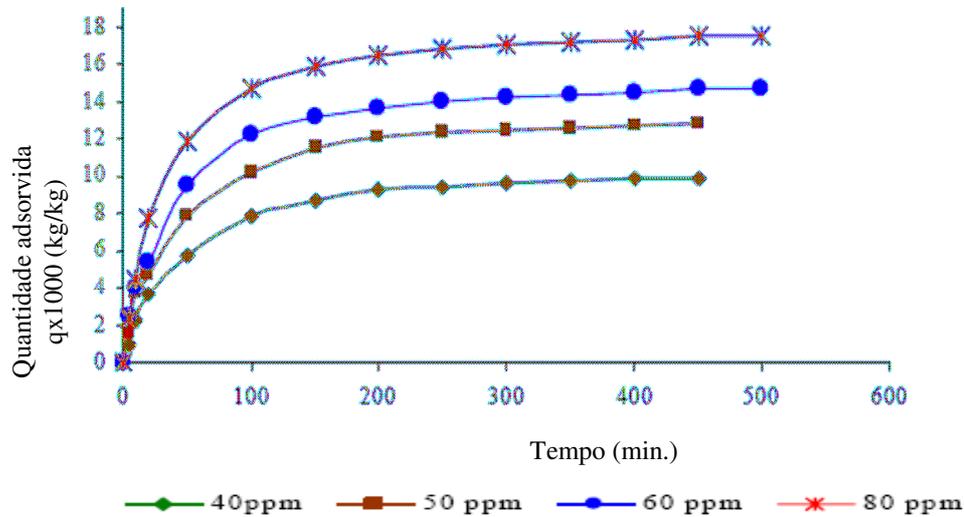


Figura 7 - Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo.

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