

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

AMANDA LISBOA
GISELLE CAROLINE NUNES DE MORAIS

DETERMINAÇÃO DA SORÇÃO DE CHORUME EM XISTO RETORTADO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2013

AMANDA LISBOA
GISELLE CAROLINE NUNES DE MORAIS

DETERMINAÇÃO DA SORÇÃO DE CHORUME EM XISTO RETORTADO

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentada a disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.
Orientador: Prof. Júlio César Rodrigues de Azevedo

CURITIBA
2013

AMANDA LISBOA

GISELLE CAROLINE NUNES DE MORAIS

DETERMINAÇÃO DA SORÇÃO DE CHORUME EM XISTO RETORTADO

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof^a.Maria Teresa Garcia Badoch
Departamento Acadêmico de Química e Biologia(UTFPR)

Membro 2 –Prof.Dr.Pedro Ramos da Costa Neto
Departamento Acadêmico de Química e Biologia(UTFPR)

Orientador – Prof. Dr. Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo
Departamento Acadêmico de Química e Biologia(UTFPR)

Coordenadora de Curso – Prof^a.Dr^a. Valma Martins Barbosa

Curitiba, 02 de maio de 2013.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter sido refúgio nos momentos difíceis e de desânimo e por ter nos guiado e ajudado a alcançar nossos objetivos acadêmicos.

Às nossas famílias, pelo apoio incondicional, carinho e paciência em todos os momentos.

À Prof^a Dr^a Livia Mari Assis, pelas orientações fornecidas e pela oportunidade que nos forneceu para desenvolver a pesquisa e adquirir novos conhecimentos.

Ao Prof Dr Júlio César Rodrigues de Azevedo, que aceitou ser orientador com o trabalho já em andamento, pelas orientações e ajuda fornecidas.

Aos membros da banca, por aceitarem participar da avaliação desse trabalho.

Aos amigos e colegas que direta ou indiretamente participaram da elaboração desse trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), em especial ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), por ceder espaço físico, materiais, reagentes, e demais recursos para a realização desse trabalho.

Aos demais colaboradores.

RESUMO

LISBOA, Amanda; MORAIS, Giselle C. N. **Determinação da Sorção de Chorume em Xisto Retornado.** 2013. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

O objetivo desse trabalho é avaliar a capacidade de adsorção de contaminantes presentes no chorume através da adsorção por xisto retornado, resíduo do processo de retortagem do xisto com considerável capacidade de adsorção de alguns componentes, sendo uma proposta de destinação e remoção dos componentes presentes no chorume, utilizando camadas deste resíduo na construção de aterros, evitando a passagem dos contaminantes para o solo e lençóis freáticos.

Para verificar a eficiência de adsorção desses compostos contaminantes do chorume, foram construídas colunas de adsorção com diferentes doses de xisto retornado, 30, 80 e 130 mg L⁻¹, com uma faixa de granulometria de 297 a 600 mesh. Além dos ensaios em leito fixo (colunas de adsorção), foram realizados os ensaios em leito fluidizado, que é o meio mais utilizado nos estudos de adsorção. Os parâmetros avaliados foram nitrito, nitrato, fosfato, nitrogênio amoniacal, DQO, zinco, níquel, cromo, chumbo e ferro. O comportamento da adsorção de cada parâmetro foi comparado através das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Pode-se verificar um comportamento diferente do esperado na avaliação do comportamento dos metais presentes no chorume. Não houve adsorção, mas lixiviação dos metais presentes no xisto retornado. Para o fósforo e matéria orgânica, foi observado uma remoção considerável por adsorção, podendo assim, ser uma alternativa para destinação desse resíduo de retortagem, havendo, porém, a necessidade de combinar com outras formas de tratamento do chorume para remoção dos demais contaminantes.

Palavras-chave: xisto retornado, adsorção, chorume.

ABSTRACT

LISBOA, Amanda; MORAIS, Giselle C. N. **Determination of Sorption of Leachate in Pyrolysed Oil Shale**. 2013. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

The main purpose of this work is evaluate the adsorptive capacity of contaminants in the leachate through adsorption by pyrolysed oil shale, residue from oil shale retorting process with considerable adsorption capacity of some components, being a proposal for the allocation and removal of the components present in leachate, using layers of this residue in the construction of embankments to prevent the passage of contaminants to soil and groundwater.

For checking the efficiency of the adsorption of these leachate contaminating compounds, adsorption columns were built with different doses of pyrolysed oil shale, 30, 80 and 130 mg L⁻¹, with a particle size range of 297 to 600 mesh. Besides the assays in a fixed bed (adsorption columns), assays were performed in a fluidized bed, which is the most used type in adsorption studies. The parameters evaluated were nitrite, nitrate, phosphate, ammonia nitrogen, COD, zinc, nickel, chromium, lead and iron. The adsorption behavior of each parameter was compared through the Langmuir and Freundlich adsorptions isotherms models.

It can be verified a different behavior of the expected in the evaluation of the behavior of metals contained in the leachate. There was no adsorption, but lixiviation of the metals present in the pyrolysed oil shale. For phosphorus and organic matter was observed a considerable removal by adsorption, thus being able, be an alternative for disposal of this waste of retorting, although with the need to combine with other forms of leachate treatment for the removal of other contaminants.

Key words: pyrolysed oil shale, adsorption, leachate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação Percentual das Diversas Modalidades de Destinação Final de Resíduos Sólidos Urbanos nos municípios brasileiros. (Fonte: ABRELPE, 2007).	17
Figura 2 - Perfil do solo após a reconstituição topográfica, conforme os padrões estabelecidos pela PETROBRAS/SIX (SANTOS, 2009).	26
Figura 3 - Diagrama esquemático dos procedimentos experimentais.	32
Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção por Weber e Chakravorti (1974) (apud STACHIW, 2008).	36
Figura 5 – Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de nitrito nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).	43
Figura 6 - Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para adsorção de nitrito em leite fluidizado.	43
Figura 7 - Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para adsorção de nitrito em leite fixo.	44
Figura 8 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de nitrato nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).	44
Figura 9 - Isotermas de Langmuir para adsorção de nitrato em leite fluidizado (A) e leite fixo (B).	45
Figura 10 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de fosfato nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).	45
Figura 11 - Isotermas de Langmuir para adsorção de fosfato em leite fluidizado (A) e leite fixo (B).	46
Figura 12 - Isotermas de Freundlich para adsorção de fosfato em leite fluidizado (A) e leite fixo (B).	46
Figura 13 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de amônia nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).	47

Figura 14 - Isotermas de Langmuir para adsorção de N-amoniacoal em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).....	48
Figura 15 - Isotermas de Freundlich para adsorção de N-amoniacoal em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).....	48
Figura 16 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de zinco nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).....	49
Figura 17 - Isotermas de Langmuir para adsorção de zinco em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).	50
Figura 18 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de níquel nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).....	50
Figura 19 - Isotermas de Langmuir para adsorção de níquel em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).	51
Figura 20 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de cromo nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).....	51
Figura 21 - Isotermas de Langmuir para adsorção de cromo em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).	52
Figura 25 - Isotermas de Langmuir para adsorção de DQO em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixa de composição dos chorumes em aterro sanitário (Fonte: CHRISTENSEN et al., 2001 apud MORAIS, 2006).....	24
Tabela 2 - Fator de separação e tipo de isoterma.....	30
Tabela 3 - Caracterização química do lixivado e solubilizado de xisto retornado (Modificado: Stachiw, 2008).	38
Tabela 4 - Caracterização química do chorume estabilizado e comparação com a faixa de valores estabelecida por Christensen et. al (2001).....	39
Tabela 5 - Constantes de adsorção obtidas nos ensaios do xisto retornado em função dos macrocomponentes inorgânicos (NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , e NO ₃ ⁻ e matéria orgânica (DQO).....	40
Tabela 6 - Constantes de adsorção obtidas nos ensaios do xisto retornado em função dos metais.....	41
Tabela 7 - Fatores de Separação Obtidos pelos cálculos das isotermas de adsorção pelo modelo de Langmuir.....	42
Tabela 8 - Eficiência de adsorção dos ensaios em leito fixo para os parâmetros avaliados.....	55
Tabela 9 - Eficiência de adsorção dos ensaios em leito fluidizado para os parâmetros avaliados.....	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. JUSTIFICATIVA.....	14
1.2. OBJETIVOS.....	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	15
2.1.1. ATERRO SANITÁRIO	18
2.1.2. DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS EM CAVAS DE MINAS DE XISTO	20
2.2. CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO	22
2.3.1. ÁREA DE MINERAÇÃO	25
2.4. ADSORÇÃO	26
2.4.1. TIPOS DE ADSORÇÃO	27
2.4.2. ADSORÇÃO DE SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS EM XISTO RETORTADO.....	28
2.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	29
2.5.1. ISOTERMA DE LANGMUIR.....	29
2.5.2. ISOTERMAS DE FREUNDLICH	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. ADSORVENTE - XISTO RETORTADO	33
3.1.1. TRATAMENTO PRELIMINAR DA AMOSTRA DE XISTO RETORTADO	33
3.1.2. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	33
3.2. CHORUME	34
3.2.1. TRATAMENTO PRELIMINAR DA AMOSTRA	34
3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME.....	34
3.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO	35
3.4. CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS	35

FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO POR WEBER E CHAKRAVORTI (1974) (APUD STACHIW, 2008).	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	37
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME	38
4.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO	39
4.3.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	39
4.3.2.ADSORÇÃO DE NITRITO.....	42
4.3.3. ADSORÇÃO DE NITRATO	44
4.3.4. ADSORÇÃO DE FOSFATO	45
4.3.5. ADSORÇÃO DE N-AMONÍACAL	46
4.3.7.ADSORÇÃO DE METAIS.....	48
4.3.8. ADSORÇÃO DE DQO.....	53
5. CONCLUSÃO	56
6. REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

A grande quantidade de resíduos sólidos urbanos gerados, decorrente das atividades humanas e do vasto crescimento demográfico aliado à sua disposição inadequada, têm sido motivo de preocupação devido aos decorrentes problemas ambientais e de saúde pública que estão surgindo ou possam surgir. Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE (2007), o total de resíduos gerados é superior aos coletados, chegando ao valorç de quase dez milhões de toneladas resíduos sólidos urbanos – RSU - que deixam de ser coletados anualmente, indicando um destino incerto e inadequado.

A forma mais comum de disposição final de RSU é o aterro sanitário. De acordo com a NBR 8419/92, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), o aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos no solo sem causar danos à saúde e segurança públicas, através de princípios de engenharia que confinam os resíduos na menor área possível e em menor volume permitido, cobrindo-os com terra após uma jornada de trabalho ou intervalos menores, caso seja necessário, minimizando os impactos ambientais. No Brasil, cerca de 40% dos resíduos coletados são dispostos dessa maneira (ABRELPE, 2007). Segundo Tartari (2003), esse método de disposição final de RSU é realizado segundo as normas pré-estabelecidas de planejamento, construção e operação, visando evitar passivos ambientais decorrentes dessa atividade.

No gerenciamento de aterros sanitários, deve-se levar em consideração a formação de produtos indesejáveis, dentre eles o chorume. Segundo a ABNT-NBR 8419, o chorume é “um líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, mau cheiro e a elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)”.

O volume de chorume produzido varia principalmente de acordo com as condições pluviométricas da região (MORAIS, 2005). Pode ser classificado, em relação ao seu estado de degradação, como novo, intermediário e estabilizado, sendo que o último possui uma menor biodegradabilidade, portanto, maior recalcitrância, não podendo ser tratado somente por processos biológicos

convencionais. Deve-se então utilizar processos de tratamento físico-químico para auxiliar na degradação do chorume estabilizado.

Dentre os métodos físico-químicos de pré-tratamento do chorume, destaca-se a adsorção ou absorção em matrizes sólidas, como zeólitas, vermiculita, caulinita e carvão ativado, capazes de reter algumas espécies químicas, inorgânicas e orgânicas, presentes no chorume (MORAIS, 2005). Uma das matrizes que possui maior eficiência é o carvão ativado, porém, o alto custo para reprodução em escala industrial inviabiliza a utilização desta técnica no tratamento do chorume.

Estudos recentes demonstram que o xisto retornado, rejeito sólido obtido pela retortagem do xisto oleífero (PIMENTEL *et al.*, 2006) para obtenção de óleo e gás combustíveis e outros subprodutos, possui propriedades adsorptivas. Pimentel *et al.* (2006), ao estudarem a adsorção de chumbo (II) em solução através do xisto retornado, obtiveram uma eficiência superior a 85%. Já Santiago (2006) ao estudar a capacidade de adsorção do xisto retornado nos rejeitos de fenol em águas produzidas por indústrias petrolíferas, percebeu que, em relação a outros materiais adsorventes, o xisto possuía uma baixa capacidade, porém, suficiente para a remoção do fenol nas concentrações estudadas, com eficiência superior a 90%.

A utilização do xisto retornado como material adsorvente é muito vantajosa do ponto de vista econômico, devido à abundância desse rejeito nas usinas de processamento de xisto em diversos países, inclusive no Brasil, sendo também uma alternativa de reaproveitamento do resíduo da retortagem do xisto bruto, uma vez que este é disposto nas cavas de mineração.

Considerando a necessidade de planejamento na construção de um aterro, escolha de um local adequado, as características adsorptivas do xisto retornado e o crescente aumento na geração desse rejeito, que necessita ser disposto adequadamente, alguns países transformam cavas de mineração de xisto, assim como as cavas de carvão mineral, mais comumente utilizadas, em aterros sanitários, de modo que o xisto retornado possa ser utilizado como uma camada constituinte do aterro, promovendo a retenção do chorume produzido pela decomposição dos resíduos depositados, sem custos com o transporte do material utilizado como camada constituinte do aterro, uma vez que o processo de retortagem do xisto para obtenção de combustíveis e outros subprodutos é realizado, geralmente, próximo às minas de extração.

1.1. JUSTIFICATIVA

A preocupação crescente com a minimização dos impactos ambientais, eliminação ou na disposição adequada dos resíduos gerados, visando promover melhores condições sanitárias e ambientais para a manutenção da vida na Terra, tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, promovendo um avanço significativo nos estudos e no desenvolvimento de tecnologias ambientais, proporcionando um aumento na qualidade de vida da população e do meio ambiente, e levando a comunidade científica ao encontro da promoção do desenvolvimento sustentável.

Essa pesquisa visa estimular essa busca contínua pelas tecnologias ambientais e contribuir para as demais pesquisas relacionadas à disposição adequada de resíduos sólidos urbanos, tanto no levantamento bibliográfico como na metodologia aplicada e comparação dos resultados obtidos; e também incentivar pesquisas relacionadas à reprodução dessa técnica em escala industrial.

1.2. OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo avaliar a sorção de substâncias químicas, presentes chorume da degradação de resíduos sólidos urbanos, em xisto retornado.

Como objetivo específicos, tem-se:

- Estudar a viabilidade técnica de utilização do resíduo da retortagem do xisto como camada adsorvente em aterros para reter contaminantes presentes no chorume lixiviado.
- Avaliar a eficiência do xisto retornado na adsorção de multicomponentes.
- Avaliar o processo de adsorção dos contaminantes através de isotermas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os resíduos são gerados desde os primórdios da humanidade. Até o período da Revolução Industrial, eram degradados de forma natural (ALBERTIN, 2010), sem preocupações quanto à forma de tratamento ou riscos à saúde, já que não existiam tantos agravos ao meio ambiente, pela baixa quantidade de resíduos produzidos. Além disso, devido a não existência de industrialização, os resíduos gerados eram, em sua maioria, compostos por materiais orgânicos e biodegradáveis. Também havia uma grande disponibilidade de terras para os mesmos serem dispostos (LEITE, 2005). As características química, física e biológica desses resíduos se alteraram com o início da industrialização, período em que houve uma grande produção de novas tecnologias, com o homem utilizando os mais variados materiais e transformando-os em novos e permanentes hábitos de consumo, gerando, conseqüentemente, novos resíduos provenientes desses processos industriais, que começaram a adquirir novas características que dificultaram a degradação dos mesmos. Como consequência desse avanço, observaram-se o crescimento populacional e um incentivo ao consumo, agravando a geração de resíduos sólidos, porém, a capacidade de degradação pela natureza continuou igual, não sendo suficiente para tratar naturalmente os novos resíduos gerados (ALBERTIN, 2010).

Desde então, a melhoria das condições de vida da população ainda está crescendo acentuadamente, provocando aumento da produção e consumo de bens e, conseqüentemente, aumentando a geração de resíduos, os quais podem ser dispostos de modo inadequado, ocasionando impactos à saúde pública e ao meio ambiente (MORAIS, 2006). Esse volume elevado de resíduos produzidos tem papel importante na degradação ambiental, já que sobrecarrega o sistema de coleta e tratamento, sendo que áreas adequadas para a disposição dos mesmos são cada vez mais difíceis de serem obtidas, visto que é necessária uma grande área para acomodar os resíduos (RAFAEL, 2006).

O conceito de resíduo encontrado na literatura, de uma maneira geral, segundo Neto (2006), é “todo e qualquer material resultante da atividade cotidiana

da sociedade humana, e considerado pelo gerador, como inútil, indesejável ou descartável”.

Segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004) é aplicada a seguinte definição de resíduos sólidos:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

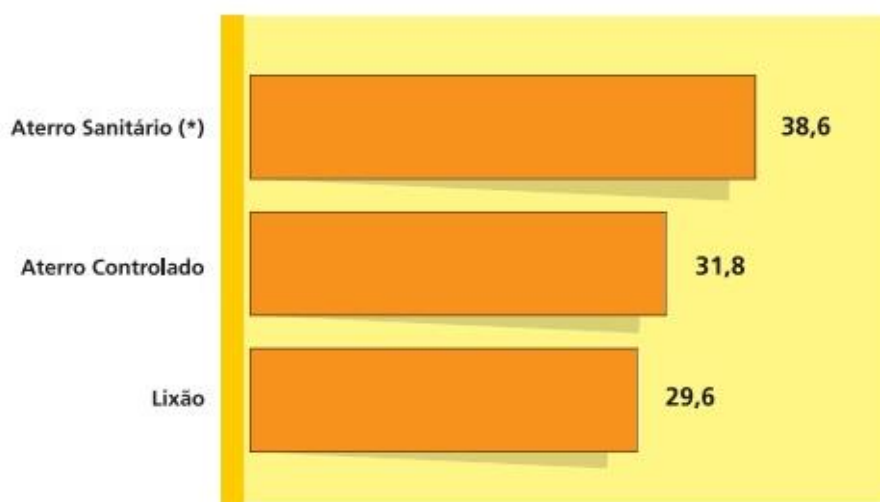
Segundo Leite (2005), “atualmente, o destino final do lixo nas aglomerações urbanas é um dos problemas de maior relevância no que tange à saúde pública, à contaminação do meio e ao espaço destinado a sua disposição.”

A deterioração ambiental que os locais de disposição de resíduos provocam pode ser verificada no aumento na presença de vetores de doença no local; emissão de particulado e poeiras em suspensão pela operação do local; produção de gás metano e de chorume devido a degradação dos resíduos, que precisam de operações posteriores para reduzir sua ação patológica (RAFAEL, 2006).

Os resíduos podem ser dispostos em lixões, aterros controlados e aterros sanitários, sendo esta última forma de disposição a mais segura, já que, de acordo com a NBR 8419 (ABNT, 1984), aterro sanitário consiste na técnica de disposição dos resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos. Porém, os aterros sanitários constituem apenas aproximadamente 1/3 do total das formas de disposição final de resíduos, como se verifica na Figura 1.

O aterro controlado visa minimizar os impactos ambientais, comparado aos impactos promovidos por lixões, através do confinamento dos resíduos sólidos. Com a cobertura dos mesmos com uma camada de material inerte no final de cada jornada de trabalho. Porém, essa forma de disposição não conta com impermeabilização da base, o que compromete a qualidade das águas subterrâneas com a lixiviação do chorume, contaminante líquido proveniente da degradação da matéria orgânica presente nos resíduos, que não possui tratamento nesse tipo de destinação. As emissões gasosas geradas no processo também não possuem tratamento. (NETO, 2006). Segundo IBAM (2001) - Instituto Brasileiro de Administração Municipal, no

Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos, a diferença de um aterro sanitário e um aterro controlado é que este último não possui as etapas de coleta e tratamento de chorume, bem como a drenagem e queima do biogás. No aterro controlado há uma polêmica a respeito do seu nome, pois apesar de ser denominado “controlado”, ainda existem vários aspectos ambientais negativos que essa forma de disposição final produz. Porém, o aterro controlado ainda é utilizado na substituição de lixões, que não possuem nenhum controle ambiental.



(*) um dado que merece registro, relativamente aos municípios que destinam os RSU coletados para Aterro Sanitário, é que 7,1% destes possuem adicionalmente um Aterro de Inertes.

Figura 1 - Classificação Percentual das Diversas Modalidades de Destinação Final de Resíduos Sólidos Urbanos nos municípios brasileiros. (Fonte: ABRELPE, 2007).

Lixão, ou vazadouro, é uma forma de disposição que se caracteriza pela disposição de resíduos em terrenos baixos ou em depressões da cidade, não tendo nenhuma preocupação sanitária (RAFAEL, 2006) como medidas de proteção à saúde pública ou medidas de proteção ao meio ambiente (NETO, 2006). Possui custo de operação baixo e grande capacidade de absorção diária de resíduos. Por outro lado, promovem uma grande poluição local, tanto do ar, solo, e águas subterrâneas, devido ao chorume e metano formado da decomposição dos resíduos; risco para a saúde da população, pela presença e proliferação de vetores e agentes patogênicos; risco de incêndios pela produção de metano sem uma correta drenagem; e desabamentos do maciço sanitário, já que não ocorre uma compactação adequada; formação de favelas pela desvalorização de terrenos próximos, atraindo a população carente que pode passar a se alimentar e sobreviver

da venda dos resíduos ali encontrados, correndo sérios riscos de doenças (DA LUZ, 1969, apud RAFAEL, 2006).

As condições de insalubridade promovidas pela disposição inadequada dos RSU, aliadas aos riscos de contaminação de águas e solo, indicam claramente o grau de importância de um gerenciamento adequado dos resíduos em todas as etapas em que é constituído: coleta, transporte e destino final. Segundo a ABRELPE (2007), cerca de 30% dos resíduos gerados no país são destinados em lixões a céu aberto, indicando uma redução significativa em relação aos últimos anos, como divulgado na Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE), no ano de 2000, na qual indicava que 72,3% dos resíduos coletados eram dispostos em lixões. Apesar da redução de mais de 50% da quantidade de resíduos dispostos inadequadamente, a quantidade atual ainda é alarmante em relação a outros países.

2.1.1. Aterro Sanitário

Várias são as fontes potenciais de contaminação de água subterrânea, essas fontes podem estar ligadas a atividades e empreendimentos antrópicos, como lagoas de tratamento de efluentes industriais, disposição de esgoto, atividades agrícolas, vazamento de petróleo e derivados, e rejeitos de atividades mineradoras. Uma das principais fontes potenciais de contaminação são os problemas vinculados às áreas de disposição de resíduos (LAGO, 2006). Essa contaminação devido à disposição inadequada dos resíduos pode ser evitada na construção e utilização de aterros sanitários, que promovem a coleta e tratamento do chorume formado, que é altamente poluidor das águas subterrâneas.

O aterro sanitário consiste no método mais utilizado para disposição de RSU, devido a sua viabilidade econômica, ao isolamento dos resíduos que este promove à população devido à sua localização, sendo também uma alternativa que fornece melhores condições sanitárias, não comprometendo a qualidade do meio ambiente (SOUTO, 2009). Outra vantagem na utilização de aterros sanitários para disposição de resíduos é a sua capacidade de armazenamento, devido à grande área que ocupa, além de ser uma das melhores formas de disposição de resíduos em relação a geração mínima de impactos ambientais, quando comparada a outras tecnologias,

e promovem melhores condições sanitárias, devido ao isolamento onde os aterros devem ser construídos.

Suas características de construção possibilitam a diminuição dos efeitos das principais fontes de poluição, que seriam o gás metano e o lixiviado (chorume), entretanto, o aterro por si só não consegue resolver todos os problemas relacionados à disposição dos resíduos, nem mesmo eliminar a geração de subprodutos da degradação da matéria orgânica presente (SOUTO, 2009).

É um processo que se fundamenta em critérios de engenharia e normas específicas, as quais irão permitir o confinamento dos resíduos de forma segura em termos de controle de poluição ambiental e proteção à saúde pública. Isso é devido a impermeabilização da base da área de disposição, tratamento dos líquidos percolados, além da coleta e tratamento dos percolados gasosos. Visa atender às demais diretrizes técnicas dos órgãos de controle ambiental (NETO, 2006).

Segundo NBR 8419, da ABNT (1992), aterro sanitário é definido como técnica de disposição de RSU, sem causar danos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais, utilizando princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos na menor área possível e compactá-los para que sejam reduzidos ao menor volume permissível e, em cada jornada de trabalho, ou intervalos menores caso necessário, sendo cobertos como uma camada de terra. Analisando esse conceito, pode-se concluir que um dos primeiros itens a se considerar na construção de um aterro é a escolha de um local adequado, longe de áreas urbanizadas, com facilidade de acesso dos meios de transporte dos resíduos, com estudos sobre a litologia, as estruturas do solo, o perfil, a espessura do solo e a sua granulometria, bem como estudos sobre permeabilidade, posição e dinâmica do lençol freático, qualidade e atribuições econômicas da água subterrânea contida nas proximidades e riscos de rupturas ou erosão do terreno, conforme descrito na NBR 8419.

Além das características básicas dispostas na NBR 8419 (1992), os aterros sanitários modernos têm como objetivo minimizar ao máximo os impactos ambientais causados desde a fase de implantação, durante operação e até o encerramento. Para isso, uma série de aspectos de projeto e operação são incorporados na sua construção/realização (PESSIN, 2002).

O aterro sanitário deve, necessariamente, conter uma impermeabilização inferior e superior, bem como possuir um sistema de drenagem e tratamento dos lixiviados líquidos e gasosos (LEITE, 2005). Os lixiviados líquido (chorume) e gasoso (gás metano) devem ser drenados e tratados (no caso do chorume)/queimados (no caso do metano) antes de serem dispostos ao meio ambiente (PIRES, 2007). O sistema de revestimento tem como objetivo impedir a liberação do lixiviado ao meio ambiente, bem como melhorar a capacidade de recolhimento do mesmo para posterior tratamento, prevenindo a contaminação sub-superficial com o chorume gerado (MUNIE, 2003, apud REGUEIRO, 2006).

Segundo Leite (2005), no Brasil pode-se observar que a maioria dos aterros de resíduos não possui critérios de implantação, operação e monitoramento, o que dificulta o monitoramento dos lixiviados gerados no processo da decomposição dos resíduos. Além disso, sabe-se que os resíduos possuem uma grande e crescente quantidade. Conforme esse crescimento acontece, torna-se mais difícil encontrar lugares para sua disposição, pois cada vez há menos terrenos disponíveis para serem utilizados como aterros devido a grande expansão urbana.

Ainda, de acordo com Leite (2005), há inúmeras críticas a respeito de aterros sanitários, devido ao seu objetivo não ser o tratamento ou a reciclagem dos materiais presentes no resíduo urbano como um todo, já que eles de certa forma são considerados apenas uma forma de armazenamento dos resíduos no solo, sendo assim “espaços de desperdício, fato que não pode ser considerado como positivo, uma vez que os espaços adequados e disponíveis são escassos, distantes e, na maioria das vezes, podem envolver altos custos de transporte”.

2.1.2. Disposição de Resíduos em Cavas de Minas de Xisto

A atividade da mineração é muito antiga. No Brasil, está relacionada diretamente com o desenvolvimento do país, devido à constante busca por riqueza e progresso. Essa exploração causa diversos impactos ambientais, tanto na paisagem, no solo, no relevo, no ar e inclusive na qualidade de vida das pessoas que moram nas proximidades (CALIXTO, 2005).

Devido a esses impactos ambientais e ao tamanho da atividade, deve-se ter uma boa aceitação da população a respeito do projeto. Para isso acontecer,

geralmente é realizado o reflorestamento sobre as áreas mineradas, com metodologia específica para cada tipo de situação, visando também diminuir os impactos da operação. Porém, mesmo utilizando a melhor técnica de recuperação ambiental, para a completa regeneração do meio ambiente, são necessários vários anos até que terreno retorne às condições próximas a da qual foi destruída. Utilizar essas áreas para deposição de resíduos sólidos urbanos é uma forma de compensar o impacto ocasionado pela extração do minério na região, ao atuar de forma integrada para a solução de outras demandas da sociedade. (GAVRONSKI, 2007).

Para essa compensação do impacto acontecer, uma solução é a construção de aterros sanitários sobre as cavas, técnica que já vem sendo amplamente utilizada em diversos países onde, de acordo com Gavronski (2007), o crescimento das cidades em grande escala aumenta a dificuldade de encontrar locais viáveis para a construção de aterros, além de reservar áreas ainda não impactadas para outros usos.

Algumas das vantagens da construção de aterros sobre minas de xisto é que já existe a escavação prévia, onde pode ser armazenado um determinado volume de resíduos sem a necessidade de investimentos em obras civis; muitas escavações mineiras ocorrem acima do nível de água subterrânea, diminuindo o eventual impacto no aquífero; geralmente os resíduos sólidos urbanos são cobertos com os próprios resíduos gerados pela mineração, diminuindo gastos com coberturas ou impactos se essa cobertura precisasse ser retirada da natureza; as grandes minas desativadas geralmente encontram-se ligadas à rede viária da região, podendo ser utilizada para o transporte dos resíduos; as informações hidrológicas das minas já são conhecidas pelos estudos realizados para a sua construção.

Para utilizar as cavas de mineração, porém, devem ser realizadas previamente caracterizações geoquímicas, hidrogeológicas e hidrológicas do resíduo e das características da cava onde serão depositados os resíduos, de forma a saber a viabilidade da construção de aterro sobre a mina desativada.

Uma avaliação de risco ambiental deve ser também realizada para demonstrar a baixa probabilidade de risco dessa prática e técnicas de minimização de impactos utilizadas.

2.2. CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO

O chorume é um produto da decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro, cujo volume gerado dependerá, principalmente, da precipitação pluviométrica na região. É um líquido de cor escura e de odor desagradável, que possui altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos na solução e na forma coloidal, sendo transportado pela água da chuva e pela umidade contida nos resíduos. Os resíduos contidos no aterro sofrem uma série de reações químicas e biológicas provenientes da decomposição, dividida em quatro fases: fase aeróbia, fase ácida anaeróbia, fase metanogênica e fase de estabilização metanogênica (KJELDSEN *et al.*, 2002).

A fase aeróbia é caracterizada pelo alto consumo de oxigênio e consequente produção de gás carbônico, sendo que a eficiência da degradação dessa etapa dependerá da água contida nos resíduos e de precipitações facilitando o transporte de nutrientes e de microrganismos pela água. A atividade microbiana nessa fase provoca um aumento na temperatura. (KJELDSEN *et al.*, 2002). O consumo excessivo de oxigênio nessa etapa viabiliza a atividade de organismos que atuarão na fase ácida anaeróbia, como bactérias hidrolíticas e fermentativas e bactérias acetogênicas, através de reações de hidrólise de matéria orgânica, acidogênese e acetogênese, podendo degradar inclusive a celulose e hemicelulose, responsável por cerca até 60% da massa seca de RSU. Nessa fase o chorume já possui altos valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Os compostos produzidos nessa fase passam a ser utilizados como nutrientes para os microrganismos presentes na fase metanogênica (MORAIS, 2006). Na terceira fase, na qual predominam os microrganismos metanogênicos, é a mais ativa biologicamente, ocorrendo um aumento na taxa de produção de metano e aumento de pH provocado pelo consumo de substâncias ácidas e gerando um aumento na quantidade de compostos biodegradáveis. A maior taxa de metano é produzida na fase metanogênica estabilizada até que ocorra um empobrecimento dos substratos solúveis. Nessa etapa ocorre a formação de moléculas complexas de alta massa molar, que constituem o chorume estabilizado, caracterizado também por possuir altas concentrações de nitrogênio amoniacal. A presença de grande quantidade de substâncias de baixa biodegradabilidade faz com que o tratamento

biológico natural do chorume não seja eficiente para eliminar as suas características de contaminante (KJELDSEN *et al.*,2002).

A grande variedade de compostos presentes em todas as fases do chorume dificulta a escolha dos parâmetros necessários para sua caracterização (Tabela 1), uma vez que a sua composição, além sua distribuição e volume, depende de vários fatores como composição dos resíduos presentes no aterro, precipitação pluviométrica, gerenciamento do aterro, dentre outros. Faz-se necessário, portanto, estabelecer uma relação entre os próprios parâmetros para caracterização do chorume, dentre as quais se destaca a razão de biodegradabilidade, determinada pela razão entre os parâmetros DBO₅ e DQO (MORAIS, 2006).

Tabela 1 - Faixa de composição dos chorumes em aterro sanitário (Fonte: CHRISTENSEN et al., 2001 apud MORAIS, 2006).

PARÂMETRO	FAIXA
pH	4,5-9
Condutividade específica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2500-35000
Sólidos totais	2000-60000
MATÉRIA ORGÂNICA (mg L^{-1})	
Carbono Orgânico Total	30-29000
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)	20-57000
Demanda Química de Oxigênio	140-152000
Nitrogênio Orgânico	14-3500
MACROCOMPONENTES INORGÂNICOS (mg L^{-1})	
Fósforo total	0,1-23
Cloretos	150-4500
Sulfatos	8-7750
HCO_3^-	610-7320
Sódio	70-7700
Potássio	50-3700
Nitrogênio amoniacal	50-2200
Cálcio	10-7200
Magnésio	30-15000
Ferro	3-5500
Manganês	0,03-1400
ELEMENTOS TRAÇOS INORGÂNICOS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Arsênico	0,01-1
Cádmio	0,0001-0,4
Cromo	0,02-1,5
Cobalto	0,005-1,5
Cobre	0,005-10
Mercúrio	0,00005-0,16
Níquel	0,015-13
Zinco	0,03-1000

2.3. Xisto e Xisto retornado

Em 1973, após um grande crescimento econômico brasileiro, ocorreu uma crise energética que foi provocada pela OPEP, fazendo com que a humanidade percebesse que o petróleo, importante fonte de energia, era uma fonte exaurível, não renovável. Devido a isso, a PETROBRAS, visando substituir o petróleo importado, começou a extração de óleo a partir do xisto betuminoso, que ocorre em imensas jazidas localizadas no Paraná e em Santa Catarina (POGGIANI, 1987).

O xisto, ou folhelho pirobetuminoso, é uma rocha sedimentar com um alto teor de matéria orgânica em sua matriz mineral, quando comparado com o solo comum, além de possuir querogênio, que é um composto orgânico, que produz óleo e gás quando se decompõe termicamente (MOTTA, 2009). Segundo PETROBRAS/SIX (2006) apud Santos (2009), duas camadas de folhelho pirobetuminoso separadas por uma camada intermediária de material com um certo teor de calcário dolomítico, também conhecido como calxisto, compõem a coluna estratigráfica que possui interesse econômico. O xisto cru extraído da mineração é submetido a aquecimento em atmosfera redutora de hidrocarbonetos redutores extraídos do próprio xisto, através do processo de pirólise ou retortagem, produzindo óleo, gás e enxofre.

Os subprodutos extraídos deste processo são o calxisto, que depois segue para produção de enxofre; os finos de xisto, que são rochas de xisto cru com granulometrias menores, que retornam para o processo da retortagem; e o xisto retornado, que é rico em micronutrientes e hidrocarbonetos de cadeia alquílica-aromática condensada, que é utilizado para a restauração do solo da área minerada (SANTOS, 2009).

2.3.1. Área de Mineração

A lavra a céu aberto provoca uma grande alteração ecológica, e, devido a isso, a PETROBRÁS, através da Superintendência do Xisto, procurou, desde o início das atividades, estabelecer os métodos mais apropriados para a reabilitação das áreas de mineração (POGGIANI, 1987). O xisto retornado, gerado no processo de beneficiamento, possui uma alta alcalinidade, o que impede o reflorestamento direto da área minerada (PEREIRA e VITTI, 2004, apud SANTOS, 2009). Segundo Santos

(2009), “a mineração do xisto é feita a céu aberto com lavra em tiras paralelas, removendo-se a vegetação, o solo e a camada estéril permitindo retirada direta do xisto para os veículos de transporte”, com escavações chegando a até 40 metros de profundidade.

O impacto ambiental causado pela atividade mineratória deve ser compensado com medidas de recuperação da área, visando reconstituir a paisagem, bem como devolver a capacidade autossustentável do ecossistema local por retomar as características do solo e a biodiversidade local, tudo isso através de um Plano de Controle Ambiental que as indústrias mineradoras devem possuir (CECONI *et al.*, 2006, apud SANTOS, 2009).

Para a restauração do relevo, é colocado xisto retornado e material de capeamento (xisto estéril), seguido do material que foi retirado das escavações (solo, argila, rocha). Logo após também é feito o plantio de florestas nativas, como bracatinga, e a reintrodução da fauna, como mostra a Figura 2 (SANTOS, 2009).

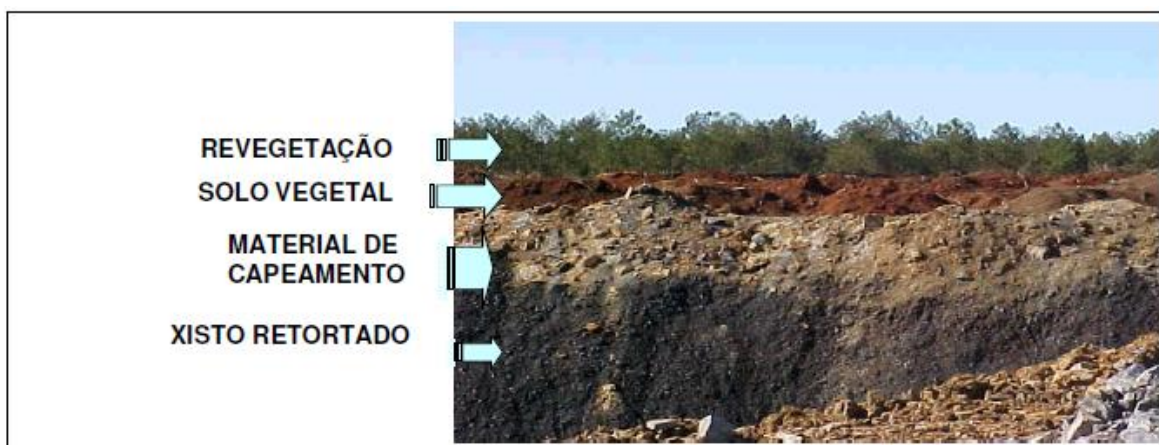


Figura 2 - Perfil do solo após a reconstituição topográfica, conforme os padrões estabelecidos pela PETROBRAS/SIX (SANTOS, 2009).

2.4. ADSORÇÃO

A A adsorção pode ser descrita como um fenômeno de transferência de massa, no qual moléculas presentes em um determinado fluido espontaneamente se concentram sobre a superfície sólida, podendo esse fluido ser líquido ou gasoso (SILVA, 2010). Segundo Gregg & Sing (1982, apud BRAGA, 2008), a adsorção também pode ser definida “como um fenômeno de superfície no qual uma

concentração finita de moléculas de um fluido, por afinidade, adere a uma superfície devido a um não balanceamento de forças”.

A adsorção tem como principais elementos o adsorvido, que é o fluido; o adsorvente, que é a superfície na qual o fenômeno da adsorção acontece; e o adsorbato, que são os componentes que ficam retidos pela superfície. Além disso, está intimamente ligada a tensão superficial das soluções, que vai depender do adsorbato bem como do estado de agregação do adsorvente e do fluido em contato com o adsorvente (BRAGA, 2008).

Para que o adsorvente tenha uma significativa capacidade adsorvida, já que a adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que indica que deve ser uma estrutura altamente porosa, pois as propriedades adsorvidas dependerão do tamanho e da distribuição dos poros, bem como da natureza da superfície sólida (BRAGA, 2008), ou seja, quanto maior for a superfície, maior será a eficiência da adsorção (SILVA, 2010).

2.4.1. Tipos de Adsorção

A interação que acontece entre o soluto e a superfície do adsorvente é devido às forças atrativas existentes não compensadas na superfície do sólido. Conforme essas forças envolvidas se comportam, podem-se distinguir dois tipos de adsorção, adsorção física e adsorção química (SILVA, 2010).

Na adsorção física, ou fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o substrato e o adsorbato são relativamente fracos, já que interações de Van der Waals são as que principalmente acontecem. É um processo reversível, não específico, que ocorre normalmente com a deposição de mais de uma camada de adsorbato, devido a estabilidade do adsorvente. (FIGUEIREDO, 1987, apud SILVA, 2010). Já na adsorção química ocorre uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente, devido à transferência de elétrons equivalente a da formação de uma ligação química, normalmente do tipo covalente, entre o adsorbato e a superfície sólida. Ocorre na forma de monocamada, e é uma adsorção mais forte e específica (AIROLDI e FARIAS, 2000, apud SILVA, 2010).

2.4.2. Adsorção de Substâncias Químicas em Xisto Retortado

Por dia, são pirolisados no complexo industrial de beneficiamento de xisto da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto – SIX (PETROBRAS) em São Mateus do Sul – PR cerca de 6600 toneladas de xisto cru. O processo ocorre a 500°C em atmosfera inerte, produzindo gás e óleo, além de gerar como subproduto 6000 toneladas/dia de xisto retortado, o que equivale cerca de 90% em massa do xisto cru processado, representando um prejuízo à economia do Processo Petrosix (MACHADO, 2007).

A utilização de xisto retortado como adsorvente visa a diminuição dos gastos com o tratamento de efluentes, uma vez que poderá substituir os adsorventes comerciais já utilizados, principalmente os que possuem custo elevado, como o carvão ativado, argilas, sílica gel (STACHIW, 2008).

Já se tem muitos trabalhos na literatura envolvendo a utilização desse material para a adsorção de vários compostos químicos, desde compostos inorgânicos a compostos orgânicos.

Pimentel *et al.* (2006) utilizaram o xisto sem tratamento nenhum para remover chumbo (II) em solução aquosa. Conseguiu-se cerca de 100% de remoção do chumbo na solução amostrada, que era de 200 mg.L⁻¹, com 1,4 gramas de xisto.

As cinzas do xisto foram usadas como material adsorvente por Al-Qodah (2000), a fim de remover os compostos coloridos na indústria têxtil. Obteve como melhor resultado a remoção de 90% dos compostos verificados.

Machado *et al.* (2007) empregaram o xisto retortado como matéria prima para a produção de zeólitas, visto que o xisto possui composição mineralógica e a estrutura lamelar semelhantes às de argilas, e as mesmas são utilizadas comumente como matéria prima em síntese de zeólitas. O xisto retortado usado no trabalho citado passou por tratamentos mecânico, térmico e ácido, e após isso, apresentou características adequadas à utilização como matéria-prima para síntese de zeólitas.

As zeólitas produzidas foram usadas em trocadores iônicos, obtendo-se uma boa remoção de arsênio, comprovando que pode ser usado para purificação das águas contaminadas.

2.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

No processo de adsorção, o estudo sobre o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato baseia-se na apresentação dos dados experimentais na forma de cinética e isotermas de adsorção. A isoterma apresenta a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente, no equilíbrio, em uma dada temperatura (SILVA, 2010).

Para a análise dos processos de adsorção, os dados podem ser dispostos pelos modelos de isotermas de adsorção, normalmente de Langmuir e Freundlich, e cinético, que podem ser descritos matematicamente como um processo que transfere massa molecular, ou também conhecido como difusão molecular (STACHIW, 2008).

2.5.1. *Isoterma de Langmuir*

Para a representação da adsorção nas suas relações de equilíbrio, o modelo que é mais usado é o de Langmuir, que ocorre geralmente quando a natureza da interação entre o adsorbato e a fase sólida é química (SILVA, 2010). Na isoterma de Langmuir, segundo Silva (2010) são levantadas algumas hipóteses, entre elas a de que a superfície é composta por somente um tipo de sítio de adsorção; as espécies metálicas somente interagem com um sítio ativo, formando assim uma monocamada, sendo a adsorção limitada a ela; assume-se que não existe competição entre as espécies a serem adsorvidas e a energia de adsorção é idêntica em todos os sítios ativos; e que esse processo de adsorção é reversível.

A isoterma de Langmuir é descrita conforme a Equação 1:

$$q_s = \frac{q_m b C_s}{1 + b C_s} \quad (1)$$

Onde:

q_m = Constante de Langmuir que indica a capacidade de adsorção máxima do material (mg.g^{-1});

q_e = Capacidade de adsorção do material em estudo, em miligramas (mg) de adsorbato por grama (g) de material adsorvedor (mg.g^{-1});

b = Constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção;

C_e = Concentração do adsorbato na solução em equilíbrio (mg.L^{-1}).

Para obtenção das constantes utiliza-se o modelo linear da equação de Langmuir, descrita a seguir (Equação 2):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m b} \right) \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

Segundo Da Luz (2009) os parâmetros de Langmuir podem ser expressos pelo fator de absorção adimensional, R_L (Tabela 2) que permite avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b_L C_0)} \quad (3)$$

Onde:

b_L = Parâmetro de afinidade da monocamada de Langmuir;

C_0 = Concentração inicial da fase fluida.

Tabela 2 - fator de separação e tipo de isoterma.

Fator de Separação, R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

2.5.2. Isotermas de Freundlich

Esse modelo de adsorção foi um dos primeiros que equacionou a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um padrão com características empíricas (STACHIW, 2008). É dada de acordo com a equação 4:

$$\frac{x}{m} = q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Onde:

x = Quantidade de adsorvato adsorvido (mg);

m = Massa do adsorvente utilizada (g);

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente ($mg.g^{-1}$);

K = Constante de adsorção de Freundlich ($mg.g^{-1}$);

n = Constante de adsorção de Freundlich que indica a eficiência do processo de adsorção;

C_e = Concentração do adsorvato na solução em equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

O modelo de Freundlich também pode ser expresso linearmente, conforme demonstra a equação 5.

$$\log \frac{x}{m} = \log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Segundo Ciola (1981) e Sleiko (1985) apud Stachiw (2008) “os valores de K e n obtidos são os parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente”.

A capacidade de adsorção do material adsorvente em estudo pode ser indicado pela constante de Freundlich (K), e a eficiência do processo é indicada por n , tendo que ser sempre maior que 1, e sendo considerado como processo favorável em valores entre 2 e 10. O n deve ser analisado juntamente ao K , e tem um papel importante, já que é esse valor que dará a forma exponencial apresentada pela isoterma, e, conseqüentemente, a extrapolação do modelo de adsorção (STACHIW, 2008).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram realizados conforme diagrama abaixo (Figura 3).

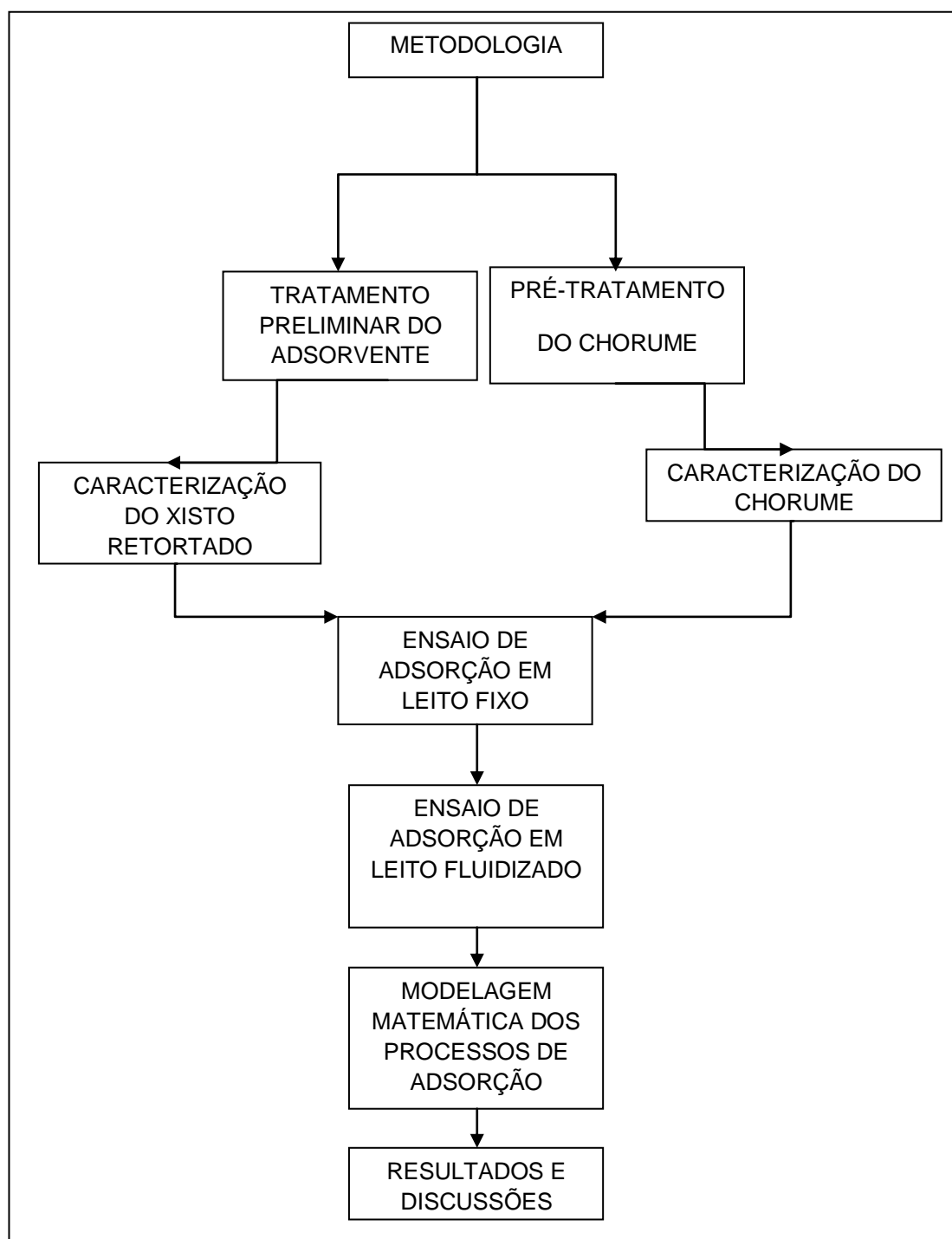


Figura 3 - Diagrama esquemático dos procedimentos experimentais.

3.1. ADSORVENTE - XISTO RETORTADO

A amostra de xisto retortado utilizada no experimento foi cedida pela unidade de negócios da PETROBRAS, SIX (Superintendência de Industrialização do Xisto), de São Mateus do Sul, coletada na esteira que retira o xisto da retorta. O xisto retortado utilizado nos ensaios de adsorção foi coletado segundo a norma NBR ABNT 10007/2004.

3.1.1. Tratamento preliminar da amostra de xisto retortado

A amostra de xisto retortado de 300g foi previamente submetida ao processo de secagem em estufa, a 110°C, por um período de 24h, para que toda sua umidade fosse completamente eliminada, ou seja, até atingir um aspecto solto.

Para determinação da granulometria da amostra utilizada nos ensaios, o xisto foi separado por peneiramento, através de um conjunto de tamises e por um gradiente de diâmetros das malhas, associados a uma sequência de agitações mecânica e manual. Foram separadas as frações que tivessem a granulometria suficiente para uma boa adsorção, que evitasse a compactação excessiva do xisto retortado, a fim de não comprometer a passagem do adsorvato pelas colunas de lixiviação. Foi determinado o intervalo da fração granulométrica compreendido entre 297 e 600 mesh. A fração separada foi homogeneizada para utilização nos ensaios. O tratamento preliminar do xisto retortado foi realizado no Laboratório de Concreto, no Departamento Acadêmico de Construção Civil – DACOC, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Sede Ecoville.

3.1.2. Caracterização do adsorvente

A amostra de xisto retortado utilizada no experimento foi caracterizada por Stachiw (2008).

3.2. CHORUME

O chorume estabilizado foi fornecido pelo Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos – CEPPA, da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Trata-se de amostras de chorume estabilizado coletados no Aterro Sanitário da Caximba e armazenados durante um mês em uma bombona de 20 litros pelo laboratório fornecedor.

3.2.1. *Tratamento preliminar da amostra*

A amostra utilizada no experimento foi homogeneizada previamente para caracterização e uso nos ensaios de adsorção.

3.2.2. *Caracterização do chorume*

A caracterização química do chorume estabilizado foi realizada através da determinação dos seguintes parâmetros: pH, DQO (Demanda Química de Oxigênio), nitrito, fosfato, amônia, nitrato, e metais pesados (cobre, zinco, níquel, cromo, chumbo, ferro, manganês, cobalto e cádmio). Os métodos empregados foram os estabelecidos pelo *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*.

A análise do pH foi realizada no pHmetro Lutron PH- 206; as análises de DQO (Demanda Química de Oxigênio), Nitrito, Fosfato, Amônia, Nitrato foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais Energéticos - LAMEN, localizado na UTFPR, utilizando o espectrofotômetro Uv Visible Spectrophometer Varian Cary; e para a análise de metais foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica Avanta, no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA), também localizado na UTFPR.

Para eliminar a interferência referente a coloração do chorume, as amostras foram diluídas em cada análise de caracterização, observando-se a diluição necessária para cada parâmetro, para que as interferências fossem minimizadas sem comprometer a confiabilidade dos dados obtidos.

3.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para a construção das isotermas, foram pesados 3, 8 e 13 gramas de xisto retornado na granulometria supracitada, e realizados testes de adsorção do chorume em leito fluidizado e leito fixo, de acordo com a norma técnica U.S. EPA/530 SW-87.

Nos ensaios em leito fluidizado, o xisto previamente pesado foi acrescentado em erlenmeyers de 250 ml, e após isso 100 ml de chorume foram dispostos no mesmo. Os ensaios também foram feitos com água, para que fosse possível avaliar, através do conteúdo presente na água, os possíveis interferentes presentes no xisto retornado. As amostras preparadas foram dispostas em mesa agitadora (shaker) a 125 rpm, por 30 minutos, à 22,5°C, filtradas em papel filtro e no conteúdo filtrado foram analisados os mesmos parâmetros do chorume estabilizado.

Para o ensaio em leito fixo, foram usadas seis colunas de 20 cm de altura e 2cm de diâmetro, com o xisto retornado já pesado disposto no interior das colunas, em duplicata, sendo que, em uma das colunas da duplicata, o material lixiviado foi o chorume e na outra coluna foi inserido água, assim como foi realizado no ensaio em leito fluidizado.

Para a lixiviação na coluna, portanto, foram dispostos nas mesmas 100 ml de chorume, bem como 100 ml de água, em colunas diferentes. Após a passagem da água e do chorume, os lixiviados foram coletados e analisados nos mesmos parâmetros do chorume estabilizado, realizando diluições de acordo com o necessário para análise de cada parâmetro.

3.4. CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS

A partir dos dados obtidos nos ensaios de lixiviação, isotermas de adsorção foram construídas para apresentar e determinar os dados de equilíbrio de adsorção do adsorvente específico em questão (RUTHVEN, 1984, apud STACHIW, 2008).

Uma forma de classificação das isotermas de adsorção em meio aquoso foi proposta por Weber e Chakravorti (1974) (apud STACHIW, 2008), que faz uma relação entre o equilíbrio da concentração do adsorvato na solução com a concentração do adsorvato nas partículas do adsorvente, a certa temperatura. A

forma gráfica que representará a isoterma indicará o caráter da adsorção (físico ou químico), como mostrado na Figura 4.

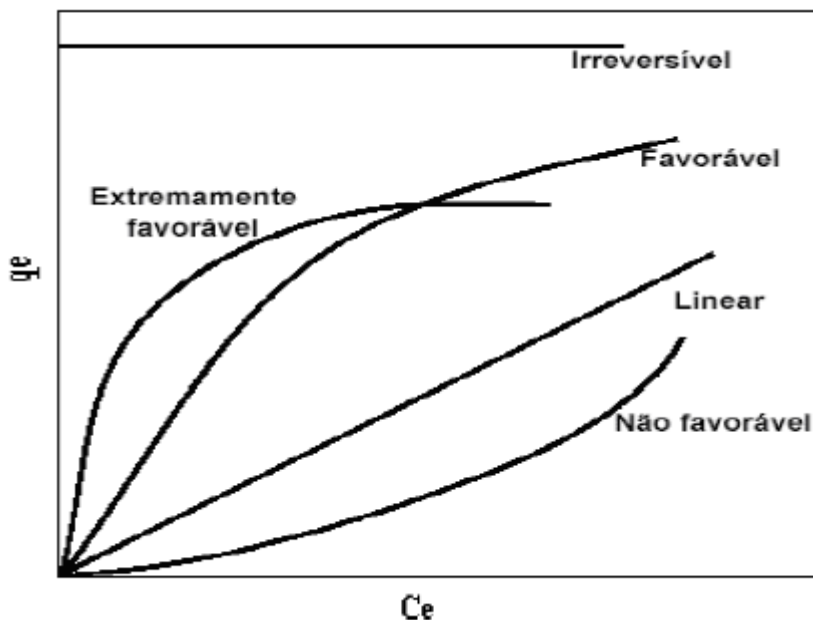


Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção por Weber e Chakravorti (1974) (apud STACHIW, 2008).

Deseja-se obter isotermas convexas ou lineares, visto que na convexa grandes quantidades do composto em questão são adsorvidas com baixas concentrações de adsorvente; na linear, verifica-se uma proporcionalidade direta da massa do adsorvato retido no adsorvente (q_e) com a concentração de adsorvato na solução (C_e), indicando que quanto maior for a concentração do adsorvente, maior a adsorção (STACHIW, 2008).

Foram construídas, com os dados obtidos através dos ensaios de adsorção, isotermas de Langmuir e de Freundlich, bem como calculado suas constantes, para posterior análise e discussão do processo de adsorção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente utilizado no experimento foi caracterizado por Stachiw (2008).

Stachiw também avalia a capacidade de solubilização e lixiviação dos componentes presentes no xisto retornado, conforme Tabela 3. A análise realizada de acordo com a norma ABNT NBR 10004/2004, permitiu classificar o resíduo do processo de retortagem de xisto como não perigoso (Tabela 4). O ensaio permitiu verificar que os teores de alumínio, fenóis e manganês, encontram-se acima do limite máximo estabelecido pelo solubilizado da amostra de xisto retornado.

Outro parâmetro importante na avaliação da capacidade de adsorção de um material é a porosidade e a área superficial. A análise da porosidade feita por Stachiw mostra que o xisto retornado é basicamente macroporoso, com predominância de poros com volume cerca de $0,0014 \text{ cm}^3$ e largura de 165 \AA . Em comparação ao xisto ($113,6 \text{ \AA}$, segundo caracterização de Stachiw), Stachiw afirma que houve uma abertura nos poros que pode ter sido provocada pela remoção da matéria orgânica após o processo de retortagem.

Apesar de possuir uma área superficial pequena quando comparado ao carvão ativado, o xisto apresenta uma considerável capacidade de adsorção, conforme descrito na literatura e demonstrado nesse trabalho.

Tabela 3 - Caracterização química do lixivado e solubilizado de xisto retortado (Modificado: Stachiw, 2008).

	Parâmetros	Limite Máximo (mg.L⁻¹)	Amostra de Xisto retortado (mg.L⁻¹)
Lixiviado	Arsênio	1,0	<0,04
	Bário	70,0	1,24
	Cádmio	0,5	<0,003
	Chumbo	1,0	0,06
	Cromo total	5,0	0,01
	Mercúrio	0,1	0,0006
	Selênio	1,0	<0,09
Solubilizado	Alumínio	0,2	0,40
	Arsênio	0,01	<0,001
	Bário	0,7	0,08
	Cádmio	0,005	<0,003
	Chumbo	0,01	<0,002
	Cloreto	250,0	23
	Cobre	2,0	<0,003
	Cromo total	0,05	<0,002
	Fenóis	0,010	0,022
	Ferro total	0,03	0,012
	Manganês	0,10	0,62
	Mercúrio	0,001	<0,0005
	Selênio	0,01	<0,002
	Sódio	200,0	17,0
	Sulfato	250,0	153,0
Zinco	5,0	<0,006	

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME

Os valores obtidos nas análises realizadas encontraram-se fora da faixa estabelecida por Christensen *et. al.* (2001), para o chorume. Isso se deve à grande

variação dos compostos e concentrações desses parâmetros no chorume, produzido em diferentes aterros, e que estão relacionados com a sua idade. O chorume caracterizado no trabalho é proveniente de um aterro considerado velho, sendo classificado como chorume estabilizado.

Tabela 4 - Caracterização química do chorume estabilizado e comparação com a faixa de valores estabelecida por Christensen et. al (2001).

Parâmetros	Faixa de valores (mg.L⁻¹) <i>Christensen et. al (2001)</i>	Amostra de chorume estabilizado (mg.L⁻¹)
Nitrito	(não tem na tabela)	3,31
Fosfato	0,1 - 23	24,9
Amônia	50-2200	2280,52
Nitrato	(não tem na tabela)	15,77
Zinco	$3,0 \times 10^{-5}$ -1,0	0,57
Níquel		0,57
Cromo	$2,0 \times 10^{-5}$ - $1,5 \times 10^{-3}$	0,38
Ferro	0,003-5,5	16,23
Manganês	$3,0 \times 10^{-5}$ -1,4	1,12
Cádmio	$1,0 \times 10^{-7}$ - $4,0 \times 10^{-4}$	0
DQO	140-152000	930

A idade do chorume pode justificar o teor de DQO obtido, inferior quando comparado a uma fase recente do chorume, acidogênica. Também apresentou elevados teores de metais pesados, principalmente ferro.

4.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.3.1. Isotermas de adsorção

Os resultados dos ensaios de adsorção foram comparados com os modelos de Langmuir e Freundlich por meio de isotermas, que são os modelos mais utilizados no estudo desses processos (Stachiw,2008). Os coeficientes obtidos estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Constantes de adsorção obtidas nos ensaios do xisto retortado em função dos macrocomponentes inorgânicos (NO₂⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, e NO₃⁻ e matéria orgânica (DQO)).

Parâmetros	Parâmetros de Adsorção					
	Langmuir			Freundlich		
	$q_m(mg.g^{-1})$	b	R^2	$K(mg.g^{-1})$	n	R^2
Nitrito						
Leito						
Fluidizado	-0,003	0,306	0,140	3×10^{-4}	0,242	0,074
Leito Fixo	-3,922	-0,550	0,511	0,006	0,445	0,924
Fosfato						
Leito						
Fluidizado	0,523	0,040	0,963	0,035	1,590	0,948
Leito Fixo	-2,203	-0,011	0,813	0,026	0,979	0,873
Amônia						
Leito						
Fluidizado	0,034	0,000	0,581	$10^{398,7}$	-0,008	0,760
Leito Fixo	0,482	0,000	0,697	$3,2 \times 10^{23}$	-0,143	0,965
Nitrato						
Leito						
Fluidizado	0,033	-0,025	0,975	-	-	-
Leito Fixo	0,079	-0,014	0,968	-	-	-
DQO						
Leito						
Fluidizado	-0,345	-0,001	0,837	$2,344 \times 10^{-34}$	19,608	0,931
Leito Fixo	-0,190	-0,001	0,932	0	0,046	0,990

As isotermas de adsorção não foram aplicáveis para os metais avaliados, uma vez que o xisto não apresentou capacidade de adsorção desses elementos. Para os parâmetros fosfato e DQO, em leito fluidizado, o coeficiente n , da isoterma de *Freundlich*, relacionado à eficiência do processo de adsorção, foi superior a 1, no caso da DQO, superior a 2, caracterizando um processo favorável. Nos demais parâmetros avaliados o coeficiente n foi inferior a 1. No caso dos ensaios de adsorção do nitrato, os problemas determinados na avaliação da adsorção em leito fluidizado pode ser justificado pelo baixo coeficiente de determinação da equação de reta, indicando que o ensaio não se enquadrou no modelo de Langmuir.

Outro método avaliado para classificar a isoterma de cada parâmetro e verificar a eficiência de adsorção do xisto, foi calculado o Fator de Separação,

conforme indicado na Tabela 7. Mezzari (2002) afirma que o fator de separação é indicado para verificar a forma da isoterma e consequente eficiência de adsorção. Para o NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Zn, Cr em leito fixo, Cr e Ni em leito fluidizado, foi observado um fator de separação superior a 1, indicando que a adsorção não é favorável. No caso dos fatores de adsorção obtidos para o fosfato e cromo, nos ensaios de leito fluidizado, foram inferiores a 1, indicando uma adsorção favorável. Quanto aos parâmetros chumbo em leitos fixo e fluidizado, e cobre em leito fluidizado, a isoterma é considerada linear. Alguns valores deram abaixo de 0, por não se adequarem nos processos adsorptivos, pelo modelo de Langmuir.

Tabela 6 - Constantes de adsorção obtidas nos ensaios do xisto retornado em função dos metais.

Parâmetros	Parâmetros de Adsorção					
	Langmuir			Freundlich		
	$q_m(\text{mg.g}^{-1})$	b	R^2	$K(\text{mg.g}^{-1})$	n	R^2
Zinco						
Leito Fluidizado	0,000	-0,902	0,081	-	-	-
Leito Fixo	-	-	-	-	-	-
Níquel						
Leito Fluidizado	-0,005	-1,016	0,779	-	-	-
Leito Fixo	0,000	-0,272	0,017	-	-	-
Cromo						
Leito Fluidizado	-555,556	0,286	0,129	-	-	-
Leito Fixo	-0,008	-1,252	0,197	-	-	-
Ferro						
Leito Fluidizado	-	-	-	0,841	-0,845	0,773
Leito Fixo	-	-	-	-	-	-

Tabela 7 - Fatores de Separação Obtidos pelos cálculos das isothermas de adsorção pelo modelo de Langmuir.

Parâmetro		Fator de Separação (R_L)
Nitrito (NO_2^-)	Leito Fluidizado	-72,552
	Leito Fixo	-1,220
Fosfato (PO_4^{3-})	Leito Fluidizado	0,500
	Leito Fixo	1,399
Amônia (NH_4^+)	Leito Fluidizado	1,001
	Leito Fixo	1,635
Nitrato (NO_3^-)	Leito Fluidizado	34,643
	Leito Fixo	1,286
Sulfato (SO_4^{2-})	Leito Fluidizado	*
	Leito Fixo	*
Zinco (Zn)	Leito Fluidizado	2,047
	Leito Fixo	1,129
Níquel (Ni)	Leito Fluidizado	2,375
	Leito Fixo	-1,811
Cromo (Cr)	Leito Fluidizado	0,903
	Leito Fixo	1,892
Ferro (Fe)	Leito Fluidizado	-0,424
	Leito Fixo	*
DQO	Leito Fluidizado	-6,326
	Leito Fixo	-3,370

4.3.2. Adsorção de nitrito

Nos ensaios de adsorção de nitrito, houve uma grande variação de comportamento nos ensaios de leito fixo e fluidizado, conforme observado na Figura 5, sendo que no último, a variação da dose de adsorvente não interferiu na eficiência de adsorção. No ensaio realizado com leito fixo, ao contrário, ocorreu um aumento considerável na concentração do componente inorgânico, caracterizando uma provável lixiviação do nitrito presente no xisto, na qual a concentração lixiviada foi inversamente proporcional à dose de adsorvente.

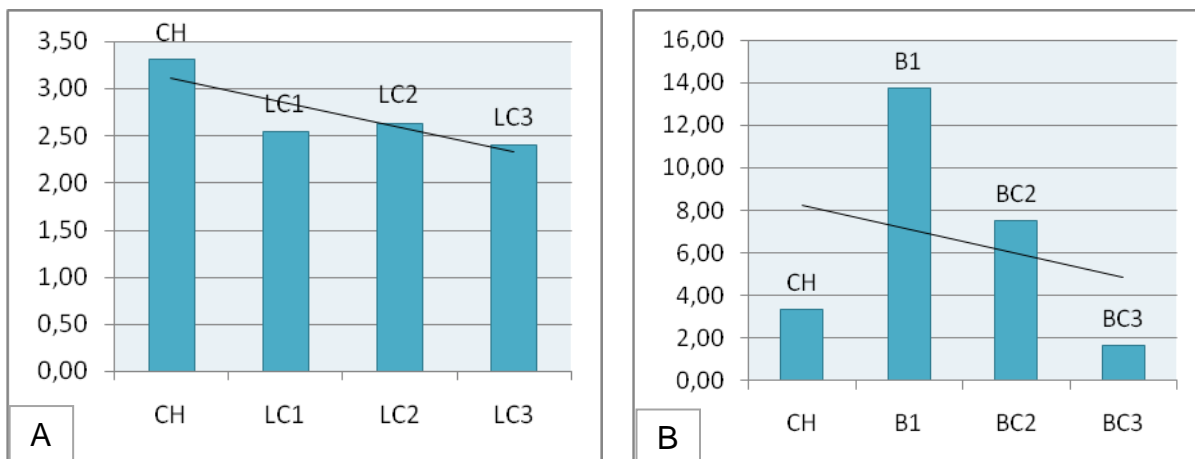


Figura 5 – Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de nitrito nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).

CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual 30mg L^{-1} ; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} ; B1 - ensaio em leito fixo com dose de xisto igual a 30mg L^{-1} ; BC2 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; BC3 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} .

Apesar da adsorção ocorrida no ensaio em leito fluidizado (Figura 6) e fixo (Figura 7) o processo não foi favorável de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, conforme observado pela forma das retas das isotermas. No ensaio de adsorção em leito fixo, o resultado obtido em relação às formas do gráfico não condiz com o fenômeno observado, uma vez que não ocorreu adsorção.

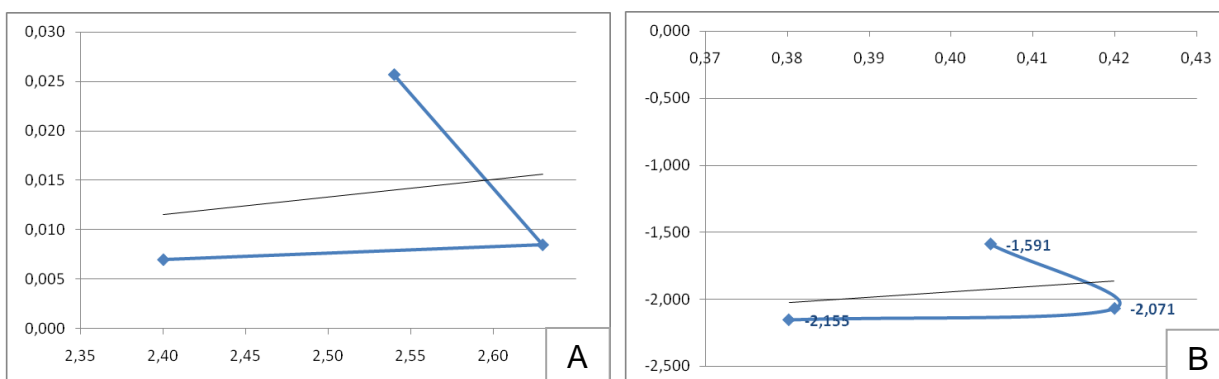


Figura 6 - Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para adsorção de nitrito em leito fluidizado.

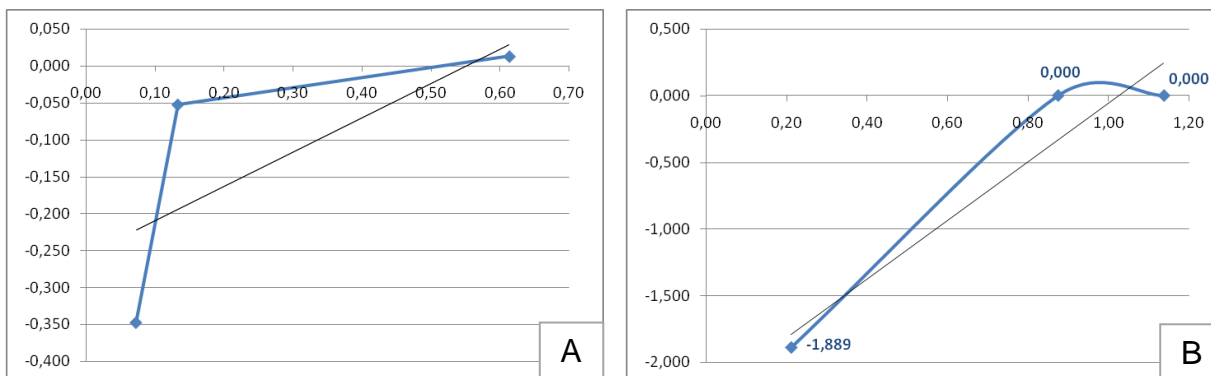


Figura 7 - Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para adsorção de nitrito em leito fixo.

A diferença observada nos resultados dos ensaios em leitos fixo e fluidizado pode ser justificada pela maior interação do adsorbato com o xisto retornado no leito fluidizado.

4.3.3. Adsorção de nitrato

Foi observado um aumento de concentração do nitrato nos ensaios de leitos fixo e fluidizado, nos quais a lixiviação obteve uma variação de modo inversamente proporcional à dose de adsorbente utilizado (Figura 8).

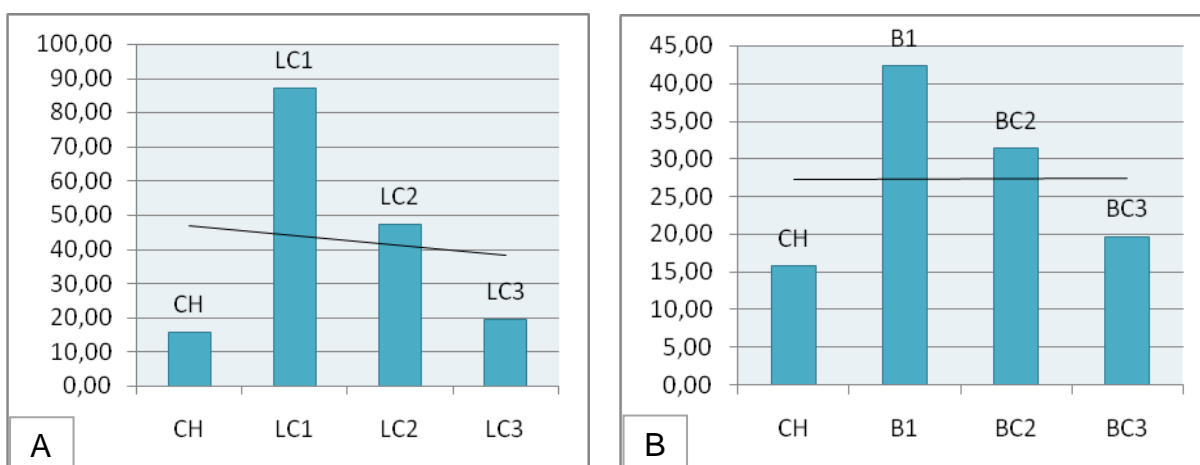


Figura 8 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de nitrato nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).

CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual 30mg L^{-1} ; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} ; B1 - ensaio em leito fixo com dose de xisto igual a 30mg L^{-1} ; BC2 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; BC3 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} .

As isotermas não se adequaram aos modelos de Langmuir (Figura 9 e Figura 10), pois não foi observado o fenômeno de adsorção. O mesmo ocorreu no modelo de Freundlich, o que impossibilitou a construção da reta.

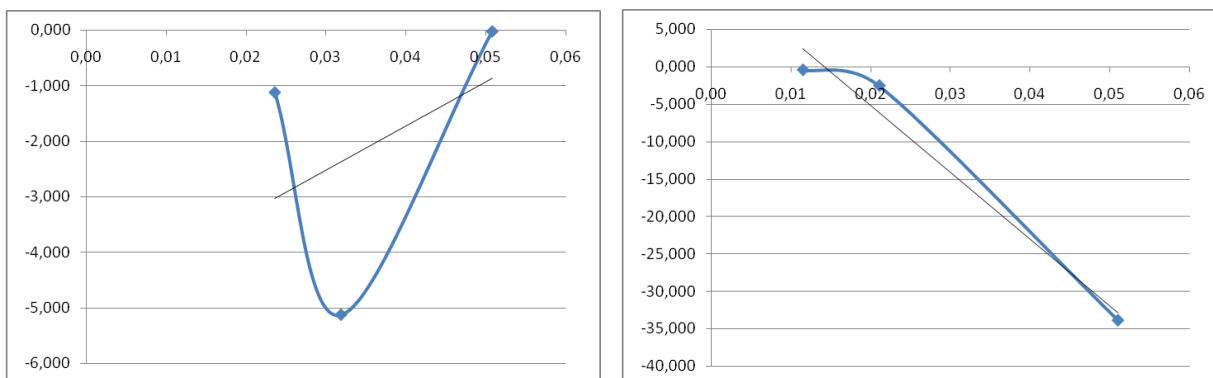


Figura 9 - Isotermas de Langmuir para adsorção de nitrato em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

4.3.4. Adsorção de fosfato

O xisto retornado demonstrou bons resultados na adsorção do fosfato presente no chorume, nos ensaios de leito fixo e fluidizado (Figura 10).

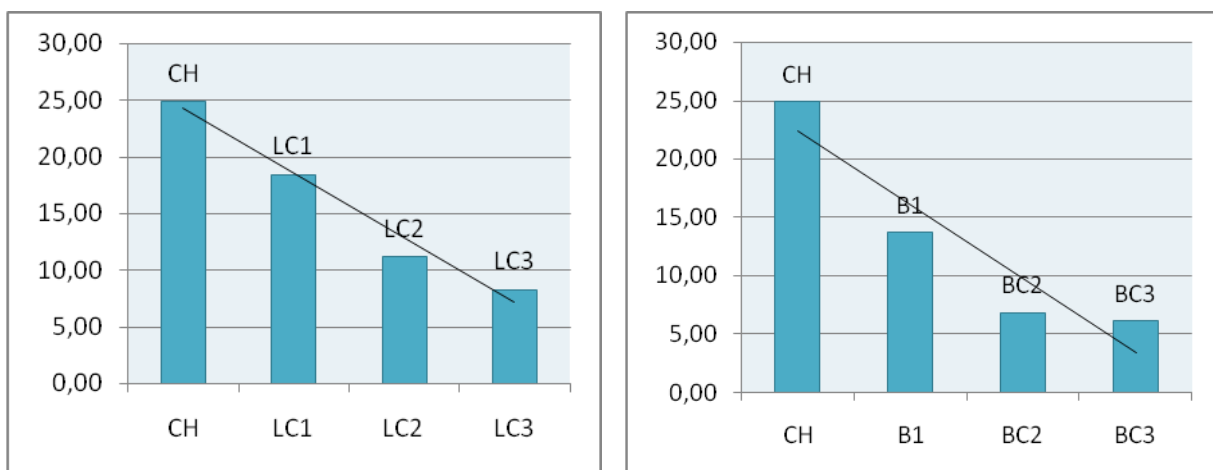


Figura 10 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de fosfato nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).

CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual 30mg L^{-1} ; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} ; B1 - ensaio em leito fixo com dose de xisto igual a 30mg L^{-1} ; BC2 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; BC3 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} .

Apesar do resultado demonstrado na Figura 11, a forma da reta obtida no modelo de Langmuir, assim como o fator de separação indicado na Tabela 7, nos ensaios de leitos fixo e fluidizado, indicam que o processo não foi favorável, nos ensaios em leitos fixo e fluidizado.

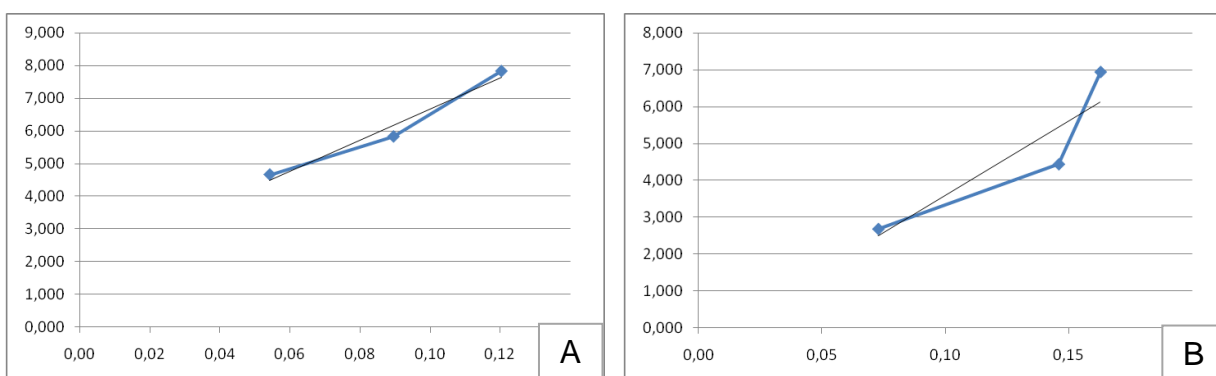


Figura 11 - Isotermas de Langmuir para adsorção de fosfato em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

A análise do fosfato obteve bons resultados nos ensaios realizados, para as isothermas de Freundlich (Figura 12), com coeficiente n igual a 1,590, no ensaio em leito fluidizado. No ensaio em leito fixo, o coeficiente n foi igual a 0,979, próximo à condição favorável ($n=1$). A capacidade máxima de adsorção do leito fluidizado foi superior ao leito fixo.

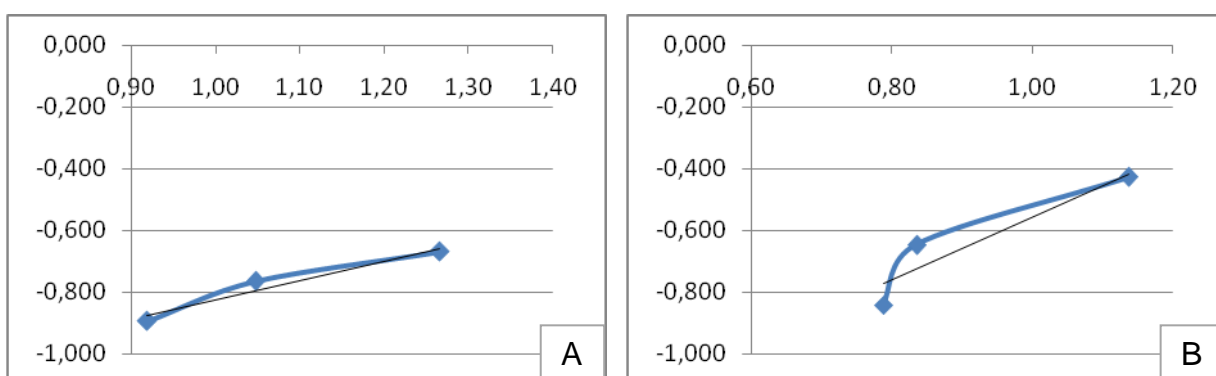


Figura 12 - Isotermas de Freundlich para adsorção de fosfato em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

4.3.5. Adsorção de *N*-amoniaco

De acordo com a Figura 13, verificou-se que ocorreu adsorção do composto nos ensaios em leitos fluidizado e fixo. Não houve variação significativa na adsorção de N-amoniaco presente no chorume com o aumento da dose de adsorvente no ensaio em leito fluidizado. No ensaio em leito fixo, a eficiência de adsorção foi maior com uma dose menor de adsorvente, podendo indicar que a compactação proveniente do aumento da altura da coluna influenciou no processo de adsorção, reduzindo sua eficiência.

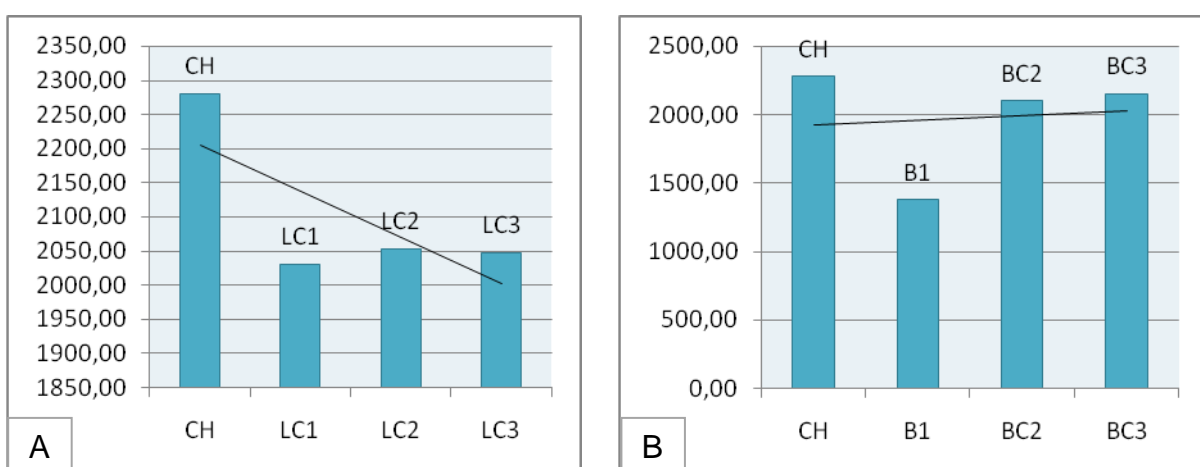


Figura 13 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L⁻¹) de amônia nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).

CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual 30mg L⁻¹; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L⁻¹; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L⁻¹; B1 - ensaio em leito fixo com dose de xisto igual a 30mg L⁻¹; BC2 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 80mg L⁻¹; BC3 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 130mg L⁻¹

Conforme demonstrado nas isotermas de Langmuir (Figura 14) para os ensaios em leitos fixo e fluidizado, bem como indicado no fator de separação R_L , o processo de adsorção não foi favorável.

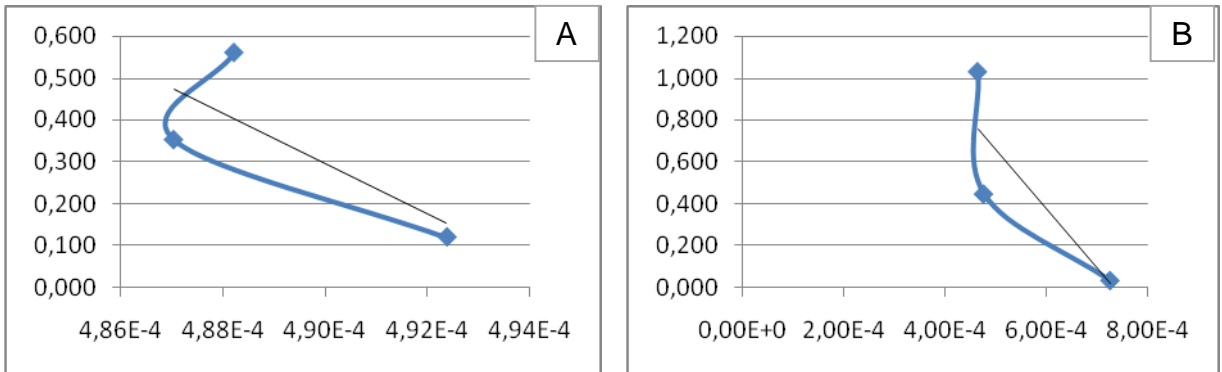


Figura 14 - Isotermas de Langmuir para adsorção de N-amoniacoal em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

O mesmo fenômeno foi observado no modelo de Freundlich, com coeficientes n mostrando processos desfavoráveis (Figura 15).

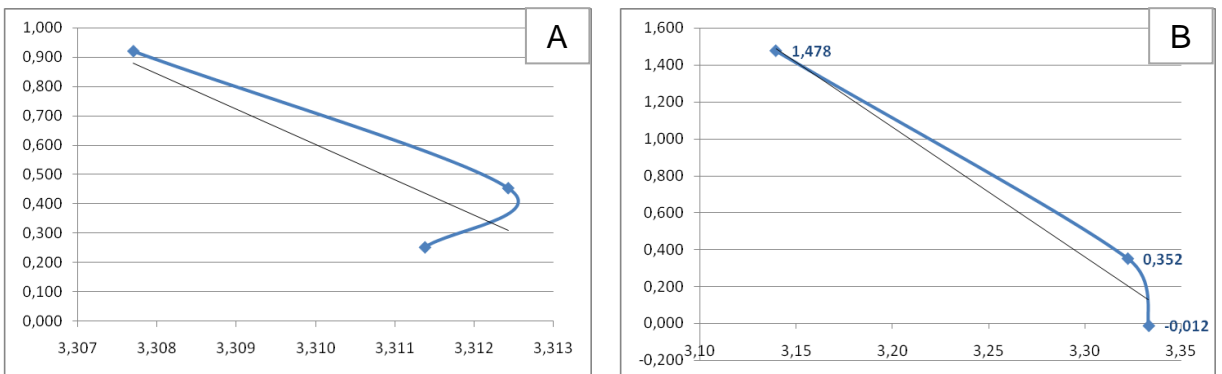


Figura 15 - Isotermas de Freundlich para adsorção de N-amoniacoal em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

4.3.7. Adsorção de metais

Na avaliação da eficiência de adsorção dos metais presentes no chorume pelo xisto, foi utilizado o modelo de Langmuir. O modelo de Freundlich não foi aplicável nas análises realizadas, exceto para o ferro.

Nos ensaios de adsorção envolvendo os parâmetros Cu, Zn, Ni, Cr e Pb, pode-se observar que a quantidade de metal lixiviado foi superior à concentração detectada. No ensaio de lixiviação realizado por Stachiw para a amostra de xisto retornado foi também superior à concentração observada na caracterização química do chorume estabilizado, o que pode ser justificado pela existência de componentes

no chorume que, após terem passado pela coluna de xisto retornado, sofreram interações químicas, que permitiram a disponibilidade dos metais complexados. Segundo Moraes (2005), a matéria orgânica dissolvida pode interferir na composição do chorume, como no caso da disponibilidade dos metais, que podem estar na forma complexada. Portanto, esse aumento indica que pode ter ocorrido uma disponibilização dos metais presentes na matéria orgânica do xisto, após a passagem do chorume pela coluna.

Pimentel *et al.* (2010), ao avaliar o uso do xisto retornado na remoção de metais pesados em colunas de adsorção com granulometria inferior a utilizada nesse trabalho (200 mesh), obteve bons resultados, com eficiências de adsorção de aproximadamente 60% para o cromo, cobalto, níquel e zinco; 70% para a remoção do ferro; e cerca de 90% de remoção de chumbo. A eficiência de adsorção foi otimizada com o aumento da temperatura no processo.

Foi observado um aumento da concentração de zinco após o contato com o adsorvente, indicando lixiviação nos leitos fluidizado e fixo, como pode ser verificado na Figura 16.

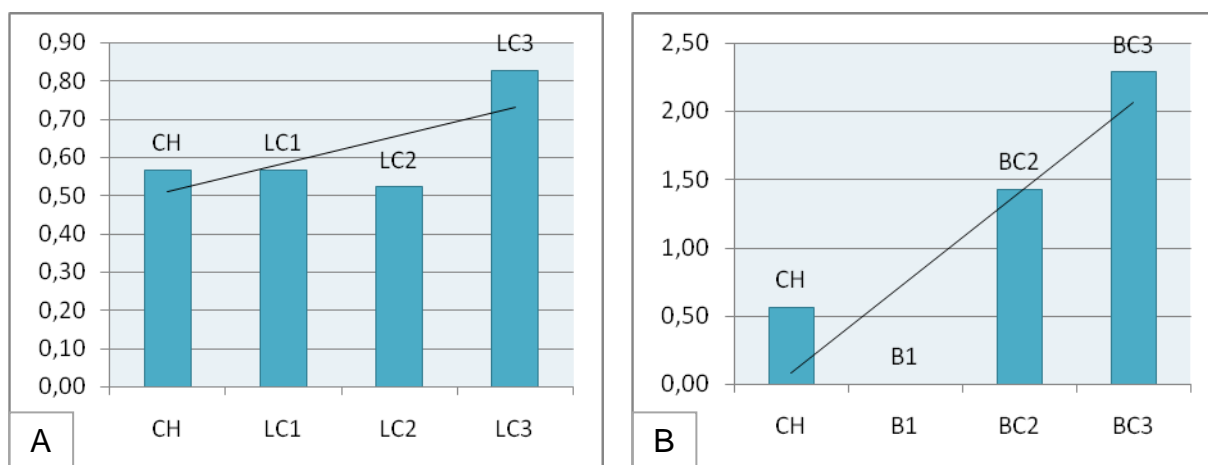


Figura 16 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de zinco nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).

CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 30mg L^{-1} ; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} ; B1 - ensaio em leito fixo com dose de xisto igual a 30mg L^{-1} ; BC2 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; BC3 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} .

Conforme o modelo de Langmuir, o comportamento da adsorção do zinco foi não favorável, como se verifica na Figura 17, para os ensaios em leitos fluidizado e fixo.

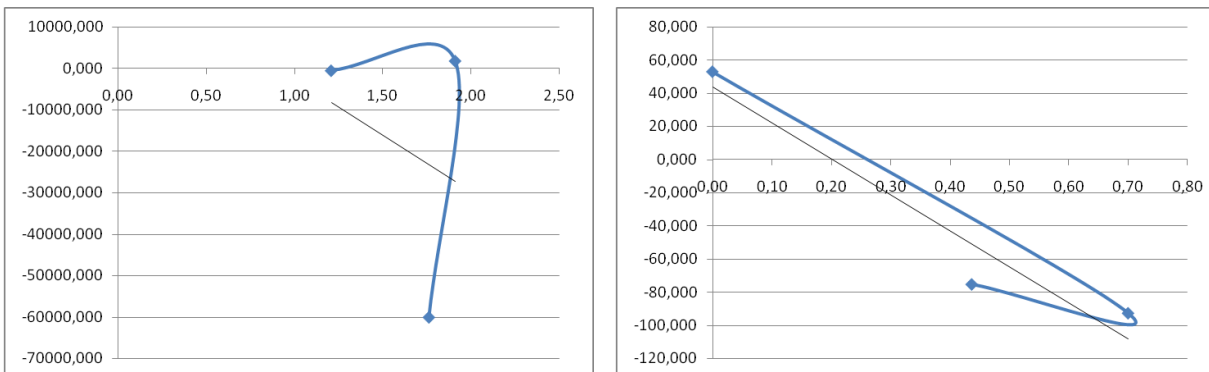


Figura 17 - Isotermas de Langmuir para adsorção de zinco em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

Na Figura 18, pode-se observar uma lixiviação do níquel ao entrar em contato com o xisto retornado, comportamento verificado tanto em leito fluidizado como fixo.

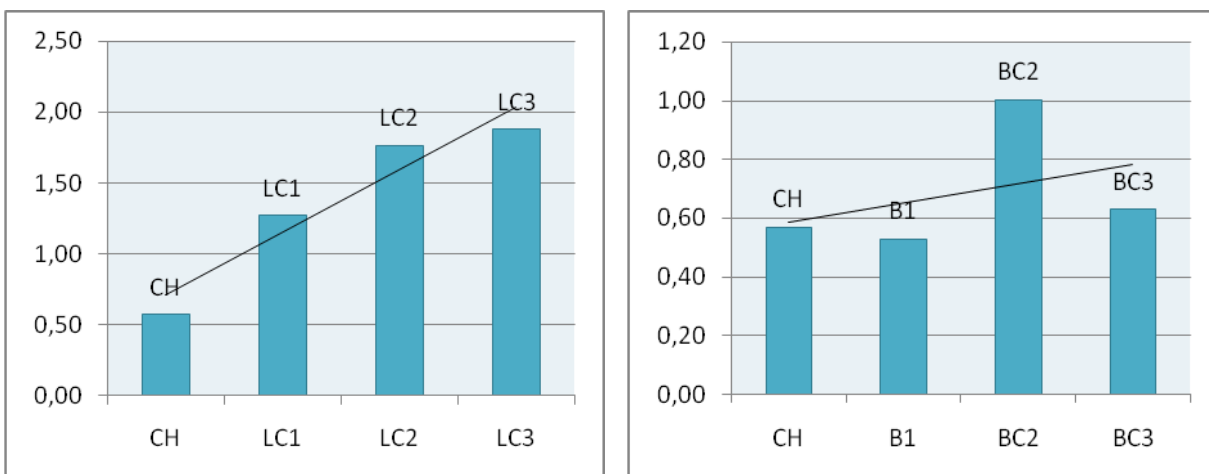


Figura 18 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de níquel nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).

CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual 30mg L^{-1} ; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} ; B1 - ensaio em leito fixo com dose de xisto igual a 30mg L^{-1} ; BC2 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; BC3 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} .

Conforme já verificado no fator de separação, a adsorção do níquel é desfavorável, conforme demonstra nas isotermas de Langmuir (Figura 19), nas condições realizadas nesse trabalho.

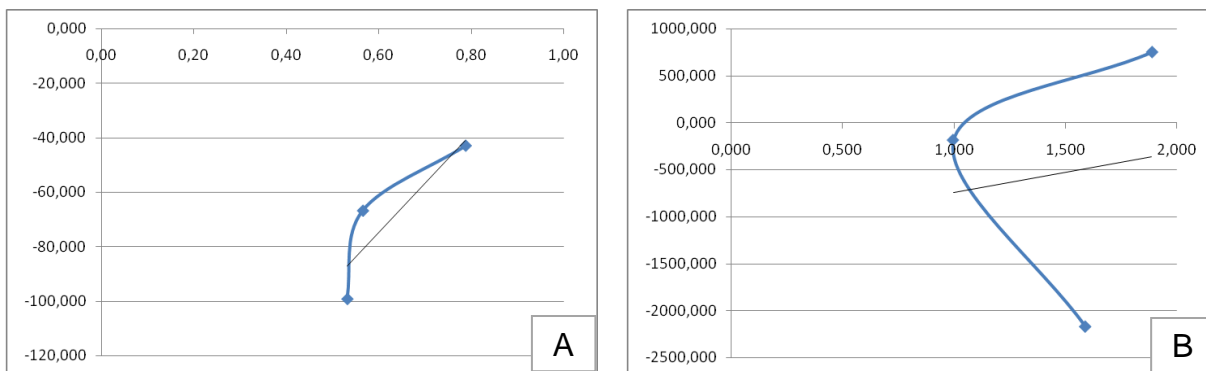


Figura 19 - Isotermas de Langmuir para adsorção de níquel em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

A lixiviação também ocorreu nos ensaios de adsorção de cromo, como é demonstrado na Figura 20.

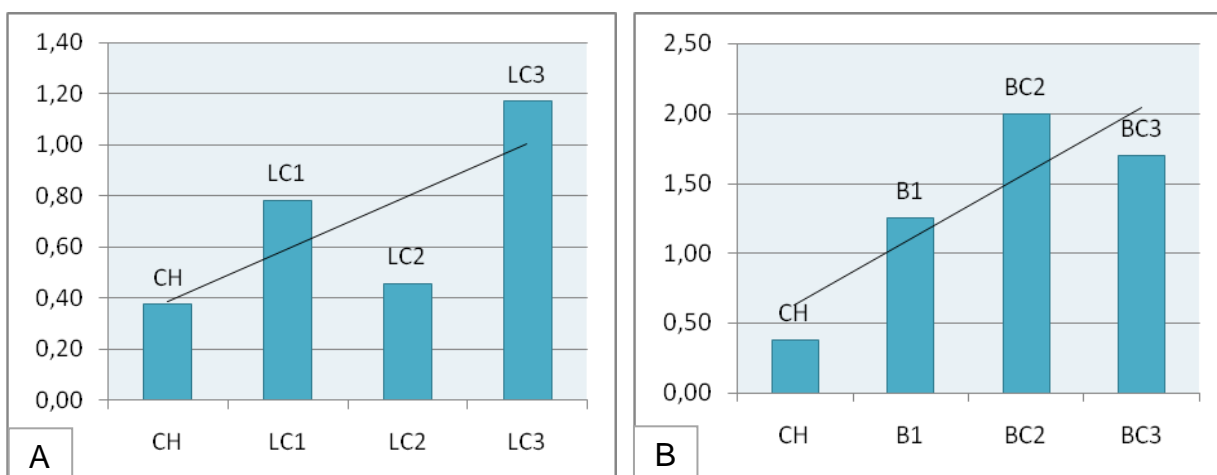


Figura 20 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de cromo nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).

CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual 30mg L^{-1} ; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} ; B1 - ensaio em leito fixo com dose de xisto igual a 30mg L^{-1} ; BC2 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; BC3 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} .

O modelo de Langmuir demonstrou que o processo de adsorção do cromo, nas condições apresentadas, não foi favorável, como mostra a Figura 21, para os ensaios de leito fluidizado e fixo.

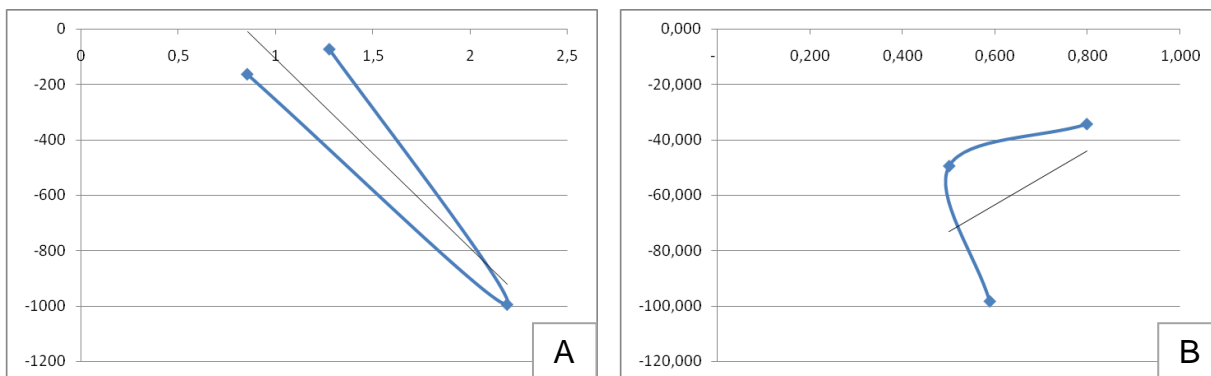


Figura 21 - Isotermas de Langmuir para adsorção de cromo em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

Para o ferro, houve um aumento da eficiência de adsorção proporcional ao aumento da dose de adsorvente no ensaio em leito fluidizado, como mostra a Figura 22. Não foi possível obter resultados válidos para o ensaio em leito fixo.

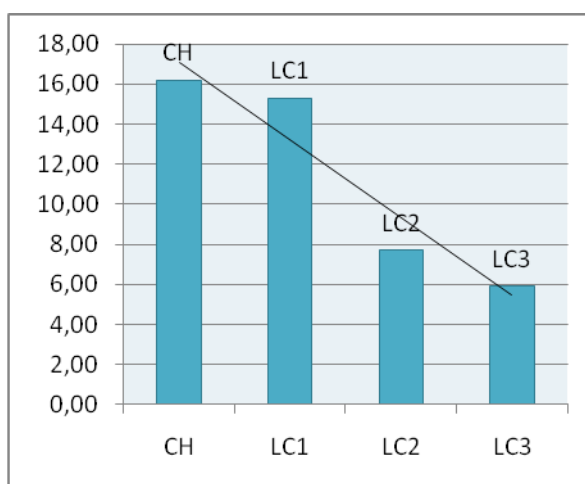


Figura 22 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L⁻¹) de ferro no ensaio em leito fluidizado. CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual 30mg L⁻¹; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L⁻¹; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L⁻¹.

Apesar de ter ocorrido adsorção do ferro presente no chorume, os modelos de Langmuir e Freundlich mostraram que o processo não é favorável, como verificado na Figura 23, para ensaio em leito fluidizado.

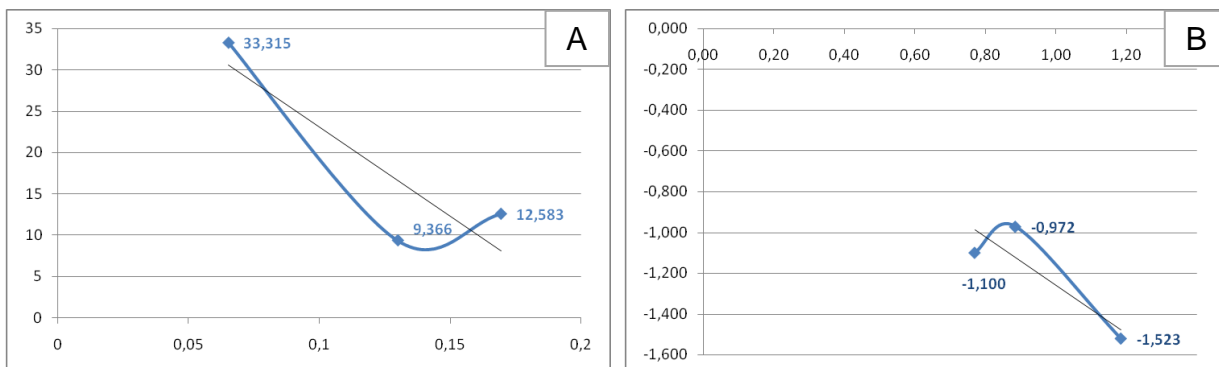


Figura 23 - Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para adsorção de ferro em leito fluidizado.

4.3.8. Adsorção de DQO

Nos ensaios de adsorção de matéria orgânica, pode-se observar um aumento da eficiência proporcional à dose de adsorvente, conforme indica a Figura 24.

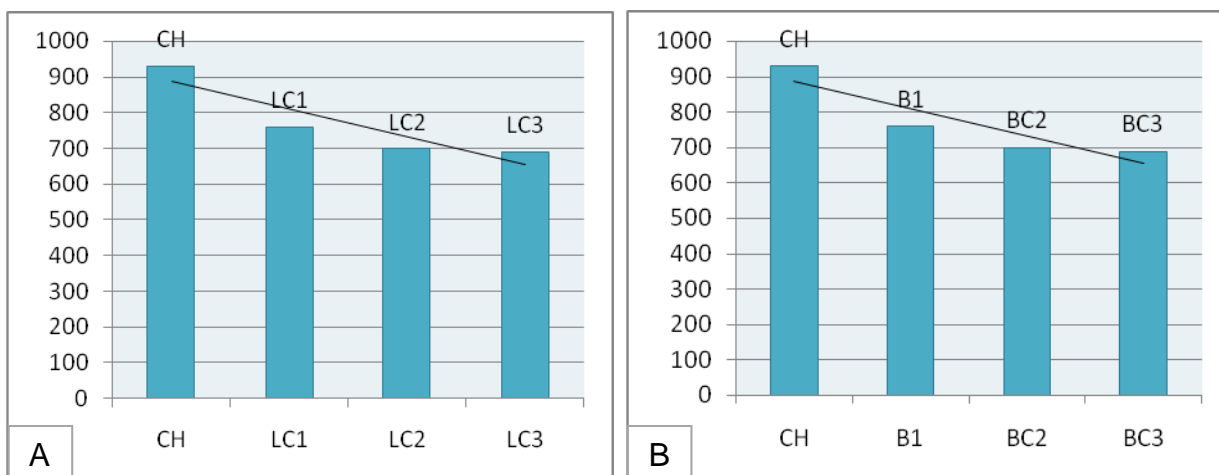


Figura 24 - Variação de concentração do lixiviado (mg.L^{-1}) de DQO nos ensaios em leitos fluidizado (A) e fixo (B).

CH - Chorume estabilizado; LC1 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual 30mg L^{-1} ; LC2 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; LC3 - ensaio em leito fluidizado com dose de xisto igual a 130mg L^{-1} ; B1 - ensaio em leito fixo com dose de xisto igual a 30mg L^{-1} ; BC2 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 80mg L^{-1} ; BC3 - ensaio em leito com dose de xisto igual a 130mg L^{-1}

Pelas isotermas de Langmuir, no entanto, o processo foi classificado como não favorável nos ensaios em leito fixo e fluidizado, conforme indicado na Figura 25.

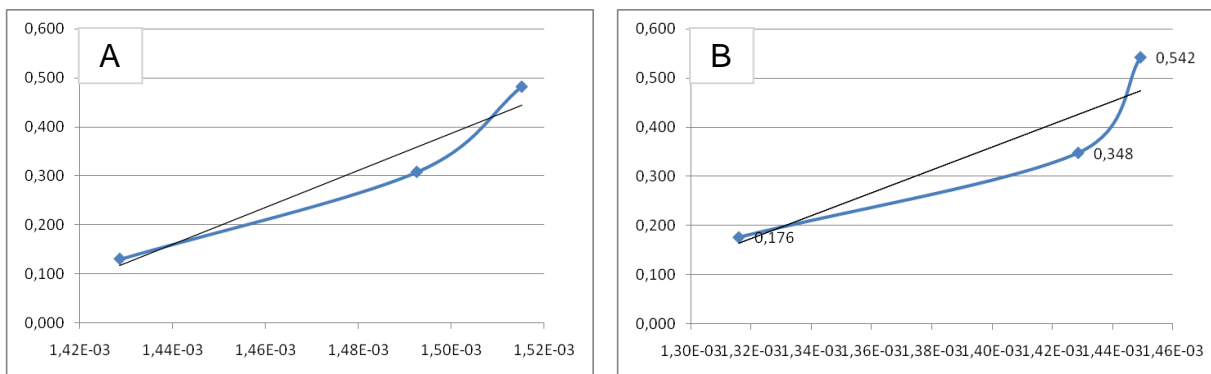


Figura 225 - Isotermas de Langmuir para adsorção de DQO em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

O processo de adsorção se enquadrou no modelo de Freundlich de acordo com as retas obtidas (Figura 26). Para o ensaio em leito fluidizado, o coeficiente n indica que o processo não foi favorável, apesar da eficiência de adsorção significativa. No caso do ensaio em leito fixo, o coeficiente n indicou um processo favorável, e a isoterma obtida ficou muito próxima a um processo de caráter linear.

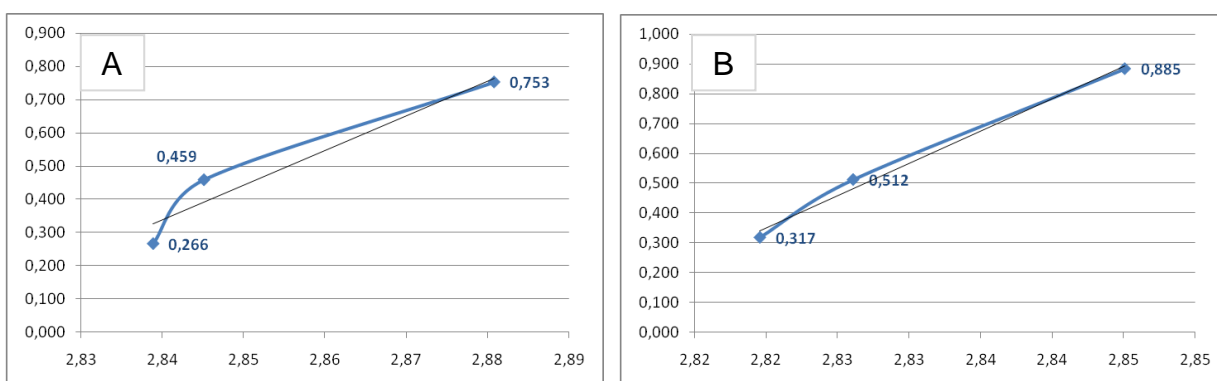


Figura 26 - Isotermas de Freundlich para adsorção de DQO em leito fluidizado (A) e leito fixo (B).

Apesar dos baixos coeficientes obtidos nas análises das isotermas de adsorção, pode-se verificar uma boa eficiência de remoção de alguns contaminantes do chorume para alguns parâmetros avaliados, conforme demonstra a Tabela 8 para os ensaios em leito fixo.

Tabela 8 - Eficiência de adsorção dos ensaios em leito fixo para os parâmetros avaliados.

Parâmetros	Eficiência (%)		
	30 g.L ⁻¹	80 g.L ⁻¹	130 g.L ⁻¹
Nitrito	23	21	27
Fosfato	26	55	67
Amônia	11	10	10
Nitrato	-	-	-
Zinco	-	8%	-
Níquel	-	-	-
Cromo	-	-	-
Ferro	6	53	64
Manganês	-	-	-
DQO	18	25	26

Na Tabela 9 constam os valores da eficiência de remoção dos parâmetros avaliados nos ensaios em leito fluidizado.

Tabela 9 - Eficiência de adsorção dos ensaios em leito fluidizado para os parâmetros avaliados.

Parâmetros	Eficiência (%)		
	30 g.L ⁻¹	80 g.L ⁻¹	130 g.L ⁻¹
Nitrito	Lixiviação	Lixiviação	51
Fosfato	45	72	75
Amônia	40	8	6
Nitrato	-	-	-
Sulfato	(S/Curva)	(S/Curva)	(S/Curva)
Cobre	N detectado	-	N detectado
Zinco	100	-	-
Níquel	7	-	-
Cromo	-	-	-
Ferro	100	N detectado	N detectado
DQO	25	28	29

5. CONCLUSÃO

O xisto retornado foi basicamente macroporoso, com predominância de poros com volume cerca de $0,0014 \text{ cm}^3$ e largura de 165 \AA , maiores do que o xisto bruto. Possui uma área superficial pequena, de $0,51$ a $3,36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, quando comparado ao carvão ativado, que possui em média $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Este fato pode ter influenciado no comportamento como adsorvente do xisto retornado.

De acordo com o encontrado na literatura, os parâmetros nitrito, fosfato, amônia, cobre, zinco, níquel, manganês e DQO analisados no chorume estavam dentro do esperado.

Não foi obtida adsorção de metais no xisto, e conseqüentemente, não houve construção de isotermas para os mesmos. Houve um resultado favorável para o processo de adsorção em leito fluidizado para os parâmetros fosfato e DQO, considerando a isoterma de Freundlich, observado pelo valor superior a 1 para o coeficiente n . Para os outros parâmetros, o coeficiente n foi inferior a 1, o que indicou que o processo não foi favorável a adsorção.

No fator de separação, outro método para avaliar a isoterma e a eficiência da adsorção do xisto, foi obtido um fator de separação superior a 1, indicando que a adsorção não foi favorável para NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Zn, Cr em leito fixo e, para o Cr e Ni em leito fluidizado. Já para os parâmetros fosfato e cromo, foram obtidos valores inferiores a 1, o que indicou adsorção favorável.

A variação de fatores como temperatura, pH e granulometria do xisto retornado influenciaram significativamente na capacidade de adsorção dos metais, visto que os resultados obtidos são divergentes dos encontrados em outros estudos, com controle desses parâmetros. Outro fator importante a ser considerado é a mistura complexa do chorume, o qual deve estar ocorrendo competição entre os ânions e/ou cátions. Também podem estar ocorrendo competição entre os compostos orgânicos existentes no chorume com os íons aqui avaliados, pois a adsorção da DQO foi favorável.

Pode-se verificar que não houve aumento significativo da eficiência de adsorção na variação de dose do adsorvente, mas houve uma adsorção mesmo em

doses baixas. Nos parâmetros em que não houve adsorção, e uma curva desfavorável, indica que houve lixiviação de algum composto presente no xisto.

Houve uma variação em relação à eficiência de adsorção para os ensaios realizados em leitos fixo e fluidizado. Ocorreu maior interação dos componentes adsorventes com a agitação no leito fluidizado, permitindo um aumento da eficiência do processo.

De acordo com os estudos realizados nesse trabalho, o uso do xisto retornado, como camada adsorvente de contaminantes presentes no chorume, não foi suficiente para um tratamento eficiente. Porém, se alterar as suas condições de modo a melhorar a eficiência de adsorção do processo, conforme realizado em alguns estudos, pode-se adquirir a eficiência desejada. O xisto retornado também poderá ser aplicado junto a outras técnicas de tratamento, para que os níveis de contaminantes fiquem abaixo dos parâmetros estabelecidos pela legislação, uma vez que não foi verificada a adsorção de metais do chorume. Em termos de fósforo e DQO foi observada certa remoção pela adsorção, podendo assim, ser uma alternativa para destinação desse resíduo de retortagem, mas havendo a necessidade de novos estudos, principalmente com efluentes menos complexos.

6. REFERÊNCIAS

ALBERTIN, Ricardo M.; MORAES, Eliene; NETO, Generoso A. N.; ANGELIS, Bruno L. D. A.; CORVELONI, Élide; SILVA, Frederico F. Diagnóstico da gestão dos resíduos sólidos urbanos do município de Flórida, Paraná. **Revista Agro@ambiente On-line**, Boa Vista, v. 4, n. 2, p. 118-125, jul-dez, 2010.

Al-Qodah, Z. **Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash**. *Water Resources*, v. 34, n. 17, pp. 4295-4303, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. ABRELPE, São Paulo, ano 5, n. 5, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992.

BRAGA, Renata M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria do petróleo**. 2008. 95f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CALIXTO, Laura. **Premissas para aplicação do modelo de gestão econômica do meio ambiente em empresas de mineração**. IX Congresso Internacional de Custos - Florianópolis, SC, 2005.

EPA - US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. In Support of Summary Technical Resource Document. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C. April, 1992.

GAVRONSKI, Jorge D. Alternativa para a Deposição de Resíduos Urbanos no Estado do Rio Grande do Sul. **Conselho em revista**. Porto Alegre, ano 6, n. 39, p. 29, nov. 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Saneamento Básico**, Rio de Janeiro, 2000.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Environmental Science and Technology**. V. 32, (4), p. 297 - 336, 2002.

LAGO, Alexandre L.; ELIS, Vagner R.; GIACHETI, Heraldo L. Aplicação Integrada de Métodos Geofísicos em uma Área de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos em Bauru-SP. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, vol 24, n. 3, p. 357-374, 2006.

LEITE, Tânia M.C. **Entraves espaciais : Brownfields caracterizados por aterros de resíduos sólidos desativados no município de São Paulo/SP**. 2005. 146f. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2005.

MACHADO, Nádia Regina C. F.; BIGATÃO, Denise Maria M. M. Utilização de Zeólitas Sintetizadas a Partir de Xisto Retortado na Remoção de Arsênio em Águas Contaminadas. **Química Nova**, Maringá, PR, Vol. 30, No. 5, 1108-1114, 2007.

MEZZARI, Isabella Anna. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MORAIS, Josmaria L. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançado, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário**. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MOTTA, Eder, P. **Queda de Pressão em um Leito de Partículas de Xisto: Avaliação de Modelos para Distribuição Granulométrica e Diâmetros Médios Equivalentes, Estudo do Efeito da Altura do Leito e Avaliação de Modelos para Predição da Queda de Pressão**. 2009. 135 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

NETO, Ernesto L. T. **Destinação Final dos Resíduos Sólidos Urbanos no Estado do Rio de Janeiro e a Aplicação dos Instrumentos de Regulamentação e Controle Ambiental: Uma Abordagem Crítica**. 2006. 126f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2006.

PESSIN, Neide; SILVA, Arthur R.; CONTO, Suzana N.; PANAROTTO, Cláudia T.; BEAL, Lademir L. Concepção e Implantação de Células Piloto de Aterramento de Resíduos Sólidos. **Alternativas de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos para Pequenas Comunidades (coletânea de trabalhos técnicos)**, Caxias do Sul, ed 1, p 13-17, 2002.

PIMENTEL, P.M. et al. Caracterização e Uso do Xisto para Adsorção de Chumbo (II) em Solução. **Cerâmica**, Natal, v. ún, n. 62, p 194-199, 2006.

PIRES, João Antônio C. **Estudo de Barreira de Proteção com Solo Compactado em Célula Experimental no Aterro Sanitário de Rio das Ostras (RJ)**. 2007. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

POGGIANI, Fábio; ZAMBERLAN, Ernani; MONTEIRO JR, Egas; GAVA, Izabel C. Quantificação da Deposição de Folhedo em Talhões Experimentais de *Pinus Taeda*, *Eucalyptus Viminalis* e *Mimosa Scabrella* Plantados em uma Área Degradada pela Mineração do Xisto Betuminoso. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais – IPEF**, Piracicaba, SP, n.37, p.21-29, dez.1987.

RAFAEL, Luís Fernando A. **Resíduos Sólidos e Evolução Urbana em Santo André – SP**. 2006. 216f. Tese (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

REGUEIRO, Edite C.G. **Avaliação da Influência de Diferentes Configurações das Camadas dos Aterros na Formação de Lixiviados**. 2006. 83f. Monografia (Graduação em Engenharia do Ambiente) – Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2006.

SANTIAGO, Rodrigo César. **Rejeito de Xisto como Adsorvente para Remoção de Fenol em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SANTOS, Jeniffer V. **Caracterização Química e Espectroscópica de Solos de Área Recuperada após Mineração de Xisto**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SILVA, Roberta, P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 101f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SOUTO, Gabriel D.B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2008. 371 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

STACHIW, Rosalvo. **Modelagem e Simulação do Processo de Adsorção de Compostos Orgânicos em Xisto, Catalisador Exaurido de Fcc e Carvão Ativado em Pó.** Dissertação (Doutorado em Ciências). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

TARTARI, Leori Carlos. **Avaliação do Processo de Tratamento do Chorume do Aterro Sanitário de Novo Hamburgo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia – Energia, Ambiente e Materiais). Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2003.