

III-126 - ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DA VERMICULITA EXPANDIDA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERROS SANITÁRIOS

Patrícia Arns Steiner⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR). Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Doutoranda em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Gustavo Takashi Tanaka

Tecnólogo em Química Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Agnes de Paula Scheer

Engenheiro Químico pela UFPR. Mestre em Tecnologia de Alimentos pela UFPR. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas.

Maria Cristina Borba Braga⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela UFPR. Mestre em Bioquímica pela UFPR. Doutora em Tecnologia Ambiental pelo Imperial College of Science, Technology and Medicine, da Universidade de Londres.

Endereço⁽¹⁾: Rua Coronel Francisco H. dos Santos, nº 270 – Bloco 5 - Piso superior – Setor de Tecnologia - Departamento de Hidráulia e Saneamento (DHS) - Centro Politécnico - Jardim das Américas. Caixa Postal: 19011 – CEP: 81.530-000. Curitiba – PR – Brasil - Tel: + 55 (41) 3361 – 3605 / FAX: + 55 (41) 3361 – 3134. Email: patyasteiner@yahoo.com.br

RESUMO

Os experimentos de adsorção foram realizados com o lixiviado bruto e com o efluente sintético (cloreto de amônio, simulando a concentração de 1.600 mg/L N-NH₃). Neste estudo foram avaliadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para três temperaturas analisadas (30°C, 23°C e 15°C). A análise dos dados experimentais utilizados para a obtenção das isotermas indica que a capacidade adsorvida aumenta com o aumento da temperatura. O modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais, tanto do efluente real quanto do sintético. O tempo de equilíbrio de adsorção do nitrogênio amoniacal em vermiculita expandida foi de 8 horas para o lixiviado e de 4 horas para o efluente sintético.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, isotermas, lixiviado, nitrogênio amoniacal, vermiculita expandida.

INTRODUÇÃO

Uma característica comum observada nos lixiviados de aterros sanitários é a elevada concentração de nitrogênio, encontrado principalmente na forma amoniacal. Os efluentes com esta característica, quando descartados em corpos aquáticos sem prévio tratamento, estão associados à eutrofização. Além disso, em sistemas de tratamento biológico, essa característica está associada ao desenvolvimento de odor e toxicidade às bactérias decompositoras (LANGE e AMARAL, 2009).

Para remover nitrogênio amoniacal de lixiviados, diversas tecnologias têm sido utilizadas, como por exemplo os processos biológicos (LOPES et al., 2009); a precipitação com estruvita (OZTURK, et al., 2003); a troca iônica (KARADAG, et al., 2007) e adsorção em vermiculita expandida (STEINER et al., 2012).

O objetivo deste trabalho é estudar as condições de equilíbrio do processo de adsorção para a remoção de nitrogênio amoniacal em vermiculita expandida.

MATERIAL E MÉTODOS

Determinação da cinética de adsorção por agitação em incubadora com agitação orbital

Foram realizados experimentos tanto com o lixiviado bruto quanto com efluente sintético (cloreto de amônio), que simula a concentração de N-NH₃ do lixiviado, de 1.600 mg/L N-NH₃, a 20°C, com rotação de 50 rpm. O

ensaio com efluente sintético teve a finalidade de determinar uma possível competição por sítios ativos da vermiculita expandida por outros componentes o processo de adsorção.

O procedimento experimental consistiu na transferência de um volume de 100mL do lixiviado e da solução de cloreto de amônio, para frascos Erlenmeyer contendo, 3,33 g do adsorvente (vermiculita expandida), aproximadamente. Os frascos foram vedados com três camadas de Parafilm® e, em seguida, colocados em incubadora com agitação orbital, marca Tecnal, modelo TE-421, a 25 °C sob agitação de 50 rpm.

Periodicamente (15 min, 30 min, 1 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h, 48 h), os frascos foram retirados do equipamento e alíquotas de 50 mL foram filtradas em papel filtro qualitativo. A massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente em cada tempo (qt) foi determinada por meio da Equação 1, sendo a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal pelo processo de adsorção foi calculado utilizando a Equação 2.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} V$$

Equação 1

Em que:

CI= concentração inicial de adsorvato (mg/L);

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

V = volume da batelada (L)

m = massa do material adsorvente (g)

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

Equação 2

Em que:

CiLx bruto: concentração do lixiviado bruto (mg/L)

CiLxadsorv: concentração do lixiviado após adsorção (mg/L)

DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

Os experimentos para a obtenção das isotermas de adsorção do nitrogênio amoniacal foram realizados em triplicata, a 15 °C, 23 °C e 30 °C. Alíquotas de 100 mL de lixiviado diluídas (1700 mg/L, 1200 mg/L, 760 mg/L, 340 mg/L e 130 mg/L) foram adicionados a frascos Erlenmeyer contendo 3,33 g de adsorvente previamente pesado e então submetidas à agitação constante a 50 rpm, no tempo de equilíbrio determinado pela cinética de adsorção. A quantidade adsorvida no equilíbrio (qe), em mg/g, foi determinada por balanço de massa conforme a Equação 1.

Os dados experimentais das isotermas foram modelados por meio de regressão não linear empregando-se os modelos de Langmuir e Freundlich (Equações 3 e 4, respectivamente).

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Equação 3

Em que:

qe: capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

q0: capacidade máxima de adsorção (mg/g)

Ce: concentração de adsorvato na solução no equilíbrio (mg/L)

KL: razão entre as constantes de adsorção e dessorção

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$

Equação 4

Em que:

kf: constante de Freundlich

1/n: fornece informações sobre a isoterma (indica se a adsorção é favorável ou desfavorável)

De posse dos dados de equilíbrio foi aplicado o parâmetro estatístico SS (Sum of Squares), calculado pela Equação 5. Este parâmetro fornece um forte argumento para tratar-se da adequação de cada modelo à descrição dos dados. Quanto menor o valor de SS, melhor é o ajuste.

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

Equação 5

RESULTADOS

Os experimentos de adsorção foram realizados com o lixiviado bruto e com o efluente sintético, de acordo com metodologia apresentada anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Capacidade de adsorção e eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal com vermiculita expandida

TEMPO	Lixiviado Bruto**		Efluente Sintético***	
	q *	Efic. %	q *	Efic. %
15 minutos	3,89±0,4	8,17±0,9	3,13 ± 0,2	6,073 ± 0,3
30 minutos	10,70±0,2	15,67±1,2	7,39 ± 4,3	14,36 ± 8,3
1 hora	12,47±0,3	27,83±1,3	11,18 ± 1,1	21,74 ± 2,7
4 horas	14,60±0,2	32,79±0,6	14,15 ± 3,8	27,52 ± 7,5
8 horas	17,26±0,4	36,21±0,8	13,34 ± 0,4	25,91 ± 0,7
12 horas	16,63±0,3	36,80±3,0	12,56 ± 0,2	24,43 ± 0,5
24 horas	16,84±1,0	37,32±2,	12,99 ± 0,5	25,28 ± 1,0
48 horas	16,28±0,5	37,12±1,1	14,91 ± 1,0	28,75 ± 1,7
* q: capacidade de adsorção (mg _{adsorvato} / g _{adsorvente})				
**Conc. Inicial: 1589,89 mg N-NH ₃ /L				
***Conc. Inicial: 1600 mgN-NH ₃ /L				

A partir dos dados apresentados na Tabela 1 foi possível determinar que o tempo de equilíbrio de adsorção do nitrogênio amoniacal em relação à vermiculita expandida com o lixiviado foi de 8 horas, enquanto para o efluente sintético foi de 4 horas. Essa diferença pode ser explicada pela diferença entre as composições das duas soluções. Enquanto o lixiviado sintético é composto apenas por cloreto de amônio, o lixiviado é uma solução química complexa. Portanto, enquanto a solução sintética não apresenta condições de competição pelos sítios ativos da vermiculita; a composição do lixiviado permite a competição pelos sítios ativos do adsorvente.

DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O tempo de realização dos experimentos foi o tempo de equilíbrio determinado pelos experimentos de cinética. Para o lixiviado, este tempo foi de 8 horas, entretanto, para garantir que o equilíbrio tivesse sido alcançado, o tempo de duração do experimento foi expandido para 10 horas. Para o efluente sintético, como o tempo de equilíbrio foi de 4 horas, para garantir que o equilíbrio tivesse sido alcançado, o tempo de duração do experimento foi expandido de 6 horas. Nas Tabelas 2 e 3 e nas Figuras 1 e 2 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 2: Capacidade adsorptiva do efluente bruto a 30 °C, 23 °C e 15 °C

TEMPERATURA (°C)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	qeq(mgN-NH ₃ /gvermiculita)
30	1700	16,00 ± 0,50
	1200	13,89 ± 0,74
	760	7,04 ± 0,25
	340	1,39 ± 0,66
	130	0,63 ± 0,01
23	1700	15,36 ± 0,18
	1200	12,09 ± 0,16
	760	6,18 ± 0,69
	340	1,75 ± 0,85
	130	0,45 ± 0,01
15	1700	13,24 ± 1,67
	1200	10,04 ± 0,85
	760	3,52 ± 0,35
	340	1,57 ± 0,16
	130	0,11 ± 0,01

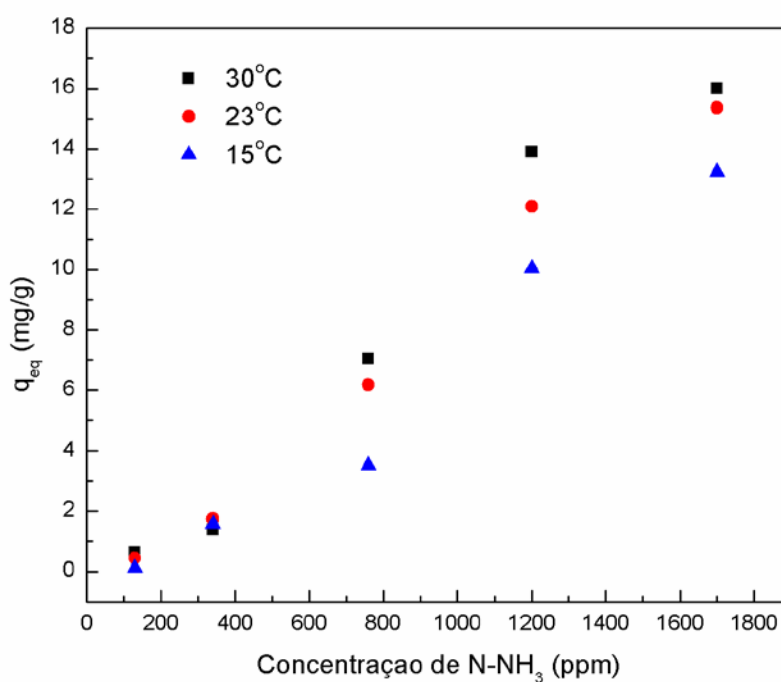


Figura 1: Isoterma a 30 °C, 23 °C e 15 °C para efluente real

A análise dos dados experimentais (Figuras 1 e 2 e Tabelas 2 e 3) utilizados para a obtenção das isotermas indica que a capacidade adsorvida aumenta com o aumento da temperatura.

Tabela 3: Capacidade adsortiva do efluente sintético a 30 °C, 23 °C e 15 °C

TEMPERATURA (°C)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	qeq(mgN-NH ₃ /gvermiculita)
30	1700	11,94±0,7206
	1400	12,30± 0,277
	1100	11,82± 0,395
	800	7,74± 0,423
	500	5,08± 0,896
	200	2,33± 0,051
23	1700	11,11± 0,1265
	1400	12,01± 1,394
	1100	10,34 ± 0,424
	800	7,09± 0,472
	500	4,31± 1,168
	200	1,77± 0,186
15	1700	12,34± 0,986
	1400	11,15± 0,273
	1100	10,71± 1,088
	800	7,54± 0,518
	500	4,27± 0,573
	200	2,26± 0,102

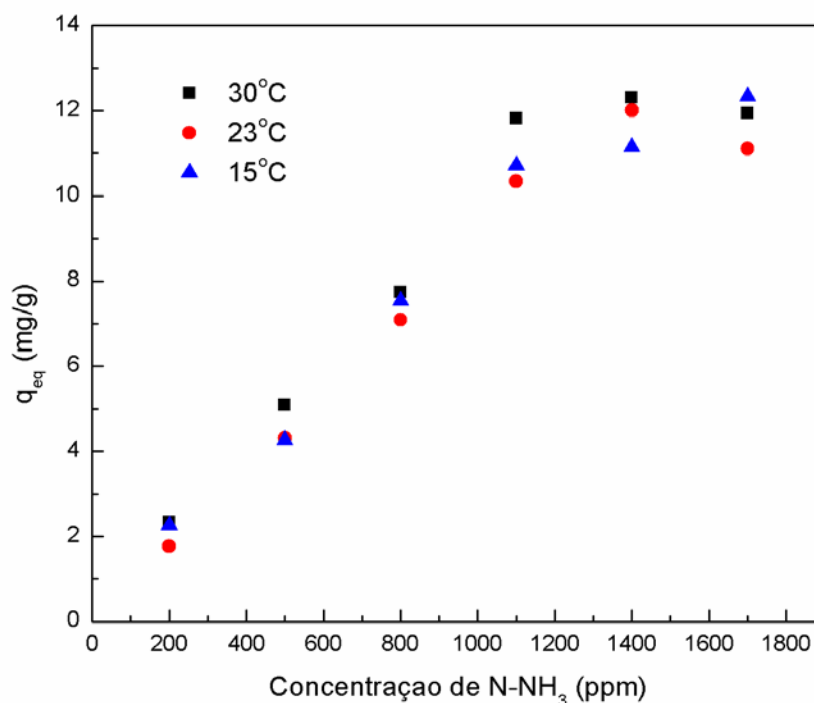


Figura 2: Isoterma a 30 °C, 23 °C e 15 °C para efluente sintético

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

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de isotermas

EFLUENTE	ISOTERMA	PARÂMETRO	TEMPERATURA		
			15°C	23°C	30°C
REAL	Langmuir	R ²	0,94	0,97	0,95
	Freundlich	R ²	0,97	0,98	0,96
SINTÉTICO	Langmuir	R ²	0,97	0,94	0,94
	Freundlich	R ²	0,96	0,93	0,92

Da Tabela 4 é possível observar que para as três temperaturas, os valores para o coeficiente de correlação entre as duas isotermas são semelhantes para ambos os efluentes (real e sintético). Assim foi necessário aplicar o método estatístico SS (Sum of Squares), para identificar qual das duas isotermas estaria mais adequada aos dados experimentais.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da aplicação da ferramenta estatística.

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

EFLUENTE	MODELO	TEMPERATURA		
		15°C	23°C	30°C
REAL	Langmuir	0,56	0,41	0,60
	Freundlich	2,96	3,79	4,01
SINTÉTICO	Langmuir	0,30	0,43	0,46
	Freundlich	4,15	3,95	4,30

Conforme resultados apresentados na Tabela 5, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais, tanto do efluente real quanto do sintético. Isso significa dizer que a adsorção é restrita à monocamada em que a adsorção está localizada, isto é, apenas um número fixo de sítios acessíveis estão disponíveis na superfície adsorvente, sendo que todos os sítios possuem a mesma energia. Desta forma, cada sítio pode reter uma única molécula do adsorvato. Além disso, assume-se que a adsorção é reversível (SEADER e HENLEY, 2006).

CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos, é possível afirmar que o tempo de equilíbrio da adsorção em vermiculita expandida para o lixiviado foi de 8 horas, enquanto para a solução de cloreto de amônio foi de 4 horas, ou seja, após este tempo não há nenhum aumento de capacidade adsorptiva nem de eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal, sendo a eficiência máxima de, aproximadamente 37% para o primeiro e 28% para o segundo. O modelo da isoterma de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais para ambos os efluentes. Dessa forma, a adsorção ocorre em monocamada e é reversível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KARADAG, D., TOK, S., AKGUL, E., TURAN, M., OZTURK, M., DEMIR, A., Ammoniumremovalfromsanitarylandfillleachateusing natural Gördesclinoptilolite. *JournalofHazardousMaterials* 153 (2008) 60 – 66.
- LANGE, L. C. e AMARAL, M. C. S. Geração e características do lixiviado. Luciana Paulo Gomes (coordenadora). Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 360p.:il p. 26 - 59, Projeto PROSAB.
- LOPES, D. D., SILVA, S. M. C. P da, FERNANDES, F., AMORIM, A. K. B., HOSSAKA, A. L., MARINGONDA, A. FREITAS, B. O, BRITES, E. C. F. de, TRENNENPOHL, F. G., BATISTA, G. A. Tratamento biológico de lixiviado com remoção de nitrogênio: sistemas de lodos ativados. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 360p.:il p. 204 - 244, Projeto PROSAB.
- OZTURK, I., ALTINBAS, M., KOYUNCU, I., ARIKAN, O., YANGIN, C.G., Advancedphysico-chemical treatment experiences on young municipal landfillleachates, *Waste Manage.* 23 (2003) 441–446.
- SEADER, J. D., HENLEY, E. J. Separation process principles. 2ª ed., Hoboken, N. J.; J. Wiley, 2006.
- STEINER, P. A., TANAKA, G. T., AISSE, M. M., SCHEER, A. de P., BRAGA, M. C. B. Análise dos interferentes no processo de adsorção em vermiculita expandida para remoção de nitrogênio amoniacal. Anais do 9º Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, 2012.