



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**PRODUÇÃO DE ZEÓLITA A PARTIR DE CINZA VOLANTE DE CARVÃO
MINERAL PARA ADSORÇÃO DE METAIS EM CHORUME GERADO NO
LIXÃO/ATERRO CONTROLADO NA REGIÃO AMAZÔNICA.**

LIANNE MARIA MAGALHÃES DIAS

Proposta de Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

Belém-PA
Janeiro de 2022

**PRODUÇÃO DE ZEÓLITA A PARTIR DE CINZA VOLANTE DE CARVÃO
MINERAL PARA ADSORÇÃO DE METAIS EM CHORUME GERADO NO
LIXÃO/ATERRO CONTROLADO NA REGIÃO AMAZÔNICA.**

Lianne Maria Magalhães Dias

PROPOSTA DE TESE/TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Avaliada por:

Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.
(PRODERNA//UFPA – Orientador)

Prof. Emanuel Negrão Macedo, D. Eng.
(PRODERNA/FEQ/UFPA)

Prof. Alan Cavalcant da Cunha, D. Eng.
(UNIFAP – Membro)

Profa. Hebe Morganne Campos Ribeiro, D. Eng.
(UEPA – Membro)

Profa. Ana Áurea Barreto Maia, D. Eng.
(UFPA / Campus Abaetetuba– Membro)

Prof. Davi do Socorro Barros Brasil, D. Eng.
(PPGQ/UFPA – Membro)

Profa. Raimunda Figueiredo da Silva Maia, D. Eng.
(PRODERNA/FEQ/UFPA – Membro)

BELÉM, PA – BRASIL
JANEIRO/2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Biblioteca do ITEC/UFPA-Belém-PA

D541 Dias, Lianne Maria Magalhães, 1962-
 Produção de zeólita a partir de cinza volante de
 carvão mineral para adsorção de metais em
 chorume gerado no lixão/aterro controlado na
 Região Amazônica/ Lianne Maria Magalhães Dias.
 - 2022.

Orientador: José Antônio da Silva Souza

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do
Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Recursos Naturais
da Amazônia, Belém, 2022.

1.Aterro sanitário – Belém, Região
Metropolitana de (PA). 2.Cinza volante. 3.Zeólitos
- Síntese. 4.Adsorção. 5. Metais pesados. II.Título.

CDD 23. ed. – 6 2 1 . 3 8 4 5 6

Elaborado por Kelren Cecília dos Santos Lima da Mota – CRB-2/1461

Dedico este trabalho ao meu pai Manoel de Jesus Cordeiro Magalhães (*in memoriam*) que me ensinou que foco e determinação são as armas que precisamos para lutar por nossos sonhos, à minha mãe Joana Edite Souza de Magalhães (*in memoriam*) pelo amor e carinho e que em inúmeros momentos ficou privada da minha companhia, agora descansa no Reino de Deus.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai de eterna e infinita bondade.

Ao meu marido Luiz Carlos, meus filhos Leonardo e Luiz Carlos Jr. por me fazerem sentir tão amada, sempre me apoiando e incentivando.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Antônio da Silva Sousa pela paciência, confiança, orientação sempre construtiva e, especialmente pelo seu exemplo de profissionalismo e competência. Sempre compreensivo, disponível e atencioso para me orientar, tenho orgulho de ter sido sua orientada. Sou intensamente grata.

Ao Dr. Kelson Faial, do Instituto Evandro Chagas (IEC) por toda logística disponibilizada para a realização das análises químicas.

As minhas amigas Maria Vitória, Raimunda Maia e meu amigo Alacid pelo apoio, contribuições e amizade.

Ao meu amado mestre Prof. Dr. Waterloo Napoleão (*in memoriam*) por todo os seus ensinamentos durante minha vida acadêmica.

Aos Professores. Dr, Roberto de Freitas Neves, Dr. Emanuel Macedo Negrão e. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro (*in memoriam*) pelas contribuições que estão nesta tese.

Aos meus amigos da FEQ, Mateus Braga Furtado (*in memoriam*), Augusto, Samara, Rafaela, Laura, Adria, Jamily, Aluízio Lins, Dilson, Mario Carneiro, Marcos Martins, Wanessa, Mario Barreto pelo apoio e amizade e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho, minha eterna gratidão.

Ao Laboratório de Toxicologia, do Instituto Evandro Chagas (SAMAM/IEC/MS).

Ao Laboratório de difração de raios X (DRX), da Faculdade de Física, da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Ao Laboratório de difração de raios X (DRX), do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Ao Laboratório de Microanálise do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Ao Laboratório de Espectrometria Analítica do Instituto de Exatas e Naturais (ICEN/ UFPA).

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutora em Ciências (D. Sc.).

PRODUÇÃO DE ZEÓLITA A PARTIR DE CINZA VOLANTE DE CARVÃO MINERAL PARA ADSORÇÃO DE METAIS EM LIXIVIADO GERADO NO LIXÃO/ATERRO CONTROLADO NA REGIÃO AMAZÔNICA.

Lianne Maria Magalhães Dias

Janeiro/2022

Orientador: José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

A geração de resíduos sólidos tem se tornado um grande desafio para a preservação do meio ambiente devido ao estilo de vida adotado pela sociedade moderna que busca a praticidade e imediatismo, com isso novos produtos são lançados diariamente no mercado consumidor acarretando maior geração de resíduos. A decomposição desses resíduos de diversas origens gera um líquido escuro denominado de chorume, que apresenta altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. Este estudo teve como principal objetivo o aproveitamento de cinza volante, rejeito produzido em usina termoelétrica para geração de energia, como matéria prima na produção de síntese de zeólitas para ser aplicada como adsorvente de baixo custo para na remoção dos metais potencialmente tóxicos cobre, zinco, cádmio e cromo, que estão presentes no chorume do Aterro do Aurá. Foram determinadas as concentrações de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de solo e chorume gerado na área de deposição de resíduos sólidos na Região Metropolitana de Belém no estado do Pará, no período de um ano abrangendo os dois períodos sazonais característicos na região amazônica de mais e menos chuvoso. As concentrações dos metais potencialmente tóxicos nas amostras de solo e chorume coletadas no aterro do Aurá foram analisadas no Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas (IEC) utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP OES). As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por diferentes técnicas, tais como, espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. A eficiência do tratamento por adsorção utilizando material zeolítico como adsorvente de metais potencialmente tóxicos apresentou capacidade de remoção em torno 90 %, indicando elevado potencial para ser aplicado como adsorvente em aterro sanitário e diversas áreas.

Palavras chave: Aterro sanitário, cinza volante, zeólita, adsorção, metais tóxicos.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

**ZEOLITE PRODUCTION FROM FLY ASHES OF MINERAL COAL FOR
LEACHATE METAL ADSORPTION GENERATED BY DUMPING
GROUND/CONTROLLED-LANDFILL IN THE AMAZON REGION**

Lianne Maria Magalhães Dias

January/2022

Advisor: José Antônio da Silva Souza

Research Area: Use and Transformation of Natural

The formation of solid waste has become a great challenge for the environment preservation due to the lifestyle adopted by modern society, which seeks for practicality and immediacy, and by that, new products are released, and waste formation is increased. The decomposition of waste from various sources creates a dark liquid denominated “slurry”, which presents high concentration of organic and inorganic compounds. This study aimed to evaluate the concentrations of Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn on the ground and percolated liquid produced at the solid waste decomposition site in the metropolitan region of Belém/Pará/Brazil. Fly ashes of mineral coal were used to produce a low-cost zeolitic material, for removing copper, zinc, cadmium, and chrome, which are present at the percolated liquid of the Aurá landfill. The zeolites synthesized by alkaline fusion (ZSH and ZSJ), and without alkaline fusion (ZSD, ZSG, ZSK, ZSO), were characterized by different techniques, such as X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, and Scanning Electron Microscopy. The treatment adsorption efficiency of using adsorbent zeolitic material demonstrated viability to be used as an adsorbent agent for the adsorption of metals present at the leachate produced by landfills.

Keywords: Landfill, fly ash, zeolite, adsorption, metals

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1..... | 17 |
| INTRODUÇÃO | 17 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO | 17 |
| 1.2 OBJETIVO GERAL | 19 |
| 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 19 |
| 1.4 ETAPAS DE DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL | 20 |
| 1.5 SÍNTESE DO TRABALHO | 20 |
| CAPÍTULO 2..... | 22 |
| REVISÃO DA LITERATURA | 22 |
| 2.1 POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS | 22 |
| 2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS | 23 |
| 2.2.1 Formas de disposição final aos RSU | 26 |
| 2.2.1.1 Lixões | 26 |
| 2.2.1.2. Aterro Controlado..... | 28 |
| 2.2.1.3. Aterro Sanitário..... | 29 |
| 2.3 ATERRO DO AURÁ..... | 30 |
| 2.3.1 Geologia..... | 30 |
| 2.3.2 Solo | 31 |
| 2.3.3 Clima | 31 |
| 2.4 CINZAS DE CARVÃO MINERAL | 32 |
| 2.4.1 Aplicação das cinzas volantes..... | 34 |
| 2.5. ZEÓLITAS..... | 34 |
| 2.6 SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO..... | 38 |
| 2.7 SÍNTESE HIDROTÉRMAL DE ZEÓLITAS | 40 |
| 2.7.1 Processo hidrotérmico clássico..... | 41 |
| 2.7.2 Processo hidrotérmico precedido de fusão alcalina | 41 |
| 2.7.3 Processo hidrotérmico precedido de fusão alcalina e dessilicificação | 42 |
| 2.8 ADSORÇÃO..... | 44 |
| 2.8.1 Definição e tipos..... | 44 |
| 2.8.2 Mecanismos de adsorção | 44 |
| 2.8.3 Cinética de Adsorção | 45 |
| 2.8.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem | 46 |
| 2.8.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem..... | 47 |
| 2.8.3.3 Modelo de Elovich..... | 48 |
| 2.8.4 Adsorção em leito fixo..... | 48 |
| 2.8.5 Aplicação de zeólitas em adsorção de metais | 49 |
| CAPÍTULO 3..... | 51 |

| | |
|---|-----------|
| MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 51 |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXÃO/ATERRO CONTROLADO DO AURÁ..... | 51 |
| 3.1.1 Monitoramento das amostras..... | 53 |
| 3.1.2 Pontos de amostragem no aterro | 53 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DO ATERRO..... | 55 |
| 3.2.1 Determinação do pH do solo | 56 |
| 3.2.2 Análise de metais do solo | 56 |
| 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME NO ATERRO | 57 |
| 3.3.1 Determinação do pH do chorume..... | 58 |
| 3.3.2 Análise de metais no chorume..... | 58 |
| 3.4 SÍNTESES HIDROTÉRMICAS DE ZEÓLITAS | 59 |
| 3.4.1 Cinza de carvão | 59 |
| 3.4.2 Processo de síntese..... | 59 |
| 3.4.3 Metodologia adotada nos experimentos de sínteses de zeólitas..... | 60 |
| 3.4.4 Síntese a partir da fusão da cinza volante in natura com Na₂CO₃..... | 61 |
| 3.4.4.1 Parâmetros adotados na síntese de zeólita nos experimentos ZSH e ZSJ | 62 |
| 3.4.4.2 Procedimentos de síntese dos experimentos ZSH e ZSJ | 63 |
| 3.4.5 Sínteses a partir da calcinação da cinza volante..... | 64 |
| 3.4.5.1 Parâmetros adotados no experimento ZSD | 65 |
| 3.4.5.2 Procedimento de síntese do experimento ZSD..... | 65 |
| 3.4.5.3 - Parâmetros adotados nos experimentos ZSK e ZSO..... | 66 |
| 3.4.5.4 - Procedimento de síntese dos experimentos ZSK e ZSO..... | 67 |
| 3.4.6 Síntese a partir da calcinação da cinza volante e lavagem com ácido clorídrico..... | 68 |
| 3.4.6.1 Parâmetros adotados no experimento ZSG | 69 |
| 3.4.6.2 Procedimento de síntese do experimento ZSG..... | 69 |
| 3.5 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE E DOS PRODUTOS ZEOLÍTICOS | 70 |
| 3.5.1 Perda por calcinação..... | 71 |
| 3.5.2 Composição mineralógica..... | 71 |
| 3.5.3 Composição química | 71 |
| 3.5.4 Composição morfológica..... | 72 |
| 3.5.5 Capacidade de troca catiônica | 72 |
| 3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO..... | 73 |
| 3.6.1 Materiais | 73 |
| 3.6.1.1 Adsorvente | 73 |
| 3.6.1.2 Adsorvato..... | 73 |
| 3.6.1.3 Areia..... | 74 |
| 3.6.2 Ensaios de Adsorção em Batelada | 74 |
| 3.6.3 Experimentos de Adsorção em Coluna de Leito Fixo | 75 |
| 3.6.3.1 Descrição da coluna de leito fixo..... | 75 |

| | |
|---|------------|
| 3.6.3.2 Porosidade do leito | 76 |
| 3.6.3.3 Procedimentos dos experimentos na coluna de leito fixo | 77 |
| 3.6.6.4 Experimento sem ajuste de pH..... | 78 |
| 3.6.3.5 Ensaio de adsorção com ajuste e controle de pH..... | 79 |
| 3.6.4 Curva de ruptura | 80 |
| CAPÍTULO 4..... | 81 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO | 81 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DO ATERRO DO AURÁ | 81 |
| 4.1.1 Determinação do pH do solo | 81 |
| 4.1.2 Precipitação pluviométrica no período amostrado | 81 |
| 4.1.3 Análise de metais do solo | 82 |
| 4.1.3.1 Cádmio | 83 |
| 4.1.3.2 Cromo..... | 84 |
| 4.1.3.3 Cobre..... | 85 |
| 4.1.3.4 Manganês..... | 86 |
| 4.1.3.5 Níquel..... | 87 |
| 4.1.3.6 Chumbo | 88 |
| 4.1.3.7 Zinco..... | 89 |
| 4.2. CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME DO ATERRO DO AURÁ | 92 |
| 4.2.1 Determinação do pH no chorume | 92 |
| 4.2.2 Análise de metais no chorume do aterro..... | 92 |
| 4.2.2.1 Cádmio | 93 |
| 4.2.2.2 Cromo..... | 94 |
| 4.2.2.3 Cobre..... | 95 |
| 4.2.2.4 Manganês | 96 |
| 4.2.2.5 Níquel..... | 96 |
| 4.2.2.6 Chumbo | 97 |
| 4.2.2.7 Zinco..... | 98 |
| 4.3. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA E ZEÓLITAS SINTETIZADAS..... | 100 |
| 4.3.1. Perda por calcinação..... | 100 |
| 4.3.2 Composição mineralógica..... | 101 |
| 4.3.2.1. Composição mineralógica da cinza volante | 101 |
| 4.3.2.2 Composição mineralógica dos produtos zeolíticos..... | 103 |
| 4.3.3 Composição química da cinza volante de carvão mineral..... | 107 |
| 4.3.4 Composição química dos produtos zeolíticos..... | 109 |
| 4.3.5 Morfologia da cinza volante de carvão mineral | 110 |
| 4.3.6 Morfologia dos produtos zeolíticos | 112 |
| 4.3.7 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica..... | 116 |
| 4.3.8 Seleção do produto zeolítico | 117 |

| | |
|--|-------------|
| 4.4 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS | 118 |
| 4.4.1 Ensaios em batelada | 118 |
| 4.4.1.1 <i>Ensaio preliminar composta dos íons - Cu⁺², Ni⁺², Zn⁺² e Mn.....</i> | 118 |
| 4.4.1.2 <i>Estudo de adsorção do íon Cu⁺²</i> | 119 |
| 4.4.2 Experimentos em coluna de leito fixo | 123 |
| 4.4.2.1 <i>Experimentos em coluna de leito fixo sem controle de pH</i> | 123 |
| 4.4.2.2 <i>Experimentos em coluna de leito fixo com controle de pH.....</i> | 124 |
| CAPÍTULO 5..... | 126 |
| CONCLUSÕES | 126 |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 129 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 1290 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Composição gravimétrica de RSU coletado no Brasil..... | 25 |
| Figura 2.2 Imagens de Lixão..... | 28 |
| Figura 2.3 Imagens de aterro controlado..... | 29 |
| Figura 2.4 Esquema de Aterro sanitário..... | 30 |
| Figura 2.5 Imagens de MEV de cinzas volantes de carvão..... | 34 |
| Figura 2.6 Esquema estrutural da zeólita..... | 38 |
| Figura 2.7 Etapa de Cinética de Adsorção..... | 47 |
| Figura 2.8 Esquema de adsorção em leito fixo..... | 50 |
| Figura 3.1 Mapa de localização do Aterro do Aurá | 53 |
| Figura 3.2 Trajetos da coleta dos resíduos sólidos na RMB até o Aterro do Aurá | 54 |
| Figura 3.3 Localização dos pontos de coleta..... | 55 |
| Figura 3.4 Coleta de solo na base da célula (a) e lagoa de deposição de chorume (b)..... | 56 |
| Figura 3.5 Coleta do chorume na base do aterro(a) e lagoa de deposição (b)..... | 58 |
| Figura 3.6 Sistema dinâmico de síntese hidrotermal de zeólita..... | 60 |
| Figura 3.7 Cinza <i>in natura</i> após fusão com Na_2CO_3 | 63 |
| Figura 3.8 Fluxograma de síntese dos experimentos ZSH e ZSJ..... | 65 |
| Figura 3.9 Fluxograma de síntese do experimento ZSD..... | 67 |
| Figura 3.10 Fluxograma de síntese de zeólitas dos experimentos ZSK e ZSO..... | 69 |
| Figura 3.11 Fluxograma de síntese do experimento ZSG..... | 71 |
| Figura 3.12 Esquema da coluna de leito fixo (escala laboratorial)..... | 76 |
| Figura 3.13 Ensaio em coluna de leito fixo..... | 79 |
| Figura 4.1 Distribuição pluviométrica anual (mm) no período de 2015 a 2016 | 83 |
| Figura 4.2 Distribuição da concentração de Cd nas amostras de solo..... | 85 |
| Figura 4.3 Distribuição da concentração de Cr nas amostras de solo..... | 86 |
| Figura 4.4 Distribuição da concentração de Cu nas amostras de solo..... | 87 |
| Figura 4.5 Distribuição da concentração de Mn nas amostras de solo..... | 88 |
| Figura 4.6 Distribuição da concentração de Ni nas amostras de solo..... | 88 |
| Figura 4.7 Distribuição da concentração de Pb nas amostras de solo..... | 89 |
| Figura 4.8 Distribuição da concentração de Zn nas amostras de solo..... | 90 |
| Figura 4.9 Dragagem da lagoa de deposição de chorume no Aurá..... | 91 |
| Figura 4.10 Distribuição da concentração de Cd nas amostras de chorume..... | 95 |
| Figura 4.11 Distribuição da concentração de Cr nas amostras de chorume..... | 96 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.12 Distribuição da concentração de Cu nas amostras de chorume..... | 96 |
| Figura 4.13 Distribuição da concentração de Mn nas amostras de chorume..... | 97 |
| Figura 4.14 Distribuição da concentração de Ni nas amostras de chorume..... | 98 |
| Figura 4.15 Distribuição da concentração de Pb nas amostras de chorume..... | 98 |
| Figura 4.16 Distribuição da concentração de Zn nas amostras de chorume..... | 99 |
| Figura 4.17 Difratoformas da cinza volante de carvão..... | 103 |
| Figura 4.18 Difratoforma do experimento ZSD..... | 105 |
| Figura 4.19 Difratoforma do experimento ZSG..... | 105 |
| Figura 4.20 Difratoforma do experimento ZSH..... | 106 |
| Figura 4.21 Difratoforma do experimento ZSJ..... | 106 |
| Figura 4.22 Difratoforma do experimento ZSK..... | 107 |
| Figura 4.23 Difratoforma do ZSO..... | 107 |
| Figura 4.24 Micrografia das amostras de cinza CIN, CVC e CCL..... | 112 |
| Figura 4.25 Micrografia do experimento ZSD..... | 113 |
| Figura 4.26 Micrografia do experimento ZSG..... | 114 |
| Figura 4.27 Micrografia do experimento ZSH..... | 115 |
| Figura 4.28 Micrografia do experimento ZSJ..... | 115 |
| Figura 4.29 Micrografia do experimento ZSK..... | 116 |
| Figura 4.30 Micrografia do experimento ZSO..... | 116 |
| Figura 4.31 Influência do tempo de contato..... | 120 |
| Figura 4.32 Influência do tempo de contato na Remoção (%)..... | 121 |
| Figura 4.33 Ajuste de modelos e teste de normal..... | 123 |
| Figura 4.34 Curva de ruptura de Cu^{+2} em coluna empacotada com ZSO..... | 125 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 Quantidade de municípios por tipo de disposição final | 26 |
| Tabela 2.2 Metodologias utilizadas para obtenção de Zeólitas a partir de cinza de carvão | 44 |
| Tabela 2.3 Diferenças entre fisissorção e quimissorção..... | 46 |
| Tabela 3.1 Condições experimentais de sínteses hidrotérmicas de zeólitas | 62 |
| Tabela 3.2 Parâmetros dos experimentos ZSH e ZSJ na síntese de zeólitas..... | 64 |
| Tabela 3.3 Parâmetros do experimento ZSD na síntese de zeólitas..... | 66 |
| Tabela 3.4 Parâmetros dos experimentos ZSK e ZSO na síntese de zeólitas | 68 |
| Tabela 3.5 Parâmetros do experimento ZSG..... | 70 |
| Tabela 3.6 Parâmetros analisados na caracterização da coluna de leito fixo..... | 77 |
| Tabela 3.7 Parâmetros de Ensaio EA 1 na adsorção de Cu^{+2} | 80 |
| Tabela 3.8 Parâmetros de Ensaio EA 2 na adsorção de Cu^{+2} | 81 |
| Tabela 4.1 Concentrações médias (\pm desvio padrão) de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por período em amostras de solo do aterro do Aurá..... | 84 |
| Tabela 4.2 Estatística exploratória das concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em (mg L^{-1}) nas amostras de solo coletadas nas células e lagoas de deposição do aterro do Aurá..... | 92 |
| Tabela 4.3 Concentrações médias (\pm desvio padrão) de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn por período nas amostras de chorume do aterro do Aurá..... | 94 |
| Tabela 4.4 Estatística exploratória das concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em (mg L^{-1}) nas amostras de chorume coletadas nas células e lagoas de deposição o aterro do Aurá | 100 |
| Tabela 4.5 Valores da perda por calcinação nas amostras de cinzas..... | 101 |
| Tabela 4.6 Fases cristalinas identificadas nos materiais de partida | 104 |
| Tabela 4.7 Fases cristalinas identificadas nos experimentos de síntese..... | 108 |
| Tabela 4.8 Composição química das cinzas volantes | 109 |
| Tabela 4.9 Composição química dos produtos zeolíticos | 110 |
| Tabela 4.10 Valores de Capacidade de Troca Catiônica..... | 117 |
| Tabela 4.11 Resumo dos parâmetros determinados para a seleção do experimento de síntese de zeólitas..... | 118 |
| | \a |
| Tabela 4.12 Teores de Cu, Ni e Zn (mg L^{-1}) e seus respectivos desvios padrão (n=3) | 119 |
| Tabela 4.13. Dados dos ajustes dos modelos cinéticos..... | 122 |

LISTA DE NOMENCLATURA

- ABNT – Associação Brasileira de Norma Técnicas
- ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
- APA - Área de Proteção Ambiental
- CIN - Cinza volante *in natura*.
- CCL - Cinza volante calcinada a 650°C e lavada com solução de HCl
- CVC - Cinza volante calcinada a 650°C
- CTC - Capacidade de Troca Catiônica
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
- EIA - Estudo de Impacto Ambiental
- FEQ – Faculdade de Engenharia Química
- IDHM - Índice de Desenvolvimento Humano Municipal
- IEC - Instituto Evandro Chagas
- ICP OES - Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido
- INMET - Instituto Nacional de Meteorologia
- IZA - *International zeolite Association*
- LEQ – Laboratório de Engenharia Química
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MIP – OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas
- PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos
- PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
- RIMA - Relatório de Impacto Ambiental
- RMB - Região Metropolitana de Belém
- RS - Resíduos Sólidos
- RSU - Resíduos Sólidos Urbanos
- SESAN- Secretaria de Saneamento de Belém,
- UFPA – Universidade Federal do Pará
- VRQs - Valores Orientadores de Qualidade de Solo

VMP - Valores Máximos Permitidos

VP - Valores de prevenção

ZSD - Síntese de zeólita experimento D

ZSG - Síntese de zeólita experimento G,

ZSK - síntese de zeólita experimento K

ZSH - Síntese de zeólita experimento H

ZSJ - Síntese de zeólita experimento J

ZSO - Síntese de zeólita experimento K

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A quantidade e gestão dos resíduos sólidos gerados ao redor do mundo e dispostos em locais inadequados como lixões e aterros não controlados se tornou um assunto cada vez mais complexo ao longo da última década, passando a demandar mais atenção por parte de todos os envolvidos. Tal preocupação também pode ser observada no Brasil, principalmente por influência dos princípios e diretrizes trazidas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), sancionada em agosto de 2010.

No Brasil, em 2018, pelos dados divulgados pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) foram geradas 79 milhões de toneladas resíduos sólidos urbanos (RSU). Desse montante, apenas 43,3 milhões de toneladas receberam a destinação adequada em aterros sanitários, o restante foi despejado em locais inadequados por 3.001 municípios. Ou seja, 29,5 milhões de toneladas de RSU acabaram indo para lixões ou aterros controlados, que não contam com um conjunto de sistemas e medidas necessários para proteger a saúde das pessoas e o meio ambiente contra danos e degradações (ABRELPE, 2019).

A Amazônia Legal é constituída por nove estados e 772 municípios. Parte do Maranhão (181 municípios), Acre (22), Amapá (16), Amazonas (62), Mato Grosso (141), Pará (144), Rondônia (52), Roraima (15) e Tocantins (139), registra atualmente a maior taxa de crescimento urbano do Brasil, apesar de estar enquadrada como a região de com menor Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDHM), proposto pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD) (AGUIAR *et al.*, 2021; IPEA, 2019^a).

O estado do Pará gerou a quantidade de 5.375 toneladas diárias de RSU, dos quais 80 % foram coletadas. Dos resíduos coletados no estado, 71,80 % ou o equivalente a 3.860 toneladas diárias, ainda são destinados para lixões e aterros controlados (ABRELPE, 2017). Belém e os demais municípios da Região Metropolitana de Belém (RMB) são responsáveis pela geração de 1.902 toneladas/dia da produção de RSU, do total de toneladas geradas no Pará (CARDOSO *et. al.* 2020).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/10) trazia como meta que até agosto de 2014 todos os resíduos não passíveis de reaproveitamento ou reciclagem deveriam ser destinados para aterros sanitários. Entretanto, em agosto de 2014, 60 % dos municípios ainda dispunham seus resíduos em lixões e aterros controlados. Novos prazos para implantar aterros sanitários foram aprovados por emenda do Senado e foi estabelecido para as capitais e municípios de regiões metropolitanas novos prazos que vem sendo renovados.

A PNRS tem como prioridades a redução do volume de resíduos gerados, a ampliação da reciclagem, aliada a mecanismos de coleta seletiva com inclusão social de que receberão apenas dejetos, aquilo que, em última instância, não pode ser aproveitado. Esses aterros, por sua vez, deverão ser forrados com manta impermeável para evitar a contaminação do solo. O chorume, líquido liberado pela decomposição do lixo, deverá ser tratado e o gás metano produzido pela decomposição do lixo, que pode explodir, terá que ser queimado.

No artigo 15 desta lei, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos apresenta metas de redução, reutilização, reciclagem, entre outras, com vistas a reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos encaminhados para disposição final ambientalmente adequada.

Dentre os resíduos sólidos que são depositados em aterros temos as cinzas de carvão mineral, que acarreta elevado impacto ambiental devido à contaminação das águas superficiais e subterrâneas e do solo pela lixiviação dos elementos tóxicos deste coproduto (LORGUILLOUX *et al.*, 2009).

A cinza volante do carvão, um subproduto industrial, é derivada da combustão do carvão em usinas termelétricas. É um dos materiais antropogênicos mais complexos, e seu descarte inadequado tornou-se uma preocupação ambiental e resultou em um desperdício de recursos recuperáveis. Existe uma necessidade urgente e contínua de desenvolver novos métodos de reciclagem para cinzas volantes de carvão (YAO *et al.*, 2015).

As cinzas de carvão mineral geradas em usinas termelétricas são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível a conversão em material zeolítico, com elevado potencial para ser aplicado como adsorvente em diversas áreas, a partir da dissolução das fases compostas por Si e Al com tratamento hidrotérmico alcalino, (FERRET, 2004; MURAYAMA *et al.*, 2002; IZIDORO *et al.*, 2012; DIAS *et al.*, 2015).

Embora a aplicação de cinzas para a síntese de zeólitas possa representar uma pequena fração do montante de cinzas geradas em termelétricas, este trabalho visa contribuir com o meio ambiente através da possibilidade de redução do descarte dessas cinzas, obtendo um produto com maior valor agregado, com características atrativas para ser aplicado como adsorvente em lagoas de deposição de chorume, para minimizar os impactos ambientais causados pela infiltração de metais pesados no lençol freático e águas subterrâneas.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi sintetizar zeólitas a partir de cinzas volante de carvão mineral provenientes da refinaria de alumina Hydro Alunorte avaliando os produtos obtidos na remoção de metais como cobre, níquel, zinco, cádmio e chumbo presentes no líquido percolado produzido no Aterro do Aurá - PA.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Identificar os metais presentes no percolado e solo no aterro do Aurá - PA e avaliar o nível de contaminação com relação aos limites estabelecidos pelos Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) N° 430/2011 e os Valores Orientadores de Qualidade de Solo (VRQs) para o estado do Pará e pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) N.420/2009;
2. Estudar as características da cinza volante de carvão mineral como matéria prima para síntese de produto zeolítico capaz de absorver os íons presentes no percolado;
3. Avaliar a capacidade de adsorção e estabilidade após a troca de massa para os íons Cu^{+2} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Mn^{2+} , em sistema em batelada (banho finito).
4. Selecionar o melhor produto zeolítico e submetê-lo a adsorção monoelementar para realizar a cinética de adsorção em sistema em batelada.

5. Testar o produto zeolítico selecionado em adsorção através de coluna de leito fixo.

1.4 ETAPAS DE DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Primeira etapa:

- Reconhecimento da área do Aurá;
- Coletas de amostras de chorume e solo produzido no Aterro do Aurá;
- Determinação do teor de metais nas amostras de chorume e solo do Aterro.

Segunda etapa:

- Síntese de material zeolítico a partir da cinza volante de carvão mineral;
- Caracterização do material zeolítico produzido a partir da cinza volante.

Terceira etapa:

- Ensaios de adsorção utilizando o material zeolítico produzido a partir da cinza volante na remoção dos metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em líquidos lixiviados de aterros sanitários.

1.5 SÍNTESE DO TRABALHO

O Capítulo 1 apresenta as etapas desenvolvidas na elaboração desse estudo, partindo desde a caracterização do chorume e solo da área de deposição de resíduos sólidos da Região Metropolitana de Belém, síntese de zeólitas a partir da cinza volante de carvão mineral até os ensaios de adsorção dos metais detectados no chorume utilizando esse material zeolítico. Neste capítulo também são apresentados os objetivos a serem alcançados neste trabalho.

O Capítulo 2 refere-se a revisão da literatura acerca da classificação dos resíduos sólidos e da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), com uma abordagem sobre a diferenciação entre lixões, aterros controlados e aterros sanitários. Destaca-se o comportamento dos metais pesados no chorume e solo em um aterro sem impermeabilização do solo e tratamento do chorume. Neste capítulo apresenta-se também uma revisão sobre mecanismos de adsorção, adsorção em coluna de leito fixo e isotermas de adsorção.

O Capítulo 3 apresenta a área de estudo e a metodologia experimental para as coletas de amostras de chorume e solo do aterro, o processo de síntese de material zeolítico a partir da cinza volante de carvão mineral, caracterização do produto zeolítico obtido e a aplicação desse adsorvente em colunas de leito fixo para remoção de metais pesados.

O Capítulo 4 mostra os resultados obtidos na caracterização do chorume e solo do Aterro do Aurá, a caracterização do material zeolítico produzido a partir da cinza volante e as concentrações de metais removidas nos ensaios de adsorção utilizando esse material zeolítico.

O Capítulo 5 aborda as principais conclusões do trabalho referente aos teores de metais pesados no solo e chorume do aterro e o processo de síntese de zeólita a partir de cinza volante de carvão mineral aplicada para adsorção de metais no lixiviado do aterro controlado do Aurá-PA.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei Nº 12.305, de 02 agosto de 2010, reúne o conjunto de diretrizes e ações a ser adotado com vistas à gestão integrada e ao gerenciamento adequado dos resíduos sólidos.

O art. 3º, XV, da referida lei, define os Resíduos Sólidos (RS) como: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível

De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, da ABRELPE (2020), cerca de cerca de 40 % de todo o resíduo urbano gerado no país ainda são encaminhados para lixões e aterros controlados. Desse modo, estes rejeitos depositados de forma inadequada são responsáveis por contaminarem o solo, a água de rios e mares, os animais e o meio ambiente em geral.

Um dos objetivos fundamentais estabelecidos pela Lei Nº 12.305 é a prioridade para a gestão dos resíduos, que deixa de ser voluntária e passa a ser obrigatória a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (2010) em seu artigo 7º, inciso XV, define “rejeitos” como sendo os resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação, por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada, sendo tal disposição o encaminhamento para aterro sanitário. O inciso II do mesmo artigo 7º reitera que a disposição final ambientalmente adequada é aquela que receba somente “rejeitos”, portanto, somente esse tipo de resíduo poderia ser encaminhado para aterros sanitários.

A logística reversa é o fator chave para implantação da PNRS, pois não cria só a adequação ambiental, mas prevê que o fabricante tenha responsabilidade por suas embalagens, fazendo o destino correto através de diversos meios, como reciclagem, compostagem, incineração, e a transformação do resíduo em matéria prima, para voltar a linha de produção.

Resíduos definidos como objeto obrigatório da logística reversa como pilhas e baterias, pneus, lâmpadas fluorescentes de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista, produtos eletroeletrônicos, óleos lubrificantes, seus resíduos e embalagens e agrotóxicos, seus resíduos e embalagens, são encontrados nos lixões e aterros controlados (PRS, 2021).

A PNRS (2010) estabeleceu que até 2014 não deveriam mais existir lixões a céu aberto no Brasil. No entanto, grande parte dos municípios brasileiros ainda apresenta sistemas de tratamento e disposição final de resíduos inadequados e incompatíveis às exigências técnicas e legais (ABRELPE, 2021).

A Lei nº 14.026/2020 promoveu alterações específicas no texto da Política Nacional de Resíduos Sólidos e definiu os seguintes prazos: agosto de 2021, para capitais e cidades de regiões metropolitanas; agosto de 2022 para cidades com mais de 100 mil habitantes; 2023 para municípios com população de 50 mil a 100 mil habitantes; e agosto de 2024 é o prazo final, concedido para cidades com menos de 50 mil habitantes.

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), de acordo com a Lei 12.305/2010, artigo 13, item I são caracterizados como àqueles oriundos de atividades domésticas em residências urbanas e àqueles oriundos da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana.

A produção de RSU é influenciada por muitos fatores, como, número de habitantes do local, variações sazonais, condições climáticas, hábitos e costumes da população, nível educacional, poder aquisitivo, tipo de equipamento de coleta, segregação na origem, sistematização da origem, disciplina e controle dos pontos produtores e pelas leis e regulamentações específicas.

Cerca de 80 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos são descartadas de forma inadequada no Brasil todos os dias, correspondendo a mais de 40 % dos resíduos coletados, o que provoca degradação do solo, contaminação dos rios e lençóis freáticos por meio do chorume e poluição atmosférica, devido à liberação do biogás. Segundo dados levantados pela Associação Brasileira de Tratamento de Resíduos e Afluentes, a ABTRE, no Brasil existem 2707 lixões, e muitos deles ainda com pessoas catando materiais em condições insalubres e degradantes à dignidade humana.

O esperado com a implementação da PNRS era que, em 2014, houvesse uma redução de aterros controlados e a erradicação dos lixões e o aumento de aterros sanitários. No entanto, a prática da disposição final inadequada de RSU ainda ocorre em cerca de 54 % das cidades brasileiras que encaminham anualmente 30 milhões de toneladas de resíduos para locais inadequados. Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2019).

O conhecimento da composição dos resíduos sólidos permite o adequado planejamento de estratégias, políticas públicas e processos específicos que assegurem a destinação ambientalmente adequada preconizada pela PNRS.

A Figura 2.1 apresenta a composição gravimétrica de 186 municípios brasileiros, com categorização mínima de orgânicos, metal, vidro, plásticos, papel/papelão e rejeitos (ABRELPE, 2020).

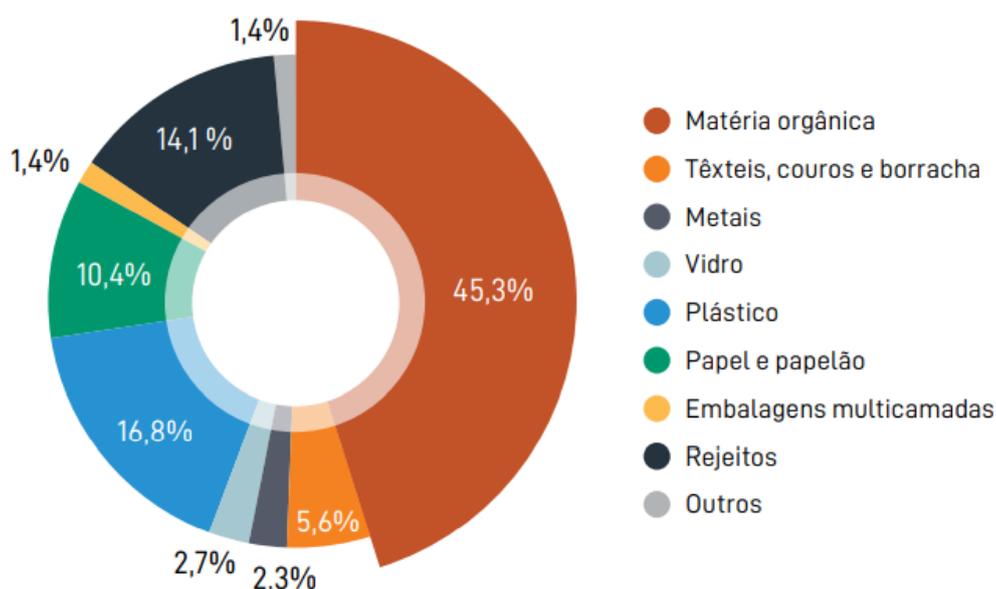


Figura 2.1- Composição gravimétrica de RSU coletado no Brasil
Fonte: Dados coletados em ABRELPE 2020

A fração orgânica é a principal componente dos RSU, com 45,3 %. Os resíduos recicláveis secos somam 35 %, sendo compostos principalmente pelos plásticos (16,8 %), papel e papelão (10,4 %), além dos vidros (2,7 %), metais (2,3 %), e embalagens multicamadas (1,4 %). Os rejeitos, correspondem a 14,1 % do total incluindo principalmente os materiais sanitários. Quanto às demais frações, temos os resíduos têxteis, couros e borrachas, com 5,6 %, e outros resíduos com 1,4 %, os quais contemplam diversos materiais teoricamente objetos de logística reversa.

A composição gravimétrica dos resíduos sólidos refere-se à categorização dos tipos de materiais descartados pela população, e seu conhecimento é um passo fundamental para a gestão integrada e eficiente desses materiais.

A região Norte possui 450 municípios, que geraram em 2016, a quantidade de 15.444 toneladas/dia de RSU, das quais 81 % foram coletadas. Dos resíduos coletados na região, 64,6 % ou o equivalente a 8.071 toneladas diárias ainda eram destinados de maneira inadequada para lixões e aterros controlados, que não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações. A Tabela 2.1 apresenta a quantidade de municípios por tipo de disposições adotadas nas regiões do Brasil (ABRELPE, 2016).

Tabela 2.1. Quantidade de municípios por tipo de disposição final adotada

| Disposição Final | 2016 –Regiões | | | | | | |
|-------------------|---------------|-------|----------|--------------|---------|-------|--------|
| | Brasil 2015 | Norte | Nordeste | Centro-Oeste | Sudeste | Sul | Brasil |
| Aterro sanitário | 2.244 | 92 | 458 | 161 | 822 | 706 | 2.239 |
| Aterro Controlado | 1.774 | 112 | 500 | 148 | 644 | 368 | 1.772 |
| Lixão | 1.552 | 246 | 836 | 158 | 202 | 117 | 1.559 |
| Total | 5.570 | 450 | 1.794 | 467 | 1.668 | 1.191 | 5.570 |

Fonte: ABRELPE, Panorama 2016

A disposição inadequada de RSU é um dos principais fatores agravantes da atual crise ambiental em que nos encontramos, além de impactar de forma negativa o ambiente, ocasiona sérios riscos à saúde pública. O problema do descarte dos resíduos sólidos urbanos está diretamente relacionado ao aumento crescente de sua produção, o

gerenciamento inadequado e a falta de locais adequados para a sua disposição. Países em desenvolvimento, como o Brasil, vêm buscando atividades que reduzam a produção e alternativas para a destinação correta desses resíduos (MANO, *et al.*, 2010).

2.2.1 Formas de disposição final aos RSU

No Brasil, a disposição final de resíduos sólidos urbanos mais comuns são os lixões, os aterros controlados e os aterros sanitários, sendo que somente o último caso é permitido pela Lei Nº 12.305/10, por ser a alternativa adequada para descarte final, uma vez que é fundamentado em técnicas de engenharia e normas específicas, permitindo o confinamento seguro dos resíduos, em termos de controle de poluição ambiental e proteção à saúde pública.

2.2.1.1 Lixões

Os lixões são depósitos de resíduos sólidos a céu aberto, caracterizados pela simples descarga dos resíduos sobre o solo, sem critérios técnicos e medidas de proteção ambiental. Os resíduos assim lançados acarretam problemas à saúde pública e ao meio ambiente, como a proliferação de vetores de doenças (moscas, mosquitos, ratos, entre outros), geração de odores desagradáveis e, principalmente, poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas pelos lixiviados.

Segundo a ABRELPE (2016), um lixão geralmente contém resíduos de muitas fontes e de diferentes tipos e composição, ocorrendo frequentemente a queima desses resíduos a céu aberto. Raramente os RSU são cobertos ou compactado e não existe sistema de coleta do chorume e do metano gerados, nem controle ou registro dos resíduos recebidos. Os catadores estão frequentemente presentes nos lixões. Na maioria dos casos, vivem dentro do lixão aguardando o despejo dos RS para coletar materiais recicláveis sem utilização de qualquer aparato de proteção e até mesmo aproveitando os restos de comida que encontram nessa massa de despejos.

Os lixões recebem cerca de 40 % dos resíduos sólidos do planeta, servindo de 3 a 4 bilhões de pessoas. Os 50 maiores lixões do mundo mapeados pela *International Solid Waste Association* (ISWA) afetam a vida diária de 64 milhões de seres humanos, o equivalente a população da França. Com o aumento da urbanização e o crescimento

populacional, pelo menos outras centenas de milhões de pessoas terão seus resíduos enviados para lixões, principalmente nos países de baixa renda. Se a situação seguir o cenário atual, os lixões serão responsáveis por 8 a 10% das emissões antropogênicas e gases de efeito estufa até 2025 (ISWA, 2016).

Essa forma de disposição visualizada nas imagens da Figura 2.2, é considerada sob todos os aspectos, a pior alternativa de disposição dos RSU, não havendo qualquer controle dos resíduos que são encaminhados para o local.



Figura 2.2. Imagens de lixão

Fonte: Autora da tese, captadas no Aterro do Aurá em 03/12/2015.

2.2.1.2. Aterro Controlado

O aterro controlado é um local preparado para receber resíduos sólidos. É uma técnica que consiste em uma tentativa de transformar os lixões em aterros, minimizando os impactos ambientais associados ao acúmulo de lixo em áreas sem nenhum tipo de tratamento para efluentes líquidos e preparação do solo.

A técnica consiste no confinamento dos resíduos através do aterramento com um material inerte no final de cada jornada de trabalho. Ou seja, os caminhões contendo os resíduos a serem descartados chegam aos aterros e os mesmos são dispostos sobre o solo. No final do dia é feito o aterramento desses resíduos, geralmente com argila e grama. Essa forma de disposição pode ser visualizada na Figura 2.3.



Figura 2.3. Imagens de aterro controlado

Fonte: Autora da tese, captadas no Aterro do Aurá em 03/12/5015

O aterro controlado é uma célula adjacente ao lixão, sendo menos prejudicial ao meio ambiente quando comparado com o lixão, no entanto, compromete a qualidade do solo, das águas subterrâneas e do ar, justamente por não ser feito tratamento adequado dos resíduos.

2.2.1.3. Aterro Sanitário

Aterro sanitário é definido como técnica de disposição de RSU, sem danos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais por meio de princípios de engenharia em que os RS são confinados na menor área possível e compactados para que sejam reduzidos ao menor volume permissível, sendo cobertos com uma camada de terra em cada jornada de trabalho ou intervalos menores caso necessário (NBR 8419 da ABNT, 1992). A partir desse conceito, 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. A configuração dos aterros sanitários geralmente consiste nos setores de preparação, execução e o setor concluído (UNESP/IGCE, 2016). A Figura 2.4 ilustra o esquema de um aterro sanitário.



Figura 2.4. Esquema de Aterro Sanitário
Fonte: <http://portalresiduossolidos.com/aterro-sanitario>

Na preparação da área são realizados a impermeabilização e o nivelamento do terreno, as vias de circulação, além das obras de drenagem para captação do chorume para que, em seguida seja encaminhado ao tratamento. Após atingir a capacidade de disposição dos resíduos em um setor do aterro, este setor é revegetado e então os resíduos são depositados em outro. Os gases produzidos pela decomposição do lixo podem ser queimados ou tratados e o chorume deve ser captado. Isso deve ocorrer durante os trabalhos de disposição e após a conclusão de um setor. É necessário também serem realizadas obras de drenagem das águas pluviais (UNESP/IGCE, 2016).

2.3 ATERRO DO AURÁ

No ano de 1984 foi implantado o Complexo de destinação final do lixo de Belém, localizado em Santana do Aurá, recebendo todo tipo de resíduos, incluindo os hospitalares. Em 1991 foram elaborados o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA), estabelecendo que o referido complexo deveria funcionar comum a usina de incineração, uma usina de reciclagem e compostagem e um aterro sanitário. Porém, devido a problemas financeiros não foram viabilizados, e a área permaneceu como um lixão ao longo dos anos (BAHIA, 2003). Em maio de 2002 foram iniciadas as obras de implantação da primeira célula, totalizando 11 células até o final de 2012 quando as células foram unificadas e a disposição dos resíduos sólidos foi realizada preservando-se o talude, a fim de permitir as condições de estabilidade da massa de resíduos (ANDRADE *et al.*, 2015).

2.3.1 Geologia

Com a implantação da PNRS, que trazia como uma das metas o prazo de agosto de 2014 para que todos os resíduos não passíveis de reaproveitamento ou reciclagem deveriam ser destinados para aterros sanitários, foi iniciado no aterro do Aurá um processo de tratamento e recuperação ambiental da área degradada, transformando-o em

um aterro controlado. Porém, por não atender as exigências necessárias pra funcionar como aterro sanitário suas atividades foram encerradas em agosto de 2015.

A constituição geológica da cidade de Belém e adjacências é definida por uma unidade basal denominada de Grupo Barreiras, sotoposta às Coberturas Detrito-Lateríticas Neo-Pleistocênicas e às Aluviões Holocênicas (SEICOM/IBGE, 1995). O Grupo Barreiras é composto de arenitos, siltitos, argilitos e conglomerados de cores variegadas, com níveis concrecionários e caulínicos, depositados em ambiente continental, por sistemas fluvial, fluviolacustre e de leques aluviais, e transicional do tipo estuarino regressivo. As Coberturas Detrito-Lateríticas Pleistocênicas ocorrem nas áreas aplainadas dos divisores de drenagem e compõem-se de sedimentos argilo-arenosos de cor amarelada, caoliníticos, alóctones e autóctones, parcial a totalmente pedogeneizados (Latosolos) gerados por processos alúvio-coluviais. Essas coberturas constituem extensas superfícies de aplanamentos encimadas por uma crosta ferruginosa a qual, serve como referência na identificação de deslocamentos neotectônicos. Os Aluviões Holocênicos compreendem depósitos inconsolidados de areia, silte, argila e, raramente, cascalho restritos à calha e planície de inundação dos rios (VIEIRA e SANTOS, 1987).

2.3.2 Solo

Os solos que ocorrem na área, pertencem às unidades latossolo amarelo distrófico e solos concrecionários lateríticos indiscriminados distróficos. A caracterização da área em questão é de formação sedimentar constituída de areia com mistura de silte e argila, em processo de concrecionamento (LOPES *et al.*; 1997).

2.3.3 Clima

A Região Metropolitana de Belém possui um clima quente e úmido com temperaturas variando entre 32,4 °C (máxima) e 21,9 °C (mínima). A umidade relativa do ar é bastante elevada durante todo o ano, oscilando entre 81 % a 92 %, com média anual de 87 %. Sendo uma região onde as chuvas são constantes, a cidade apresenta duas estações: estação chuvosa (dezembro a maio) e estação menos chuvosa (junho a

novembro). Segundo o INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), a cidade de Belém, banhada pelo rio Guamá e pela baía do Guajará é considerada a capital mais chuvosa do Brasil, com índice pluviométrico anual de 2.922 mm/ano. Conforme classificação de Koppen, o clima da região é do tipo “Af”, ou seja, é quente e úmido, possui índices de precipitação elevados e não apresenta estação seca, sendo a precipitação do mês menos chuvoso igual ou superior a 60 mm (MATOS *et al.*, 2011).

2.4 CINZAS DE CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é formado pela decomposição da matéria orgânica (como restos de árvores e plantas) durante milhões de anos, sob determinadas condições de temperatura e pressão. É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros elementos rochosos (como arenito, siltito, folhelhos e diamictitos) e minerais, como a pirita (ANEEL, 2008).

As cinzas de carvão são resíduos sólidos inorgânicos, gerados após a queima de carvão mineral nos processos de geração de energia em usinas termelétricas. De acordo com a granulometria temos as escórias com elevado teor de carbono não queimado (10 a 20 %), as cinzas de fundo ou pesadas que apresentam fração granulométrica acima de 100 µm e teor de carbono não queimado de 5 a 10 % e as cinzas volantes ou leves, constituídas de partículas extremamente finas com fração granulométrica variando de 0,01 a 100 µm, que são arrastadas junto com os gases de combustão e normalmente retidas por sistemas de despoejamento (ciclones, filtros de magas e precipitadores eletrostáticos) (IZIDORO, 2013; FERRET, 2004).

O termo cinza volante é mais usado para se referir a cinzas finas, partículas das quais são capturadas do gás de combustão e coletadas por precipitação eletrostática ou mecânica (YAO *et al.*, 2015).

A observação micromorfológica das cinzas volantes revela que as partículas têm uma forma predominantemente esférica e consistem em esferas sólidas, cenosferas, detritos de formato irregular e carbono poroso não queimado (Figura 2.5). Em cinzas de combustão em leito fluidizado (FBC), partículas esféricas são raramente observadas e a maioria das partículas exhibe formas irregulares, que consistem principalmente de carbono não queimado, anidrito e calcita, devido a maioria dos minerais no carvão não

sofrer fusão, mas apenas amolecimento, sob a temperatura relativamente baixa da caldeira de 850-900°C (YAO *et al.*, 2015).

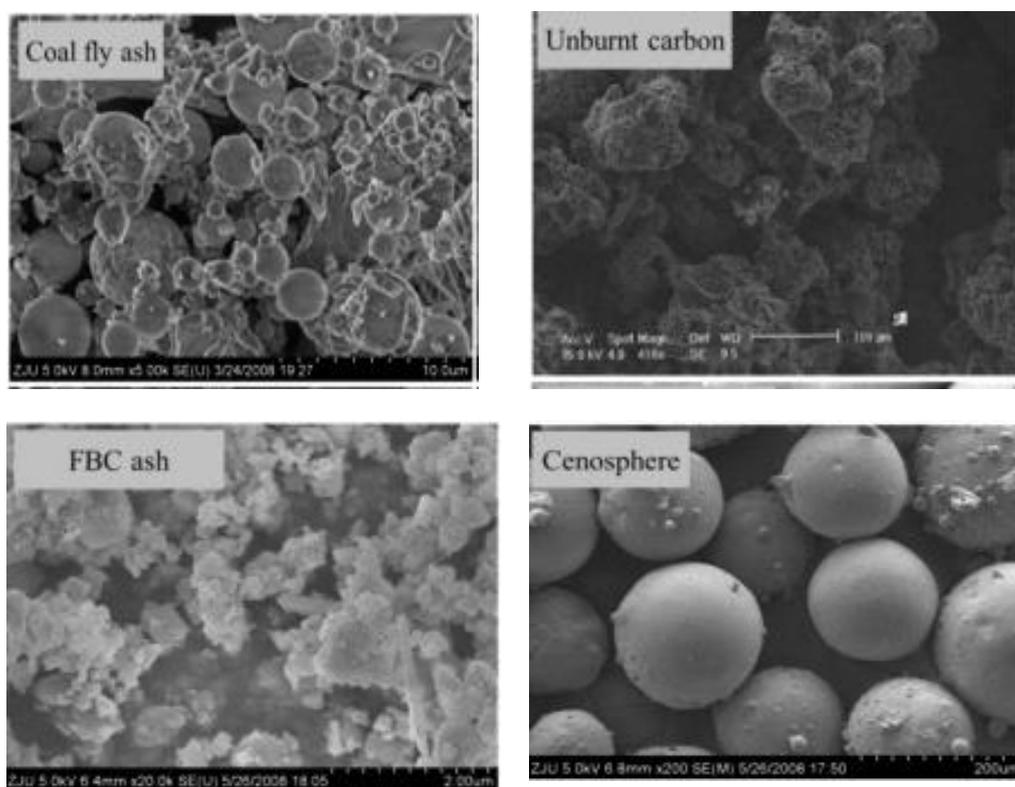


Figura 2.5.Imagens SEM de cinzas volantes de carvão
Fonte: YAO *et al.*, 2015

Diversas usinas termelétricas descartam as cinzas geradas na queima do carvão em áreas inapropriadas e sem as devidas medidas de proteção ambiental, provocando a contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas através da lixiviação de componentes tóxicos presentes nas cinzas de carvão, fenômeno esse que foi apresentado em estudos realizados por Depoi (2007), no qual o autor afirma que alguns elementos tóxicos das cinzas são extraídos com água. Portanto, um critério rigoroso deve ser adotado na utilização e/ou disposição das cinzas de carvão, a fim de evitar que esses elementos sejam lançados ao meio ambiente (ZEN, 2016).

As cinzas volantes no seu estado seco, tal como são recolhidas nos precipitadores eletrostáticos, têm uma textura e cor semelhante a do cimento, sendo constituídas por uma fração inerte de natureza cristalina, representada por cristais de mulita, quartzo, hematita, magnetita, ilita e outras fases e por uma fração ativa (fase vítrea), podendo ser de natureza silicosa ou silico-aluminosa (LACERDA, 2015).

As cinzas são fontes de alumínio e silício, os quais são os principais elementos na composição das zeólitas. Devido a isso, o alto conteúdo de fases reativas das cinzas e a granulometria fina das mesmas, são consideradas matéria-prima excelente para a síntese de zeólita (QUEROL *et al.*, 2002), uma vez que as cinzas volantes têm muitas semelhanças na composição química e nas propriedades físico-químicas do material vulcânico, que é o precursor das zeólitas naturais.

2.4.1 Aplicação das cinzas volantes

A conversão de cinzas volantes em zeólitas tem muitas aplicações, tais como troca iônica, peneiras moleculares e adsorventes. A conversão de cinzas volantes em zeólitas não apenas alivia o problema de descarte, mas também converte um material residual em um produto comercializável. Investigações também revelaram que o componente de carbono não queimado nas cinzas volantes desempenha um papel importante em sua capacidade de adsorção (AHMARUZZAMAN, 2010).

Dentre os principais usos das cinzas de carvão estudados em todo o mundo, Ahmaruzzaman (2010) destaca a síntese de zeólitas, que podem ser aplicadas no tratamento de efluentes, recuperação de materiais, usos na agricultura e na produção de cimento, no setor da construção civil. Entre esses campos de aplicação, o uso de material zeolítico como adsorventes de baixo custo para tratamento de águas residuárias contendo metais pesados tem provado ser uma solução economicamente viável (WANG *et al.*, (2008), o que vem contribuindo para reduzir a necessidade de armazenamento e minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte e deposição no meio ambiente, como por exemplo em aterros sanitários (ZEN, 2016).

2.5. ZEÓLITAS

A primeira zeólita, hoje identificada como stilbita, foi descoberta, em 1756, pelo químico e mineralogista sueco Baron Axel Frederick Cronstedt. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis

pela troca iônica. Esses minerais foram denominados zeólitas, nome de origem grega, composto pelas palavras *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), devido à sua capacidade de liberar vapor d'água sob aquecimento (LUZ, 1995).

Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita, sendo que Weigel e Steinhof, em 1925, foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores, fenômeno denominado por McBain de peneiramento molecular (LUZ, 1995; GIANNETO, 1989).

Em 1951, Barrer realiza a primeira síntese da zeólita analcima, caracterizada através de difração de raios-X, com reprodutibilidade de resultados, o que não havia sido feito, devido à falta de técnicas adequadas (LUZ, 1995). A partir daí, muitos trabalhos foram conduzidos levando a avanços significativos, tanto em termos da descoberta de novas estruturas zeolíticas quanto na elucidação do mecanismo da síntese (GRECCO *et al.*, 2013).

Em 1970 foi publicado o primeiro Atlas contendo vinte e sete tipos de estruturas zeolíticas. Em seguida, a comissão da IZA (*International Zeolite Association*) publicou cerca de trinta e oito novas estruturas zeolíticas. Novas pesquisas foram conduzidas e no ano de 1991 mais de oitenta e cinco novas estruturas zeolíticas foram catalogadas e atualmente tem-se 232 tipos de zeólitas (IZA, 2016).

Na definição clássica, as zeólitas, são aluminosilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que possuem estrutura aberta, constituídas por tetraedros de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligados entre si por átomos de oxigênio (BRECK, 1974). No entanto, recentemente, este conceito foi expandido a fim de incluir uma vasta classe de materiais que possuem estruturas semelhantes e que contenham em sua composição outros cátions além do Si e Al, tais como: B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P e Zn. A definição que aparece na quinta edição revisada do Atlas de Estruturas do Tipo Zeólitas afirma que qualquer estrutura de rede tridimensional composta por átomos tetraedricamente coordenados unidos entre si por átomos de oxigênio e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente (átomos-T) por 1000 Å³ podem ser considerados como sendo materiais semelhantes às zeólitas. Portanto, os alumino-fosfatos (AIPO); sílica alumino-fosfatos (SAPOs); alumino-fosfatos contendo metais (MeAIPO) entre outras, todos são considerados zeólitas (PETKOWICZ, 2009).

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. As zeólitas naturais são geralmente formadas em diferentes ambientes geológicos (magmáticos, sedimentares e metamórficos) segundo a listagem publicada pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA) até 2015 foram reconhecidas 229 redes e mais de 40 tipos de zeólitas naturais, sendo que apenas algumas delas como clinoptilolita, mordenita, phillipsita ou chabazita ocorrem em uma formação que pode ser viável para extração e processamento (LACERDA, 2016)

As zeólitas, são aluminossilicatos hidratados micro e mesoporosos de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos ou outros cátions. Sua estrutura é construída com uma estrutura de moléculas tetraédricas, tipo TO_4 onde “T” representa diferentes átomos, com predominância do alumínio e do silício, resultando nos tetraedros de alumina $(AlO_4)^{-5}$ e sílica $(SiO_4)^{-4}$, ligadas a átomos de oxigênio compartilhados, como ilustrado pela Figura 2.6. Essa configuração tetraédrica é chamada de “unidade primária de construção” (MERRIKHPOUR e JALALI, 2013; PETKOWICZ, 2009; GIANETTO, 1990;).

A substituição de um átomo de Si^{+4} por um átomo de Al^{+3} provoca um desequilíbrio eletrônico na estrutura, deixando-a negativamente carregada que será compensada por um cátion a fim de manter a neutralidade da molécula, fenômeno que desencadeia uma elevada capacidade de troca catiônica aos materiais. Assim, quanto maior a relação Si/Al da zeólita, maior será sua capacidade de troca catiônica. Também como resultado da substituição de Si^{+4} por Al^{+3} , ocorre a formação de sítios ácidos, que juntamente com a seletividade de forma, conferem às zeólitas importantes propriedades catalíticas (LUZ, 1995).

A estrutura das zeólitas apresenta rede tridimensional aberta, ordenada em canais de dimensões moleculares formando microporos, podem apresentar ainda em sua organização estrutural um excesso de cargas negativas em virtude da substituição isomórfica de Si^{+4} por Al^{+3} . Estas características proporcionam às zeólitas inúmeras aplicações podendo ser utilizada em processos de adsorção, troca iônica e catálise (GIANETTO *et al.*, 2000; DYER, 1974).

O desbalanceamento de cargas provocado pelo Al estrutural, que é trivalente, é compensado por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), que atribuem às zeólitas a propriedade de troca iônica.

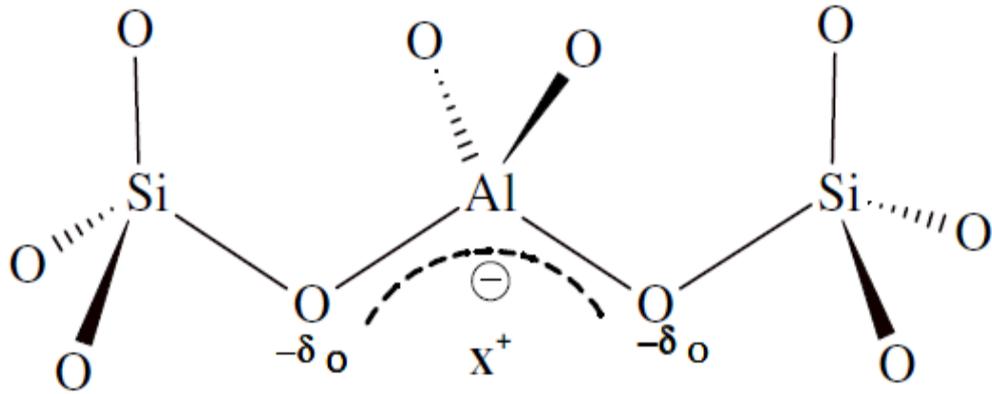


Figura 2.6: Esquema estrutural da zeólita, onde X^+ representa o cátion extraestrutural.
Fonte: (PETKOWICZ, 2009).

A fórmula química por cela unitária das zeólitas, tanto naturais quanto sintéticas podem ser representadas como:



Onde:

M = Cátion de valência n

n = Valência do cátion M

m = Número de moléculas de água

$x + y$ = Número total de tetraedros por célula unitária

y/x = Razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito (regra de Loewenstein)

Segundo a regra de Loewenstein ligações do tipo Al-O-Al não são estáveis na rede cristalina, portanto apenas 50 % dos átomos de Si na estrutura cristalina podem ser substituídos por átomos de Al (PETKOWICZ, 2009).

As zeólitas apresentam em sua estrutura canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares, nas quais se encontram moléculas de água, íons de compensação ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna bastante grande em comparação à sua superfície externa, o que possibilita que esses materiais trabalhem como peneiras moleculares. Essa estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, porém sendo limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita (MIGNONI, 2012; LUZ, 1995; GIANETTO, 1990).

As zeólitas sintéticas, são as mais empregadas comercialmente devido à sua uniformidade no tamanho e na forma dos canais e composição química pré-definida, conforme a função que se destinam podem, por exemplo, serem utilizados nos processos de adsorção, catálise de hidrocarbonetos, no craqueamento petroquímico, na indústria de detergentes, na síntese de materiais orgânicos (BANDURA et al. 2015).

As zeólitas começaram a ser sintetizadas tendo em vista que as de ocorrência natural possuem elevado teor de impurezas e/ou não possuem as principais propriedades necessárias ao seu uso, como adsorção, capacidade de troca catiônica e catálise (LUZ, 1994). Assim, as zeólitas passaram a ser produzidas a partir de soluções de silício e alumínio ou a partir de alguns materiais alternativos, como argilas, caulim e cinzas obtidas na combustão de carvão ou de casca de arroz (FERRET, 2004). A *International Zeolite Association* (IZA) definiu mais de 200 tipos de zeólitos, entre os quais a síntese de zeólitas tipo A, X, Y e ZSM que são abundantes na literatura devido à sua alta estabilidade e enormes aplicações (SIVALINGMAN; SEN, 2018).

2.6 SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO

A cinza volante tem sido muito utilizada como matéria prima para a síntese de zeólitas, como fonte de alumínio e silício, podendo ser obtidos diferentes tipos de zeólitas dependendo das condições experimentais e da composição da cinza utilizada (PAPROCKI, 2009).

Os principais fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão são:

- Razão entre Si e Al: os teores de Si e Al das cinzas têm influência no tipo de zeólita que será formada, uma vez que cada material zeolítico tem uma determinada razão Si/Al. A forma como esses elementos estão presentes nas cinzas de carvão também terão influência direta nos tipos de materiais que serão formados, uma vez que quando o silício e alumínio estão presentes de forma amorfa serão mais facilmente dissolvidos na solução, ficando disponíveis para reação de síntese (ZEN, 2016);

- Tipo e concentração do meio reacional: aumento do pH do meio reacional tem influência direta na taxa de cristalização da reação, pois sendo o íon (OH⁻) um poderoso agente mineralizador, ele promove a dissolução dos reagentes e propicia a supersaturação da solução necessária para a formação de zeólitas. O tipo de hidróxido usado, normalmente NaOH e KOH, terá influência nas condições de tempo e temperatura que serão usadas para obtenção de material zeolítico (FERRET, 2004);
- Tempo e temperatura: os tempos de reação usados para zeolitização das cinzas volantes variam de horas (zeólita do tipo A) até várias semanas (zeólita beta), dependendo dos objetivos investigados (FERRET, 2004). Os estudos de zeolitização são realizados em duas diferentes condições, sendo elas em sistema abertos (atmosférico) com temperaturas de até 100 °C, e sistemas fechados (pressurizados) em temperaturas de 100 °C a 300 °C (PETKOWICZ, 2009).
- Agitação: A agitação da mistura de síntese durante a preparação de uma zeólita pode causar efeitos como a modificação da concentração local dos reagentes, modificação das propriedades de transporte de diferentes espécies e mesmo a quebra da estrutura do gel. Desta forma a agitação pode resultar em cinéticas diferentes de cristalização, modificação da forma dos cristais ou até mesmo levando a formação de fases diferentes (MIGNONI, 2012).
- Relação solução/cinzas: a alta quantidade de água na mistura reacional corresponde a baixas concentrações dos componentes (alumínio, silício) na fase líquida, resultando em fases mais instáveis, enquanto em baixas quantidades de água, ocorre a formação de fases zeolíticas mais estáveis (LACERDA, 2015). A completa dissolução, tanto do Si e Al amorfos, (aluminossilicatos amorfos) como dos Si e Al cristalinos ligados ao quartzo e a mulita, e nesta ordem, foi possível em tratamento hidrotérmico por Querol (2001) utilizando a relação solução /cinzas (s/cz) igual a 18 mL g⁻¹ (FERRET, 2004).

A produção de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão tem sido realizada por vários métodos, tais como conversão hidrotérmica usando soluções alcalinas (BELVISO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2009), assistida por micro-ondas, por ultrassom);

fusão seguida por tratamento hidrotérmico, processos de produção térmica salina dependendo do tipo de zeólita necessário para ser produzido (SIVALINGMAN; SEN, 2018; TAUANOV *et al.*, 2018).

Cada método tem seus benefícios e limitações. O método da fusão alcalina pode preparar zeólita de alta pureza com maior consumo de energia, enquanto o processo hidrotérmico em uma única etapa leva a um menor consumo de energia, mas de baixa pureza (YU *et al.*, 2016).

2.7 SÍNTESE HIDROTÉRMAL DE ZEÓLITAS

O processo hidrotérmico é comercialmente o mais utilizado na fabricação de zeólitas, por ser simples e com menor complexidade operacional (SIVALINGMAN; SEN, 2018). No caso das zeólitas obtidas através das cinzas de carvão, esse método baseia-se na dissolução de silício e alumínio das fases de cinzas com soluções alcalinas com um ou dois componentes alcalinos (NaOH, NaOH/Na₂CO₃, NaOH/KOH e KOH), seguido da formação e precipitação do material zeolítico (TAUANOV, *et al.*, 2018; ZEN, 2016; MAUÉS, 2015; DIAS *et al.*, 2015; IZIDORO, 2008; MURAYAMA, 2002).

A obtenção de zeólitas sintéticas pelo processo hidrotérmico é semelhante ao que ocorre na natureza, podendo ser realizado por meio de hidrogel ou pela conversão de materiais sólidos naturais ou resíduos. Este método hidrotermal consiste na cristalização de soluções de só um composto a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante. A síntese ocorre em diferentes condições de temperaturas na faixa de 25 a 300°C, pressão e tempo de reação (HE *et al.*, 2016; BRUNO, 2008).

Desde os estudos iniciais em 1985 por Höller e Wirsching muitas patentes e artigos técnicos propuseram diferentes métodos de ativação hidrotérmica, para sintetizar diferentes zeólitas da cinza volante baseadas na dissolução de fases de cinzas volantes contendo Al-Si com soluções alcalinas (principalmente soluções de NaOH e KOH), desenvolvidos por Hemni, 1987; Shigemoto *et al.*, 1992; Shigemoto *et al.*, 1993; Shigemoto *et al.*, 1995; Querol *et al.*, 1997a; Querol *et al.*, 2001a).

Os métodos hidrotérmicos mais empregados na conversão de cinza volante em zeólitas são: tratamento hidrotérmico clássico, (Murayama *et al.*, 2002; Moriyama *et al.*,

2005; Izidoro, 2008; Rocha Junior, 2010; Wdowin *et al.*, 2014; Cardoso *et al.*, 2014); tratamento hidrotérmico assistido por fusão alcalina (Fungaro *et al.*, 2013; Kazemian *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2008; Molina e Poole, 2004; Shigemoto *et al.*, 1993) e tratamento hidrotérmico precedido por fusão alcalina e dessilicificação (YAPING *et al.*, 2008).

2.7.1 Processo hidrotérmico clássico

O tratamento hidrotérmico denominado de clássico ou convencional consiste no tratamento hidrotérmico em uma etapa, utilizando uma ou duas fontes alcalinas (NaOH, Na₂CO₃ e KOH), no qual trata as cinzas volantes do carvão em solução alcalina numa temperatura máxima de 200 °C e tempo variado (Wang *et al.*, 2008). O processo ocorre em três etapas, reações de dissolução, condensação e cristalização. No entanto, o produto formado é composto de misturas de diferentes zeólitas e uma significativa quantidade de cinzas volantes residuais (IZIDORO, 2013; MURAYAMA *et al.*, 2002; HOLLMAN *et al.*, 1999).

A presença de quantidades significativas de carvão não queimado e voláteis nas cinzas é prejudicial na síntese de zeólitas. Visando minimizar esse efeito é realizado um pré-tratamento através de calcinação a temperatura elevada (800 °C) (HE *et al.*, 2016).

O tratamento com ácido tem duas vantagens. Por um lado, pode remover impurezas de óxido de metal efetivamente e por outro lado, pode aumentar a proporção de sílica e alumina (de 1,51 para 2,23), principalmente porque a taxa de lixiviação do silício é maior que a do alumínio (WEI *et al.*, 2013).

2.7.2 Processo hidrotérmico precedido de fusão alcalina

O método de fusão alcalina, sugerido por Shigemoto e Hayashi (1993) foi introduzido no processo antes da síntese convencional a fim de superar os inconvenientes (baixa conversão de zeólitas e produtos impuros) causados pelo tratamento hidrotérmico. Na primeira etapa da fusão alcalina ocorre a conversão das fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódio solúveis e na segunda etapa, o produto da fusão é dissolvido em água e segue o tratamento hidrotérmico (IZIDORO, 2013; MOLINA, 2003).

A síntese hidrotermal por fusão tem potencial para a produção em escala para o desenvolvimento de zeólito de cinzas volantes (HONG *et al.*, 2017). Este método utiliza principalmente ativadores alcalinos para converter de SiO_2 e Al_2O_3 em fases cristalinas sob condições hidrotermais (alta temperatura e pressão de saturação da água). Ativadores alcalinos podem enfraquecer a ligação entre SiO_2 e Al_2O_3 nas fases de cristal de quartzo e mulita das cinzas volantes, danificar a estrutura de ligação SiO_2 e Al_2O_3 , produzir um grande número de vazios e extremidades livres e induzir a um estado termodinamicamente instável com a formação solúvel de Si e Al amorfos (CHENG, 2006; *et al.*, 2008). Geralmente os ativadores alcalinos utilizados são NaOH e Na_2CO_3 , em que o componente alcalino ativa a Si e Al para produzir um componente de alta atividade, uma vez que o Na^+ tem um bom efeito na promoção de nucleação e cristalização do processo de síntese de zeólita (YAPING *et al.*, 2019; MURAYAMA *et al.*, 2002).

2.7.3 Processo hidrotérmico precedido de fusão alcalina e dessilicificação

O método das duas etapas de fusão alcalina e dessilicificação antes da síntese das zeólitas convencionais, patenteado por Yaping (2006), consiste na prévia fusão com carbonato de sódio, que melhora significativamente a solubilidade do alumínio e silício da cinza volante. A parte de silicato na cinza fundida é dissolvida em pequena quantidade de água destilada e depois filtrada. O sólido separado por filtração é denominado como cinza volante dessilicada que é mais reativa que a matéria prima é tratada com solução de hidróxido de sódio. A quantidade de aluminossilicato dissolvido da cinza volante dessilicada em soluções de hidróxido de sódio é propícia para sintetizar zeólitas puras. A alta taxa de dissolução do silício limita a extração de alumínio das cinzas volantes e é uma maneira eficaz de melhorar a taxa de dissolução do alumínio e aumentar a razão molar Al/Si na solução alcalina por dessilicificação.

A Tabela 2.2 apresenta uma relação de autores e as metodologias de síntese empregadas partir de cinzas de carvão pelo método de ativação hidrotérmica, na obtenção de fases zeolíticas.

Tabela 2.2. Metodologias de síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão

| Autores | Agentes de ativação | Procedimento hidrotérmico | Tempo de cristalização | Fase zeolítica |
|-------------------------------|---|---|-------------------------------|--|
| Yang L. <i>et al.</i> (2019) | Na ₂ CO ₃ | Fusão alcalina | 4 horas | 4 ^a |
| Yang T. <i>et al.</i> (2019) | NaOH | Fusão alcalina | 6 horas | NaX |
| Feng <i>et al.</i> (2018) | NaOH | Fusão em duas etapas e trat. Hidrotérmico | 24 horas | Zeólita A |
| Tauanov <i>et al.</i> (2018) | NaOH | Clássico | 24 horas | NaP1 |
| He <i>et al.</i> (2016) | NaOH | Fusão alcalina | 24 horas | Sodalita |
| Cardoso <i>et al.</i> (2015) | NaOH 1-3 M | Clássico (aberto) | 24 horas | NaP1, analcima, cancrinita, sodalita e chabazita |
| Deng e Ge (2015) | Na ₂ CO ₃ NaOH | Fusão alcalina Tratamento hidrotérmico | 7 horas | NaP |
| Fungaro <i>et al.</i> (2013) | NaOH | Fusão alcalina | 16 horas | Zeólita A e Zeólita X |
| Rocha Junior (2010) | NaOH 5 M | Clássico (fechado) | 24 horas | Analcima, philipsta, sodalita, tobermorita e zeólita P |
| Izidoro (2008) | NaOH | Clássico | 24 horas | Sodalita e faujasita |
| Yaping <i>et al.</i> (2008) | NaOH Na ₂ CO ₃ | Fusão alcalina e dessilificação* | 10 horas | NaP1 |
| Inada <i>et al.</i> (2005) | NaOH | Clássico | 5 horas | NaP1 e hidroxisodalita |
| Wang <i>et al.</i> (2003) | NaOH | Clássico | 22 horas | NaP1 |
| Murayama <i>et al.</i> (2002) | NaOH 0,5 M Na ₂ CO ₃ 0,75M | Clássico (fechado) | 3 horas | Zeólita P |

* Método desenvolvido e patenteado pelo pelos autores: Ye Yaping, Zeng Xiaoqiang, Qian Weilan, Wang Mingwen, N° 200610112749.0 China.

2.8 ADSORÇÃO

2.8.1 Definição e tipos

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a aptidão de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas devido a capacidade dos componentes adsorvidos se concentrarem sobre a superfície externa, quanto maior essa superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula chama-se adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO *et al.*, 2020; RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física ou fisissorção) e adsorção química ou quimissorção. Na fisissorção, ocorre a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente que envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que tornam as partículas fisicamente presas ao adsorvente. São interações de longo alcance, porém fracas. Esse tipo de adsorção é sempre exotérmica e reversível. É uma reação rápida, ao menos que ocorra a difusão a partir das estruturas porosas. A quimissorção, no entanto, apresenta ligações químicas bem mais fortes por se tratarem de novas ligações resultantes essencialmente da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (PICHINELLI, 2015; CAVALCANTI, 2009).

2.8.2 Mecanismos de adsorção

Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, porém os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes e a distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON; GAST, 1997), pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física. (NASCIMENTO, *et al.* 2020).

A Tabela 2.3 mostra as principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

Tabela 2.3. Diferenças entre fisissorção e quimissorção. Fonte: RUTHVEN (1984).

| Característica | Fisissorção | Quimissorção |
|---------------------------------|--|---|
| Adsorvente | Todos os sólidos | Alguns sólidos |
| Adsorvato | Todos os gases abaixo da temperatura crítica | Alguns gases quimicamente reativos |
| Calor de adsorção | Baixo calor de adsorção: 2 a 6 kcal/mol | Alto calor de adsorção |
| Velocidade de adsorção | Rápida, baixa energia de ativação | Lenta, pode necessitar de uma energia de ativação |
| Cobertura superficial | Monocamada ou camadas múltiplas | Apenas monocamada |
| Aplicação em laboratório | Determinação da área superficial distribuição do raio de poros | Determinação dos sítios ativos e transformação catalítica |

2.8.3 Cinética de Adsorção

Segundo NASCIMENTO *et. al.*, (2020) cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

a) Transferência de massa externa: a qual corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula (camada limite).

b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas descritas acima podem ser observadas na Figura 2.7.

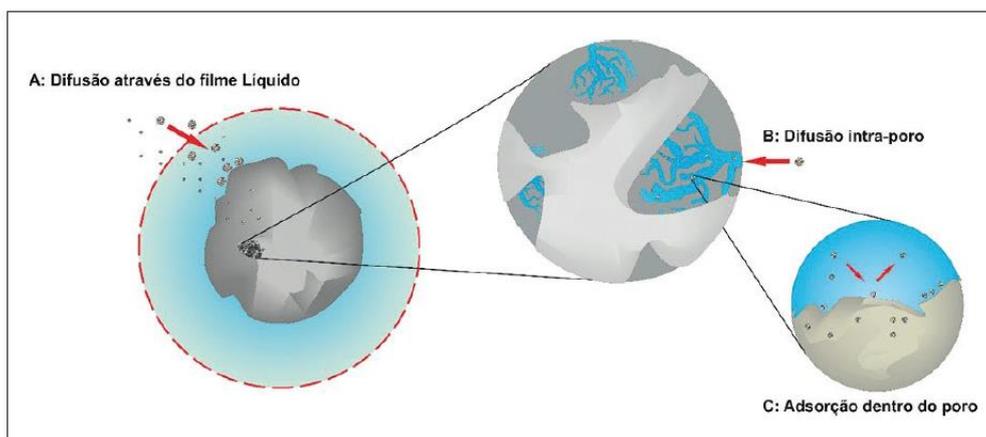


Figura 2.7 – Etapas da cinética de adsorção.
 Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2020.

Para compreensão destes processos/fenômenos da adsorção é realizada a análise da cinética do processo que descreve a velocidade em que o adsorvato estará em contato com o adsorvente e como isso afeta o tempo dessa interação. É uma ferramenta de análise que explica o processo de adsorção e caracteriza as propriedades de superfície do adsorvente (ALGHOUTI *et al.*, 2005).

Para o estudo da cinética, modelos reacionais que consideram a adsorção como uma reação química são utilizados modelos denominados como de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (POPA, 2015; BONETTO, 2016)

2.8.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Em meados do século XIX, Lagergren propôs uma equação empírica para descrição do processo cinético de adsorção dos ácidos oxálico e malônico, assim como o carvão vegetal. A equação de Lagergren, ou equação de pseudo-primeira ordem, foi apresentado como um dos primeiros modelos que descreviam a cinética de processos de adsorção em sistemas de fase líquida e sua forma diferencial é representada pela equação 2.1, onde as quantidades de adsorbato retidos por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo são representadas por q_e e q_t (mg.g^{-1}) e a constante cinética k_1 (min^{-1}) que determina a velocidade em que o sistema alcança o equilíbrio (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

O modelo de pseudo-primeira ordem é apresentado após uma análise simples da cinética de adsorção pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), conforme demonstrado na equação 2.1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 2.1$$

Em que:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

A equação 2.1 pode ser linearizada aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ obtém-se a equação;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 2.2$$

2.8.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentada por Ho é a forma mais aplicada e sua forma diferencial, onde as quantidades de adsorbato retidos por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo são representadas por q_e e q_t (mg g^{-1}), e a constante cinética k_2 (min^{-1}), que depende da concentração inicial de soluto utilizada e que diminui com o aumento da concentração do mesmo. Este modelo assume que a taxa de adsorção é controlada por quimissorção envolvendo forças de valência (eletrostática).

O modelo de pseudo-segunda ordem, que pode ser expresso de acordo com a equação 2.3 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 2.3$$

Em que:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

2.8.3.3 Modelo de Elovich

O modelo de *Elovich* assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e que nem dessorção nem interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície. O efeito crucial da heterogeneidade de energia na superfície em equilíbrio de adsorção nos sistemas de gás / sólido. A equação não linear de *Elovich* é expressa de acordo com a equação 2.4 (DA SILVA, *et. al.*, 2018).

$$t = 1/\beta \ln(1 + \alpha\beta t) \quad 2.4$$

Onde:

α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial;

β (mg g^{-1}) representa a constante de dessorção.

2.8.4 Adsorção em leito fixo

O processo de adsorção também pode ser realizado em outro sistema, além do banho finito, denominado adsorção em coluna. Este processo é conduzido de forma contínua, enquanto no sistema de banho finito o sistema se dá na forma em batelada. Este sistema contínuo ocorre através de colunas de adsorção, sendo o leito composto pelo material adsorvente (selecionado conforme necessidade do processo) que pode estar fixado (leito fixo) ou fluidizado (leito fluidizado).

De modo geral, a coluna de leito fixo é utilizada em sistemas que se deseja a remoção de metais pesados (DOTTO *et al.*, 2017). A representação deste sistema está apresentada na Figura 2.8.

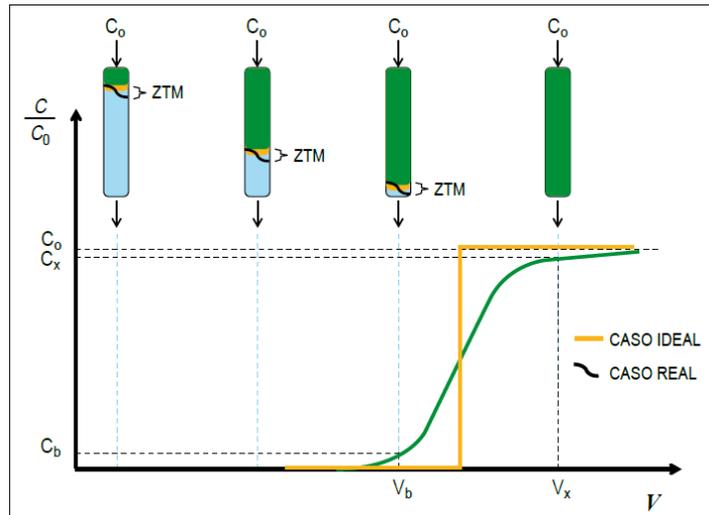


Figura 2.8 – Esquema de adsorção em leito fixo.
 Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2020)

A Figura 2.8 indica que em um sistema de leito fixo, o adsorvato em solução, com fluxo volumétrico e concentração inicial C_0 passa pelo leito adsorvente, de massa m e comprimento Z , e vai sendo transferido da solução para a superfície do sólido. A concentração na saída, que inicialmente é igual a zero, vai aumentando conforme os sítios vão sendo ocupados, até a total saturação do leito. A representação gráfica deste processo é dada pela curva de ruptura (Curva da Figura 2.8). A curva de ruptura é construída a partir da relação da concentração do componente estudado na entrada e na saída da coluna (C/C_0) em intervalos de tempo estabelecidos. A região em que é verificada a maior remoção do componente é chamada de zona de transferência de massa (ZTM). Seu valor depende da temperatura, da concentração do componente, da vazão e das taxas de transferência de massa durante o processo de adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2000; OLIVEIRA, 2019).

2.8.5 Aplicação de zeólitas em adsorção de metais

Do ponto de vista da aplicação de zeólitas em processos de adsorção, trabalhos publicados para estudo de remoção de metais pesados foram selecionados.

Phuoc *et al.*, 2021, estudaram a utilização de metacaulim revestido com zeólita de NaA como adsorvente para estudos de adsorção do íon metal chumbo Pb (II) em uma

configuração de coluna de leito fixo. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção do material aumentou com o aumento da altura da coluna e concentração do afluente e diminuiu com o aumento da taxa de fluxo.

Ezzeddine *et al.*, (2018), estudaram a eficiência de remoção de metais pesados (Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+}) utilizando como adsorvente a zeólita NaX sintética. Ensaio por meio de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo foram realizados. O adsorvente mostrou excelente capacidade de adsorção para os metais estudados, sendo os íons Cobre os de maior remoção devido a influência do pH. O estudo cinético para o sistema em batelada demonstrou que a adsorção obedeceu a um modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo ocorre por meio de quimissorção. Em relação aos ensaios e leito fixo (sistema contínuo) a zeólita também demonstrou boa capacidade de adsorção.

Nguyen, *et al.*, 2015, utilizaram uma zeólita para remover cinco metais pesados (Pb, Cu, Cd, Cr e Zn) de soluções aquosas usando adsorção em experimentos em batelada e em coluna. O adsorvente mostrou boa capacidade de remoção sendo a preferência dada da seguinte forma, $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Zn}$. Os dados para a cinética de adsorção se ajustaram satisfatoriamente aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem com ajustes ligeiramente melhores para o último modelo. O sistema de adsorção em coluna também demonstrou boa capacidade de adsorção.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O experimento foi desenvolvido em 3 fases. Na primeira fase realizou-se o reconhecimento da área do Aterro do Aurá, coletas de amostras de solo e chorume produzidos no aterro realizadas no período de maio de 2015 a março de 2016 e determinação dos teores dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn no Laboratório de Toxicologia, do Instituto Evandro Chagas (SAMAM/IEC/MS). Na segunda fase realizou-se experimentos de sínteses de zeólitas e caracterização do material zeolítico na Universidade Federal do Pará (UFPA), na terceira etapa foram realizados ensaios de adsorção em colunas de leito fixo preenchidas com o material zeolítico produzido na etapa anterior de síntese. O esquema abaixo reproduz as fases experimentais da pesquisa.

- Fase 1 \implies Reconhecimento da área do Aurá;
Determinação dos metais pesados no chorume e solo;
- Fase 2 \implies Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de carvão mineral;
- Fase 3 \implies Ensaios de adsorção de metais, utilizando sistema de batelada e coluna de leito fixo.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXÃO/ATERRO CONTROLADO DO AURÁ

A Amazônia brasileira, é composta por 9 estados, e para esta pesquisa optou-se por um lixão/aterro controlado conhecido como lixão do Aurá, localizado no estado do Pará cuja capital é conhecida como a Metrópole Amazônica Brasileira.

O aterro do Aurá, área destinada para a deposição dos resíduos sólidos na Região Metropolitana de Belém (RMB), localizada dentro da Área de Proteção Ambiental (APA) de Belém situa-se a margem esquerda do Rio Aurá, que por sua vez é afluente do rio Guamá, onde desembocam os igarapés Tucunduba e Água Preta. A Oeste da área do aterro, situados a aproximadamente 1.400 metros de distância, localizam-se os mananciais Bolonha e Água Preta responsáveis pelo abastecimento de água da RMB (BAHIA, 2003), mostrados na Figura 3.1.

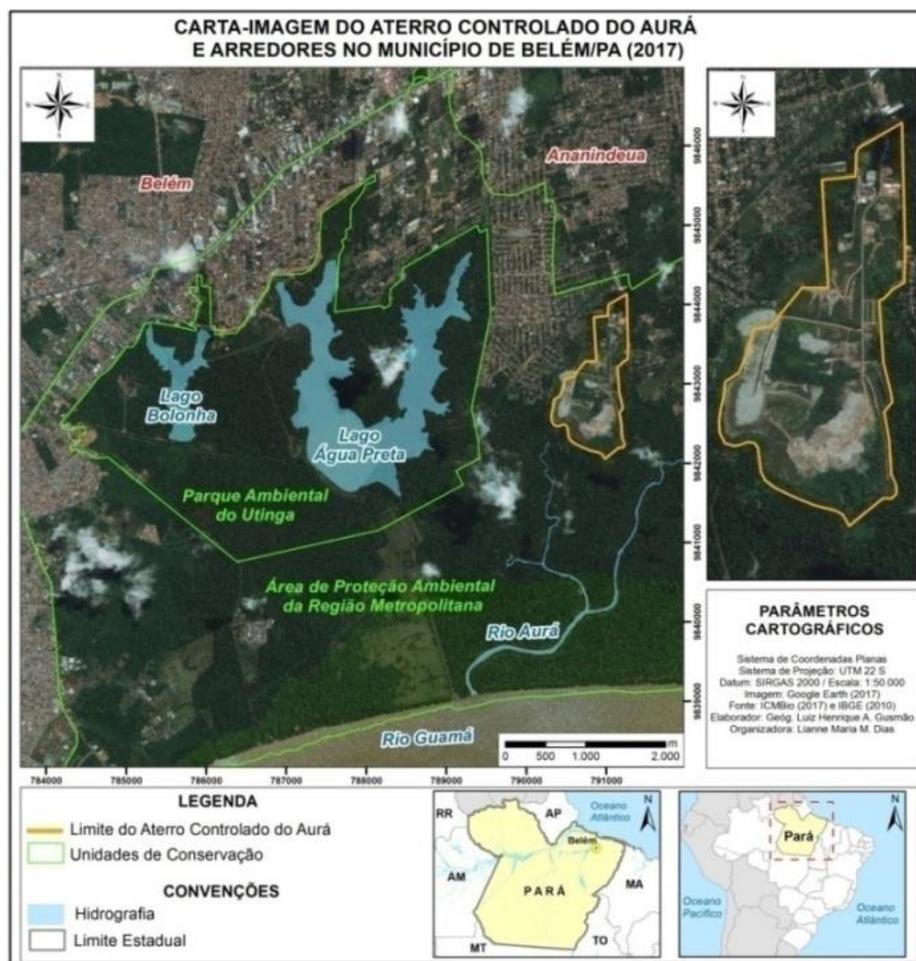


Figura 3.1 - Mapa de localização do aterro do Aurá
Fonte: Autora da tese

Segundo a Secretaria de Saneamento de Belém (SESAN, 2014), o aterro recebia em torno de 1.900t/dia de RSU provenientes da RMB, composta pelos municípios de Ananindeua, Marituba, Benevides, Santa Bárbara e Santa Isabel, e de oito distritos: Belém, Entroncamento, Guamá, Icoaraci, Mosqueiro, Outeiro, Benguí e Sacramento que perfazem 71 bairros, com um território de 50.582,30 ha, sendo a porção continental correspondente a 17.378,63 ha e a porção insular composta por nove ilhas que correspondem a 33.203,67 ha. Os trajetos das coletas dos resíduos sólidos dos municípios que compõem a RMB até a deposição no Aurá podem ser vistos na Figura 3.2.

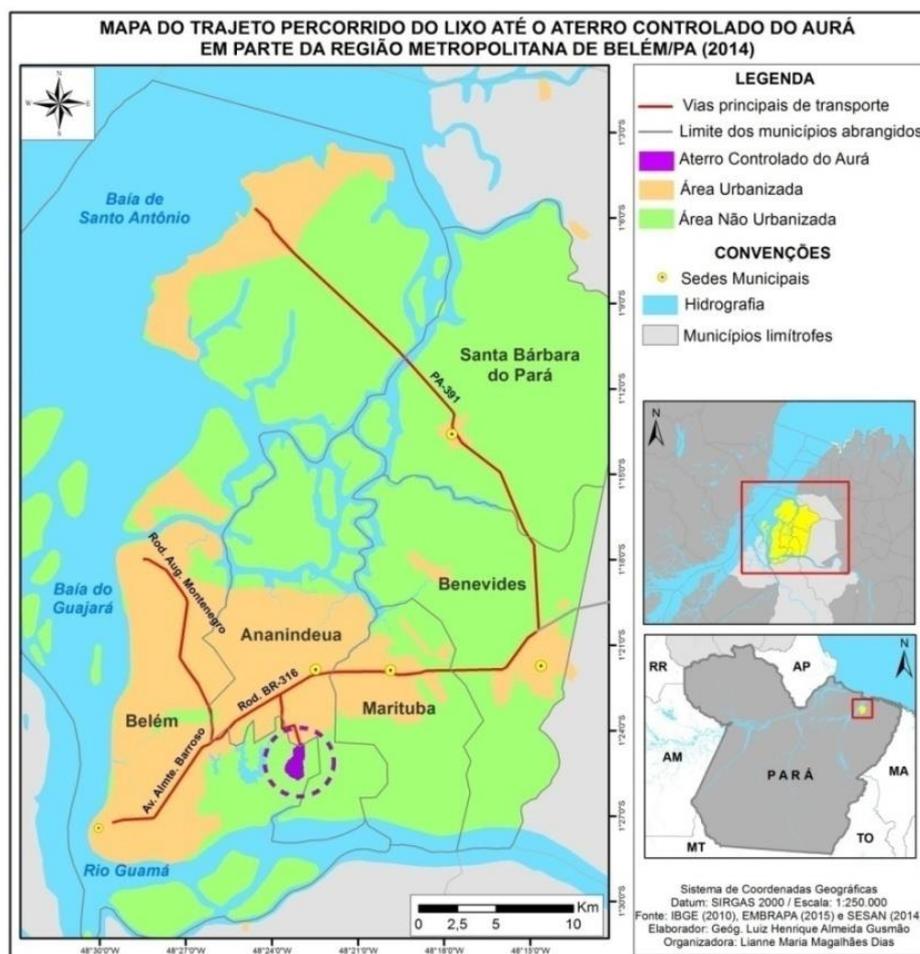


Figura 3.2-Trajetos da coleta dos resíduos sólidos na RMB até o Aterro do Aurá.
 Fonte: Adaptado de SESAN, 2014

3.1.1 Monitoramento das amostras

O monitoramento de coletas das amostras de solo e do líquido lixiviado no aterro controlado do Aurá foi realizado no período de maio de 2015 a março de 2016 através de quatro amostragens, visando abranger o período sazonal que se caracteriza pela predominância de dois períodos, o mais chuvoso que envolve os meses de dezembro a maio (75 %) e o menos chuvoso de junho a novembro (25 %).

3.1.2 Pontos de amostragem no aterro

Os pontos foram distribuídos entre as células desativadas que foram encerradas por terem esgotado sua capacidade máxima de recebimento de resíduos sólidos e a lagoa principal de deposição do líquido percolado no aterro.

Foram selecionados seis pontos para coleta das amostras de chorume e do solo, conforme ilustra a Figura 3.3.

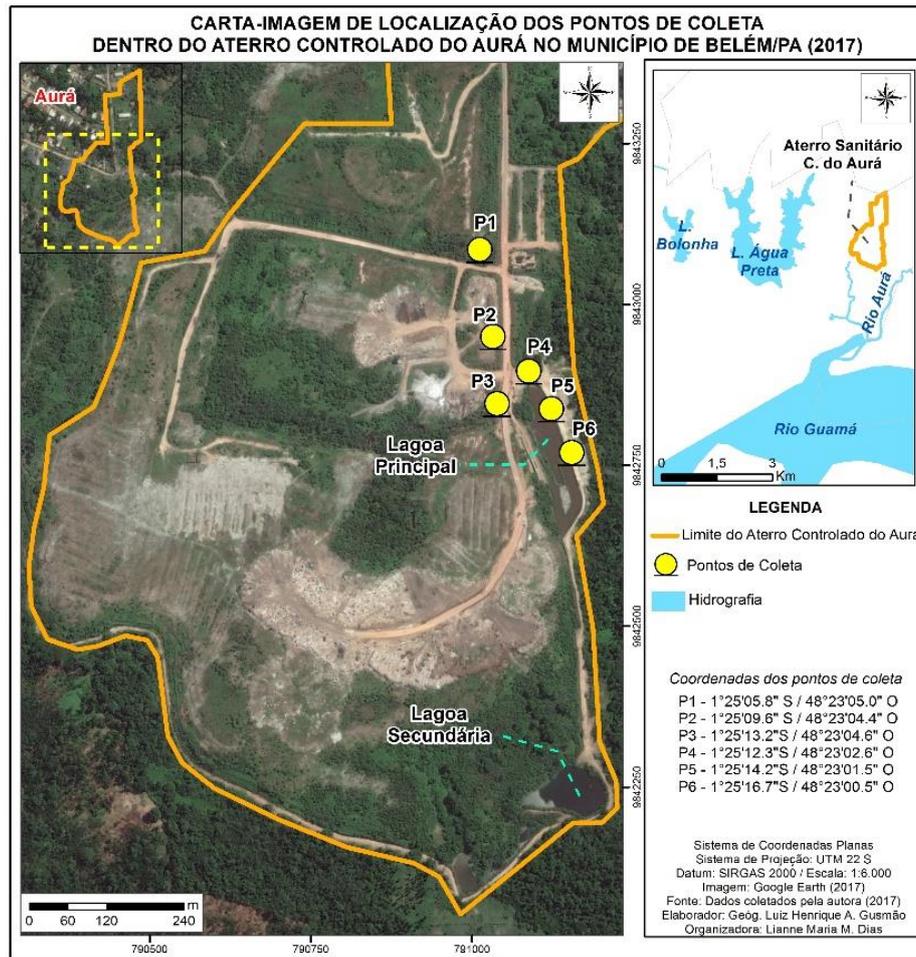


Figura 3.3 - Localização dos pontos de coleta
Fonte: Adaptado via Google Earth

Os pontos P1, P2 e P3 estão localizados na base das células de deposição dos resíduos sólidos. O ponto P1 corresponde à célula formada pela unificação das células 8, 9, 10 e 11. O ponto P2 corresponde à célula formada pela unificação das células 12 e 13. O ponto P3 corresponde à célula que incorpora as células 1, 2, 3, 4 e 5. Todas as células estavam desativadas por terem sua capacidade máxima de recebimento de resíduos sólidos se exaurido. Os pontos P4, P5 e P6 estão localizados na margem esquerda da lagoa principal de deposição de chorume.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DO ATERRO

A amostragem do solo foi realizada em duplicata com o auxílio de um trado manual de 6 cm de diâmetro, Figura 3.4. As amostras nos pontos P1, P2 e P3 foram coletadas a uma profundidade de 30 a 40 cm nas valas situadas na base das células do aterro por onde o chorume escoava em direção a lagoa de deposição. As amostras coletadas nos pontos P4, P5 e P6, denominadas de SL4, SL5 e SL6 foram realizadas nas margens da lagoa principal de deposição de chorume.



Figura 3.4 - Coleta de solo na base da célula (a) e lagoa de deposição de chorume (b).

Fonte: Autora da tese

As amostras de solo foram armazenadas em sacos plásticos, identificadas com a letra S de solo seguida da identificação do ponto de coleta e transportadas para o Laboratório de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química na Universidade Federal do Pará (LEQ/FEQ/UFPa) onde foram dispostas em bandejas para secagem a temperatura ambiente por um período de sete dias e posterior peneiramento para obtenção da fração com granulometria abaixo de 0,075 mm diâmetro para homogeneizar o tamanho das partículas dos solos .

3.2.1 Determinação do pH do solo

O pH do solo foi determinado pelo método da Embrapa, transferiram-se 10 g de solo e 25 mL de água deionizada para um erlenmeyer com capacidade de 50 mL. Agitou-se a mistura durante 5 min e deixou-se em repouso por mais 20 min. Fez-se a determinação do pH na suspensão, utilizando PHmetro de bancada da marca Quimis, modelo Q400AS.

3.2.2 Análise de metais do solo

A determinação da concentração total dos metais foi realizada no Laboratório de Toxicologia, do Instituto Evandro Chagas (SAMAM/IEC/MS). O procedimento padrão de tratamento das amostras inclui a dissolução de $0,250 \pm 0,001$ g da fração fina em tubos de borossilicato e submetidos a temperatura de 150 °C por 2h em sistema de microondas da marca CEM, modelo MARS5, obedecendo as seguintes etapas: decomposição da amostra, com uma mistura composta por 1 mL de HCl concentrado (Merck P.A.) e 3 mL de HNO₃ concentrado (Merck P.A.); após digestão parcial, foi adicionado 1 mL de HF concentrado (Merck P.A) às amostras, para a dissolução do precipitado, e submetida novamente a aquecimento; em seguida adicionou-se 2 mL de H₃BO₃ (Merck P.A) para complexação de fluoretos remanescentes, e novamente submetida a aquecimento, em seguida a mistura resultante (após resfriamento) foi transferida quantitativamente para frascos graduados e aferidos para 25 mL para determinação dos metais estudados.

A análise dos metais (em sua forma total) cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) foi realizada através da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP OES), modelo Vista-MPX CCD simultâneo (Varian, Mulgrave, Austrália), configuração axial e equipado com um sistema de amostragem automático (SPS-5). O controle das condições operacionais do ICP- OES foi realizado com o software ICP Expert Vista.

A exatidão do método analítico na análise das amostras de solo foi avaliada por meio de concentrações conhecidas dos metais da amostra de referência certificada SRM 2711 - Montana II Soil, que apresentaram as seguintes porcentagens de recuperação; Cd ($102 \pm 10,6$), Cr ($114 \pm 29,8$), Cu ($108 \pm 9,0$), Mn ($112 \pm 12,1$), Ni ($98 \pm 11,5$), Pb ($84 \pm 8,6$) e Zn ($101 \pm 12,6$).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME NO ATERRO

As coletas das amostras do líquido lixiviado foram realizadas em duplicata, no ponto topograficamente mais baixo das células (pontos P1, P2 e P3), sendo denominadas de CC1, CC2 e CC3, e os pontos localizados à margem da lagoa receptora dos efluentes líquidos (pontos P4, P5 e P6) foram denominadas de CL4, CL5 e CL6, ilustrados na Figura 3.5. A nomenclatura adotada corresponde a C (chorume), C (célula) e em seguida o numeral correspondente ao ponto de coleta. As denominadas de CL4, CL5 e CL6 realizadas nas margens da lagoa principal de deposição de chorume, corresponde a C (chorume), L (lagoa) e em seguida o numeral correspondente ao ponto de coleta.



Figura 3.5 - Coleta do chorume na base do aterro(a) e lagoa de deposição (b).

Fonte: Autora da tese

As amostras do chorume foram acondicionadas em garrafas de polipropileno com capacidade de 1 L previamente esterilizadas com HNO_3 5 % (v/v) e água destilada. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Engenharia Química, da Universidade Federal do Pará (LEQ/FEQ/UFPa), acidificadas com 5 mL de HNO_3 concentrado (Merck P.A) e mantidas sob refrigeração a 4 °C até o momento da análise química dos metais.

3.3.1 Determinação do pH do chorume

Os valores de pH das amostras de chorume foram determinados em campo com auxílio de pHmetro da marca Hanna, modelo HI 8424.

3.3.2 Análise de metais no chorume

A análise quantitativa dos metais nas amostras de chorume foi realizada no Laboratório de Toxicologia da Seção de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas (SAMAM/IEC/MS), em duas etapas, digestão e análise por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP OES), modelo Vista- MPX CCD simultâneo (Varian, Mulgrave, Austrália), configuração axial e equipado com um sistema de amostragem automático (SPS - 5).

Na etapa da digestão foram retiradas alíquotas de 5 mL do chorume e colocadas em tubos de borossilicato, adicionado HNO₃ concentrado (Merck P.A), em seguida digeridas durante 40 min em micro-ondas da marca Berghof, modelo Speedwave4. Após a digestão as amostras foram transferidas para tubos Falcons e aferidas em 15 mL com água deionizada para serem determinadas as concentrações dos metais de interesse do estudo.

A determinação das concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foi realizada através da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP-OES), modelo Vista- MPX CCD simultâneo (Varian, Mulgrave, Austrália), configuração axial e equipado com um sistema de amostragem automático (SPS-5). O controle das condições operacionais do ICP OES foi realizado com o software ICPExpert Vista. O teste de linearidade da curva foi avaliado a partir de soluções padrões da marca Specsol, preparadas através do método de diluição, abrangendo a faixa de 1 a 32 mg L⁻¹ partindo de uma concentração de 1.000 mg L⁻¹.

A exatidão do método analítico na análise das amostras de chorume foi avaliada por meio de concentrações conhecidas dos metais da amostra de referência certificada TDMA 64.2 - Environment Canadá, que apresentaram os seguintes percentuais médios de recuperação; Cd (113±10,4), Cr (114±7,9), Cu (112±11,4), Mn (111±11,6), Ni (113±11,3), Pb (98±14,2) e Zn (118±11,6).

3.4 SÍNTESES HIDROTÉRMICAS DE ZEÓLITAS

Os materiais utilizados nas sínteses de zeólitas foram:

Cinza volante de carvão mineral; Hidróxido de sódio (NaOH); Carbonato de Sódio (Na_2CO_3); Silicato de Sódio (Na_2SiO_3); Ácido Clorídrico (HCl); Água destilada; Papel de filtro (faixa azul);

3.4.1 Cinza de carvão

Todas as sínteses hidrotérmicas de zeólitas utilizaram como material de partida a cinza volante de carvão mineral, oriunda da queima do carvão mineral em fornalhas de leito fluidizado circulante, coletadas no ciclone instalado na saída da fornalha, a qual foi fornecida pela refinaria de alumina Hydro Alunorte, situada no município de Barcarena, no estado do Pará- BR.

3.4.2 Processo de síntese

Os processos hidrotérmicos de sínteses foram realizados em sistema aberto mostrado na Figura 3.6.



Figura 3.6 -Sistema dinâmico de síntese hidrotermal de zeólita.

Fonte: Autora da tese

O sistema é composto por manta aquecedora, reator de vidro com fundo redondo, contendo 3 bocas com juntas esmerilhadas e capacidade de 3 L. Na via central do balão foi acoplado o agitador mecânico da marca Quimis e nas vias laterais o condensador de refluxo e termopar da marca Fisatom para controle da temperatura.

3.4.3 Metodologia adotada nos experimentos de sínteses de zeólitas

A síntese de zeólitas foi investigada por dois métodos: (1) síntese hidrotérmica clássica e (2) fusão alcalina com Na_2CO_3 antes da síntese hidrotérmica.

No processo de síntese a temperatura foi mantida em 100°C e foram testadas as seguintes variáveis:

Material de partida:

Cinza in natura fundida com Na_2CO_3 ;

Cinza calcinada a 650°C ;

Cinza calcinada a 600°C e lavada com HCl (1:2);

Fonte de sódio como meio reacional:

NaOH

Na_2CO_3

$\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$;

Concentrações do meio reacional;

Adição de fonte extra de silício: Na_2SiO_3

Razão solução/cinzas;

Tempo reacional.

A metodologia adotada nas sínteses hidrotérmicas dos 6 experimentos, que foram denominados de: ZSD (síntese de zeólita experimento D), ZSG (síntese de zeólita experimento G), ZSH (síntese de zeólita experimento H), ZSJ (síntese de zeólita experimento J), ZSK (síntese de zeólita experimento K) e ZSO (síntese de zeólita experimento O), foram realizadas sob diferentes condições que estão relacionadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Condições experimentais de sínteses hidrotérmicas de zeólitas

| Parâmetros | Experimentos | | | | | |
|---|--------------|------|-----|-----|------|------|
| | ZSD | ZSG | ZSH | ZSJ | ZSK | ZSO |
| CIN ^(a) (g) | - | - | 160 | 160 | - | - |
| CVC ^(b) (g) | 125 | - | - | - | 150 | 150 |
| CCL ^(c) (g) | - | 60 | - | - | - | - |
| NaOH (M) | 1 | 2,75 | 1,5 | 1,5 | 4,62 | 3,62 |
| Fusão Na ₂ CO ₃ (g) | - | - | 240 | 240 | - | - |
| Na ₂ CO ₃ (M) | 4 | - | - | - | - | 1,28 |
| Na ₂ SiO ₃ (g) | - | - | - | 40 | 160 | 160 |
| Razão Solução/Sólido (mL g ⁻¹) | 8 | 7,5 | 8 | 8 | 10 | 8 |
| Temperatura de síntese (°C) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Tempo (h) | 2 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |

(a): Cinza volante *in natura*(CIN).(b): Cinza volante calcinada a 650°C (CVC).

(c): Cinza volante calcinada a 650°C e lavada com solução de HCl 1:2 (CCL).

O tempo necessário para formação de zeólitas nos experimentos foi previamente verificado retirando-se alíquotas a cada 2 h em um intervalo de 12 h de reação de síntese para o acompanhamento da formação dos produtos zeolíticos. As alíquotas foram retiradas com auxílio de uma seringa nos tempos estabelecidos, filtradas e lavadas com água destilada para cessar a reação e atingir o pH aproximadamente 8. Na sequência as alíquotas foram colocadas na estufa por 12 h a 100 °C para secagem. Para observar a formação de produto zeolítico e estabelecer o tempo ideal de síntese todas as alíquotas foram encaminhadas para análise de difração de raio X.

3.4.4 Síntese a partir da fusão da cinza volante *in natura* com Na₂CO₃

O tratamento prévio da cinza volante *in natura* (CIN) por ativação alcalina tendo como referência estudos realizados por YAPING *et al.*, (2008), ocorreu pela fusão da CIN com Na₂CO₃ P.A, na proporção de 1:1,5 (cinza volante: carbonato de sódio em peso).

A CIN e o fundente foram pesados e misturados, em seguida a mistura foi aquecida em cadinho de níquel à 800 °C por 2 h, o produto fundido apresentou uma coloração verde (Figura 3.7).



Figura 3.7- Cinza *in natura* após fusão com Na_2CO_3 .
Fonte: Autora da tese

Após resfriamento do cadinho em dessecador, a mistura foi retirada com auxílio de espátula e triturada em gral de ágata com auxílio de pistilo, sendo posteriormente moídas no moinho de bolas de bancada da marca Marconi, modelo MA 500/CFT, durante 45 min a 300 rpm para obtenção da mistura em uma textura fina e homogênea para ser utilizada no processo de síntese de zeólitas.

3.4.4.1 Parâmetros adotados na síntese de zeólita nos experimentos ZSH e ZSJ

A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros adotados nos experimentos de síntese de zeólitas com prévia ativação alcalina da CIN por fusão com Na_2CO_3 , denominados como ZSH e ZSJ.

Tabela 3.2. Parâmetros dos experimentos ZSH e ZSJ na síntese de zeólitas

| Parâmetros | Experimentos | |
|---|--------------|------|
| | ZSH | ZSJ |
| Massa de CIN (g) | 160 | 160 |
| Massa de Na ₂ CO ₃ (g) | 240 | 240 |
| Massa de Na ₂ SiO ₃ (g) | | 40 |
| Temperatura de fusão (°C) | 800 | 800 |
| Tempo de fusão (°C) | 3 | 3 |
| Massa da mistura fundida utilizada na síntese (g) | 90 | 220 |
| Concentração de NaOH (M) | 1,5 | 1,5 |
| Massa de NaOH (g) | 60 | 60 |
| Volume de água (mL) | 720 | 1760 |
| Razão solução/cinza (mL g ⁻¹) | 8 | 8 |
| Temperatura de síntese (°C) | 100 | 100 |
| Tempo de reação (h) | 8 | 8 |

CIN: Cinza volante *in natura*; ZSH: Síntese de zeólitas experimento H; ZSJ: Síntese de zeólitas experimento J.

3.4.4.2 Procedimentos de síntese dos experimentos ZSH e ZSJ

Nos experimentos ZSH e ZSJ pesou-se a mistura de CIN previamente fundida com Na₂CO₃ PA. Em seguida levou-se a um balão de 3 vias contendo a solução de NaOH 1,5 M, sendo que no experimento ZSJ adicionou-se Na₂SiO₃ como fonte extra de silício, a uma temperatura de 100 °C sob agitação constante de 270 rpm durante 8 h. Após esse tempo o balão foi resfriado, a suspensão foi transferida para um becker, filtrada com papel de filtro, o sólido repetidamente lavado com água destilada até obter o valor de pH aproximadamente 8, seco em estufa a 105 °C por 12 h, resfriado em dessecador e em posteriormente encaminhado para caracterização do produto de síntese obtido no processo. As etapas do processo de síntese podem ser visualizadas na Figura 3.8

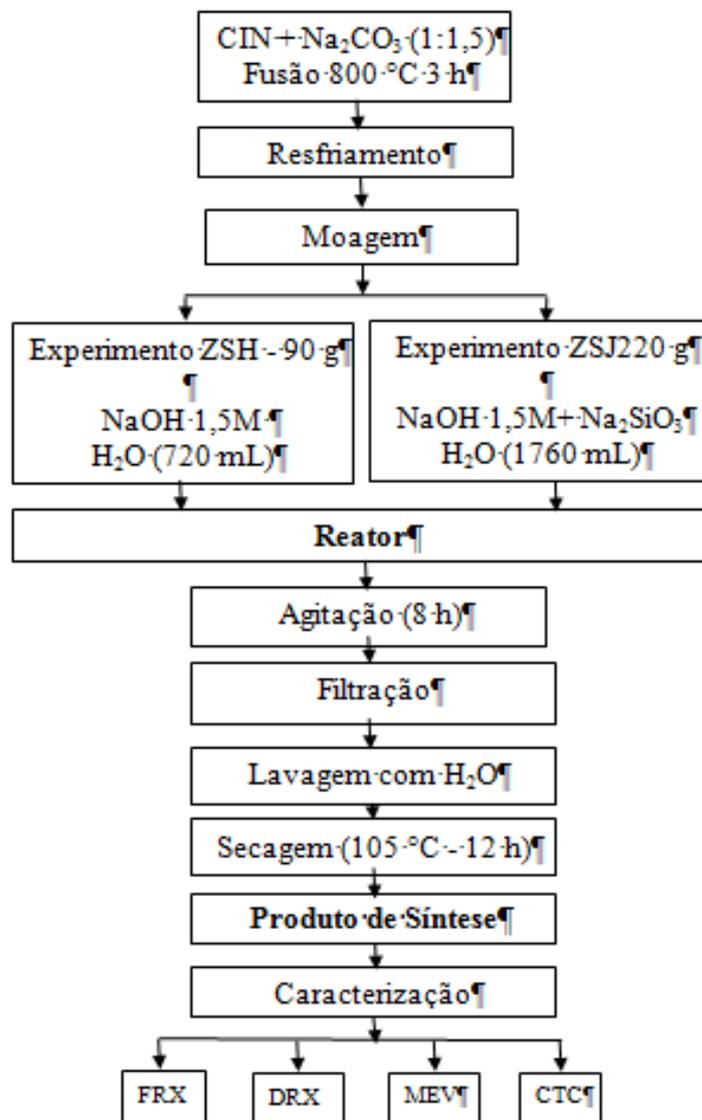


Figura 3.8 - Fluxograma de síntese dos experimentos ZSH e ZSJ

3.4.5 Sínteses a partir da calcinação da cinza volante

O tratamento prévio da cinza volante *in natura* (CIN) por calcinação foi realizada em forno mufla a 650 °C por 3 horas. A calcinação teve como objetivo a eliminação de resíduos de carbono, em decorrência da queima incompleta do carvão mineral, a fim de diminuir o efeito negativo desta fase durante a síntese (ROCHA JUNIOR, 2011). Após a calcinação da cinza adotou-se a nomenclatura CVC para designar de cinza volante calcinada.

3.4.5.1 Parâmetros adotados no experimento ZSD

A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros do experimento ZSD que foram adotados na síntese hidrotérmica de zeólitas, com prévia ativação térmica da CIN por calcinação, tendo como fonte de sódio os reagentes alcalinos NaOH e Na₂CO₃.

Tabela 3.3. Parâmetros do experimento ZSD na síntese de zeólitas

| Parâmetros | Experimento ZSD |
|---|-----------------|
| Massa de CVC (g) | 125 |
| Concentração de NaOH (M) | 1 |
| Massa de NaOH (g) | 40 |
| Concentração de Na ₂ CO ₃ (M) | 4 |
| Massa de Na ₂ CO ₃ (g) | 424 |
| Volume de água (mL) | 1.000 |
| Razão Solução/ Sólido (mLg ⁻¹) | 8 |
| Temperatura de síntese (°C) | 100 |
| Tempo de reação (h) | 2 |

CVC: Cinza volante calcinada a 650 °C; ZSD: síntese de zeólita experimento D

3.4.5.2 Procedimento de síntese do experimento ZSD

Pesou-se 125 g de CVC e levou-se a um balão de 3 vias adicionando uma solução de 1000 mL contendo NaOH 1 M e Na₂CO₃ 4 M a uma temperatura de 100 °C, sob agitação constante de 270 rpm durante 2 h. Após esse tempo o balão foi resfriado, o material sintetizado foi transferido para um becker, filtrado com papel de filtro, o sólido lavado com água destilada até obter o pH aproximadamente 8, seco em estufa a 105 °C por 12 h, e em seguida encaminhado para caracterização a fim de observar o produto de síntese obtido no processo. As etapas do processo de síntese podem ser visualizadas na Figura 3.9.

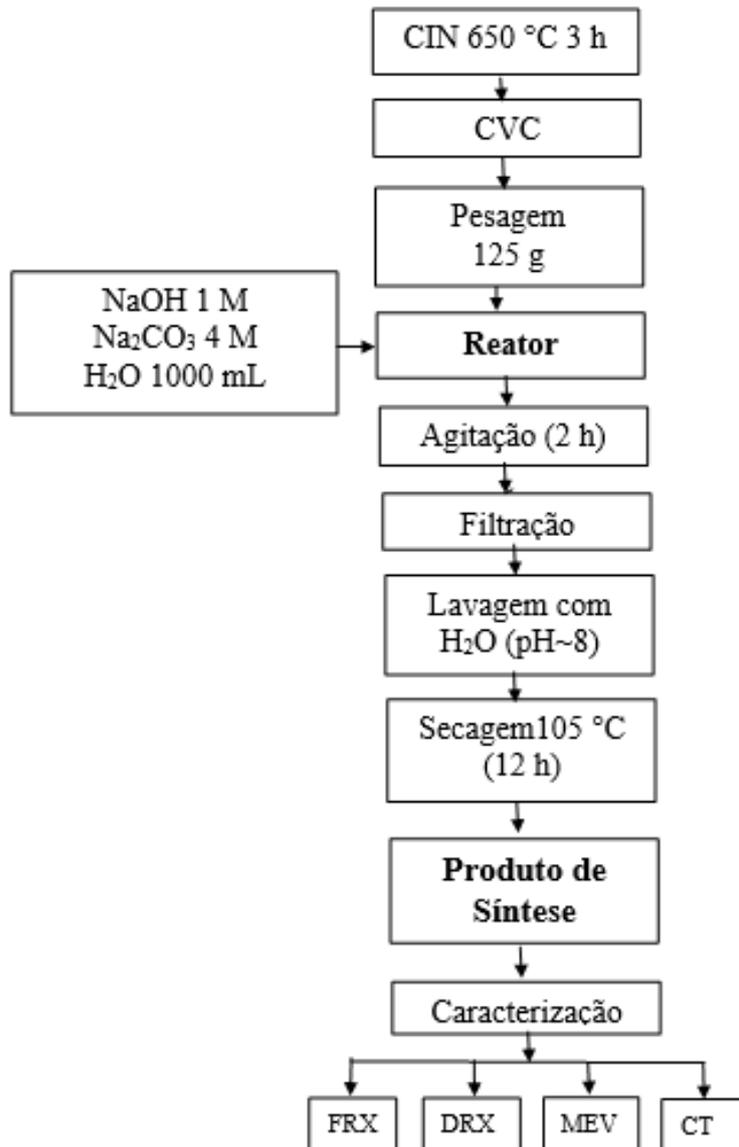


Figura 3.9 -Fluxograma de síntese do experimento ZSD

3.4.5.3 - Parâmetros adotados nos experimentos ZSK e ZSO

A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros dos experimentos ZSK e ZSO que foram adotados na síntese hidrotérmica alcalina de zeólitas com prévia calcinação da CIN a 650 °C, tendo como fonte de sódio o reagente NaOH para o experimento ZSK, e os reagentes NaOH e Na₂CO₃ para o experimento ZSO.

Tabela 3.4 -Parâmetros dos experimentos ZSK e ZSO na síntese de zeólitas

| Parâmetros | Experimentos | |
|---|--------------|------|
| | ZSK | ZSO |
| Massa de CVC (g) | 150 | 150 |
| Massa de Na ₂ CO ₃ (g) | - | 174 |
| Concentração de Na ₂ CO ₃ (M) | - | 1,28 |
| Massa de NaOH (g) | 296 | 150 |
| Concentração de NaOH (M) | 4,62 | 3,62 |
| Massa de Na ₂ SiO ₃ (g) | 160 | 160 |
| Volume de água (mL) | 1500 | 1200 |
| Razão Solução/Sólido (mL g ⁻¹) | 10 | 8 |
| Temperatura de síntese (°C) | 100 | 100 |
| Tempo de reação (h) | 8 | 8 |

CVC: Cinza volante calcinada a 650 °C. ZSK: síntese de zeólita experimento K. ZSO: síntese de zeólita experimento O.

3.4.5.4 - Procedimento de síntese dos experimentos ZSK e ZSO

Pesou-se 150 g de CVC e levou-se a um balão de 3 vias adicionando uma solução de 1500 mL contendo NaOH 4,62 M e 160 g de Na₂SiO₃ para o experimento ZSK e solução de 1200 mL contendo NaOH 3,62 M, Na₂CO₃ 1,28 M e 160 g de Na₂SiO₃ como fonte adicional de silício para o experimento ZSO. Ambos procedimentos foram realizados a uma temperatura de 100 °C, sob agitação constante de 270 rpm durante 8 h. Após esse tempo o balão foi resfriado, o material sintetizado foi transferido para um becker, filtrado com papel de filtro, o sólido lavado com água destilada até obter o pH aproximadamente 8, seco em estufa a 105 °C por 12 h e em seguida encaminhado para caracterização a fim do produto de síntese obtido no processo. As etapas do processo de síntese podem ser visualizadas na Figura 3.10.

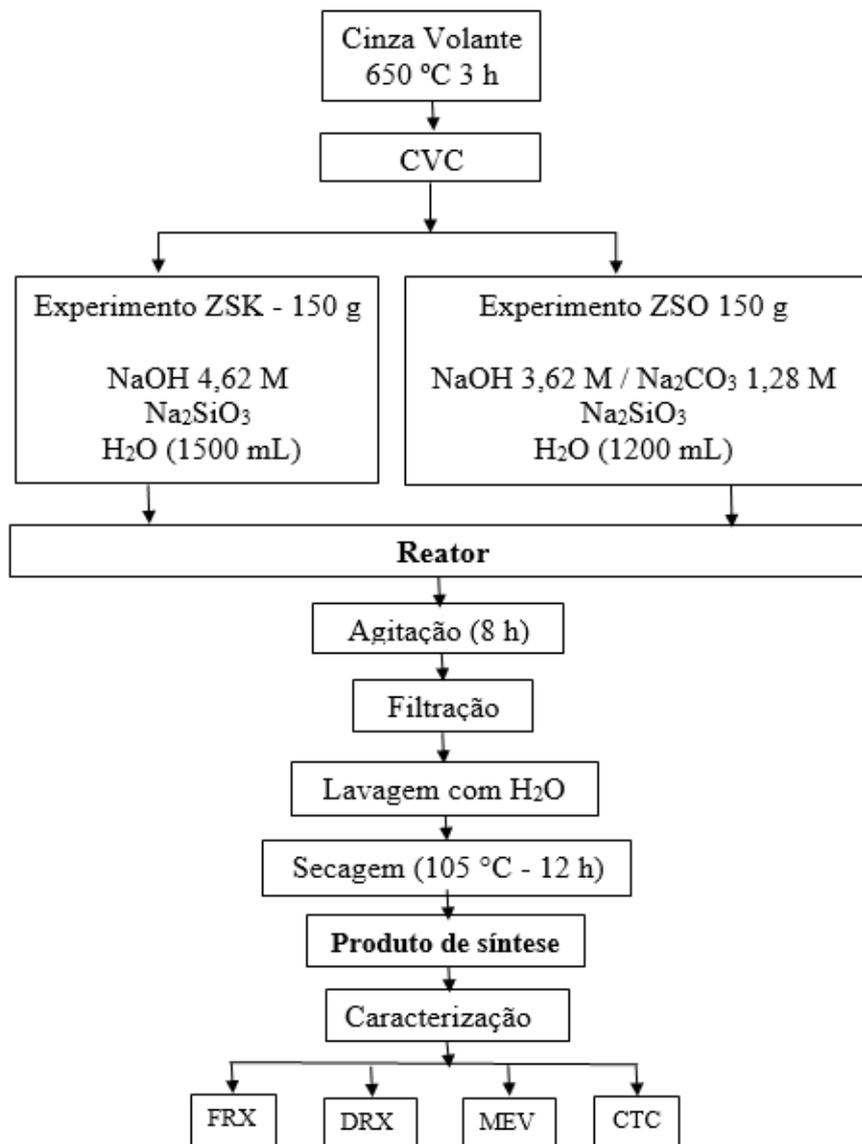


Figura 3.10 - Fluxograma de síntese de zeólitas dos experimentos ZSK e ZSO

3.4.6 Síntese a partir da calcinação da cinza volante e lavagem com ácido clorídrico

No tratamento prévio da cinza volante calcinada seguida de lavagem com ácido clorídrico seguiu metodologia adaptada de Wang *et al.*, (2007). A lavagem ácida da CVC com solução de HCl consistiu em pesar 200 g da cinza volante calcinada a 650 °C e deixar reagindo em um becker contendo uma solução de 100 mL de HCl (20 %) por 45 min, em seguida foi agitada, filtrada e lavada com água destilada até pH aproximadamente 7 e seca em estufa a 100 °C por 8 h.

3.4.6.1 Parâmetros adotados no experimento ZSG

A Tabela 3.5 apresenta os parâmetros do experimento ZSG que foram adotados na síntese hidrotérmica alcalina de zeólitas com prévia calcinação da cinza a 650 °C seguida de lavagem com ácido clorídrico.

Tabela 3.5 -Parâmetros do experimento ZSG na síntese de zeólitas

| Parâmetros | Experimento ZSG |
|---|-----------------|
| Massa de CCL ^(a) | 60 |
| Concentração de NaOH (M) | 2,75 |
| Massa de NaOH (g) | 40 |
| Volume de água (mL) | 450 |
| Razão Líquido/ Sólido (mL g ⁻¹) | 7,5 |
| Temperatura de síntese (°C) | 100 |
| Tempo de reação (h) | 8 |

CCL: Cinza volante calcinada e lavada com solução de HCl 20 %; ZSG: síntese de zeólitas experimento G.

3.4.6.2 Procedimento de síntese do experimento ZSG

No experimento ZSG adaptou-se a metodologia de Wang *et al.*, (2007), realizando lavagem da cinza volante calcinada com solução de HCl 20 % (na proporção 10 mL da solução para 2 g de cinza), previamente calculada por estequiometria. O sistema foi agitado por um período de 45 min, em seguida o filtrado foi lavado com água destilada até pH neutro e seco na estufa a 105 °C.

Na etapa do processo de síntese pesou-se 60 g da cinza volante calcinada e lavada com HCl, levou-se a um balão de 3 vias adicionando uma solução de 1000 mL contendo NaOH 1,5 M e Na₂CO₃ 4 M a uma temperatura de 100 °C, sob agitação constante de 270 rpm durante 8 h. Após esse tempo o balão foi resfriado, o material sintetizado foi transferido para um becker, filtrado com papel de filtro, lavado com água destilada até obter o pH aproximadamente 8, seco em estufa a 105 °C por 12 h e em seguida encaminhado para caracterização do produto de síntese obtido no processo. As etapas do processo de síntese podem ser visualizadas na Figura 3.11.

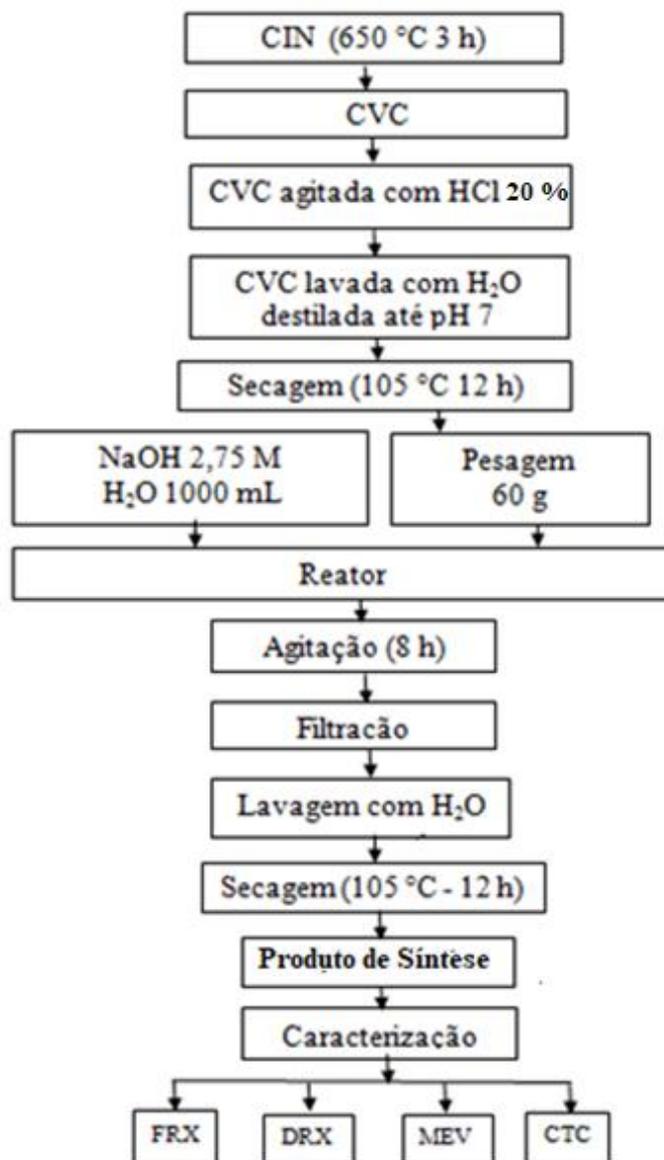


Figura 3.11.-Fluxograma de síntese do experimento ZSG

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE E DOS PRODUTOS ZEOLÍTICOS

A cinza volante de carvão mineral *in natura* (CIN), calcinada a 650 °C (CVC) e calcinada e lavada com HCl (CCL) e os produtos de síntese obtidos nos experimentos ZSD, ZSG, ZSH, ZSJ, ZSK, ZSO foram submetidos a análises de caracterização química, mineralógica e física.

3.5.1 Perda por calcinação

O conteúdo de perda por calcinação da cinza *in natura* e das cinzas submetidas a tratamento prévio por calcinação e lavagem com HCl foram calculados de acordo com a perda de massa das amostras submetidas ao aquecimento a 950 °C em mufla por 2 h. A massa utilizada foi de 1,000 g.

3.5.2 Composição mineralógica

As análises de Difração de raios X para identificação de fases nas amostras de cinza volante de carvão e dos produtos zeolíticos obtidos nos experimentos foram realizadas pelo método do pó em lâmina escavada de vidro, utilizando-se um difratômetro de raios X D8 Advance da Bruker com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye com as seguintes condições de análise: Tubo de Cu, fonte de radiação de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), Voltagem do tubo de 40 kV, Corrente do tubo de 40 mA, fenda divergente de 0,6mm, fenda Soller de 2,5°, filtro $K\beta$ de Ni e faixa angular (2θ) variando de 5 a 75° e tempo total de coleta 1786 s. As análises foram realizadas no Laboratório de difração de raios X, da Faculdade de Física, da Universidade Federal do Pará (UFPA).

A aquisição de dados feito com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o *software X'Pert High Score* versão 2.1b, da *PA Nalytical*, consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

3.5.3 Composição química

A composição química das amostras de cinzas de carvão e dos produtos de síntese de zeólitas obtidos a partir de cinza volante de carvão foi determinada por Fluorescência de raios X (FR-X), técnica instrumental e não destrutiva, que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra utilizando as intensidades dos raios X característicos emitidos.

A concentração dos vários elementos de interesse nas amostras de cinza volante, na forma *in natura*, calcinada e lavada com ácido clorídrico e dos produtos zeolíticos

obtidos nos experimentos foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia da marca *Shimadzu* modelo EDX –700 utilizando um sistema tubo de raios X com alvo metálico de Rh, no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC), localizado na Universidade Federal do Pará (UFPA).

3.5.4 Composição morfológica

A verificação da morfologia dos materiais de partida e dos produtos zeolíticos obtidos nesse estudo foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As amostras foram colocadas em suporte metálico e recobertas com um filme fino de ouro para torná-las condutora e gerar uma imagem de melhor resolução. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA VP pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons de 80 μA , distância de trabalho igual a 8,5 mm, voltagem de aceleração constante de 10 kv (imagens de elétrons secundários) e voltagem de aceleração de 20 kv (imagens de elétrons retroespalhados).

As imagens foram obtidas no Laboratório de Microanálise do Instituto de Geociências (IG) da UFPA.

3.5.5 Capacidade de troca catiônica

Os estudos de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da cinza e dos produtos de síntese de zeólitas foram determinados por processo de duas etapas, seguindo procedimento de Izidoro (2013). A primeira etapa tem a finalidade de deslocar íons originalmente presentes nas cavidades dos adsorventes pelo Na^+ e a segunda etapa por meio da mistura das amostras com acetato de amônio provocar o deslocamento do Na^+ pelo NH_4 .

Na primeira etapa, pesou-se 1,000 g da amostra contendo 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L^{-1} que foi agitada a 120 rpm em temperatura ambiente por 24 h. Em seguida a suspensão foi filtrada, o sólido retido no papel de filtro foi lavado com 1 L de água destilada e seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na segunda etapa, o sólido seco foi pesado e submetido à saturação com de acetato de amônio 1 mol L^{-1} , com relação $0,01 \text{ g mL}^{-1}$, por agitação a 120 rpm à

temperatura ambiente por 24 h. A suspensão foi filtrada e o íon Na^+ deslocado pelo íon NH_4^+ foi determinado pelo espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

A quantidade do íon sódio expressa em mg L^{-1} foi convertida em unidades usuais de CTC, miliequivalente-grama (mEq g^{-1}).

3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados preliminarmente em batelada utilizando como adsorvente os produtos zeolíticos ZSD, ZSH, ZSJ, ZSK e ZSO e como adsorvato uma solução multicomponente contendo íons Cu^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} e Mn^{+2} . Este ensaio foi utilizado para selecionar o produto de síntese que apresentou a melhor capacidade de adsorção. A partir desta seleção o adsorvente foi submetido aos ensaios de cinética de adsorção em batelada e em estudo de coluna de leito fixo.

3.6.1 Materiais

3.6.1.1 Adsorvente

Os adsorventes utilizados nos experimentos de adsorção em batelada foram os produtos de síntese de zeólitas dos experimentos ZSD, ZSH, ZSJ, ZSK e ZSO e nos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foi selecionado o produto de síntese do experimento ZSO.

3.6.1.2 Adsorvato

Para simular os metais presentes no lixiviado do aterro do Aurá, preparou-se uma solução sintética contendo os íons metálicos de Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2} a partir de seus respectivos sais, adquiridos da marca NEON de pureza (P.A): nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), preparada com água ultrapura obtida através do sistema purificador do tipo Millipore Milli - Q.

3.6.1.3 Areia

A areia foi utilizada como material compactante do material zeolítico na coluna de leito fixo. A areia foi tratada com solução de ácido nítrico 5 % (Merck P.A), permanecendo em contato com a solução por 24 h para remoção de impurezas e em seguida houve a lavagem com água destilada até pH 7 e posterior secagem em estufa à 105 °C por 2 h. A seguir foi peneirada para obter a porção entre o passante de 65 mesh e o retido de 100 mesh e calcinada a 600 °C.

3.6.2 Ensaios de Adsorção em Batelada

O ensaio preliminar em batelada foi realizado em triplicata. Pesou-se 0,500 g dos produtos zeolíticos (ZSD, ZSH, ZSJ, ZSK e ZSO) em Becker de 250 mL, adicionou-se 100 mL de uma solução multicomponente de íons Cu^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} obtidas a partir dos sais de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) com concentração de 100 mg L⁻¹, que permaneceu em contato por 8 h. O sobrenadante foi separado por filtração à vácuo e as concentrações dos íons metálicos foram determinados por MIP – OES no Laboratório de Espectrometria Analítica do Instituto de Exatas e Naturais (ICEN/ UFPA).

Posteriormente foi selecionado o íon que teve maior capacidade de adsorção, bem como o produto zeolítico que promoveu este resultado para uma avaliação do mecanismo da cinética de adsorção através do ajuste matemático dos modelos cinéticos das equações 3.1, 3.2 e 3.3 (Modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, respectivamente). Os modelos foram avaliados pelo coeficiente de determinação e pelo teste estatístico de normalidade.

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt}) \text{Equação(3.1)}$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \text{Equação(3.2)}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \text{Equação(3.3)}$$

Onde q_e e q_t são a capacidade de adsorção no equilíbrio e em função do tempo, respectivamente (mg.g^{-1}), k_1 é a constante de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), k_2 é a constante de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

3.6.3 Experimentos de Adsorção em Coluna de Leito Fixo

3.6.3.1 Descrição da coluna de leito fixo

A unidade operacional de leito fixo foi projetada com uma coluna de acrílico tendo 12 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro interno, composta por válvulas, reservatório de alimentação para disposição da solução sintética, agitador magnético da marca *Quimis*, bomba de sucção e mangueira de silicone. Visando redução energética a coluna foi projetada para operar em temperatura ambiente.

Para executar os ensaios dinâmicos de adsorção de metais em leito fixo optou-se pelo método de fluxo descendente mostrado no esquema da Figura 3.13.

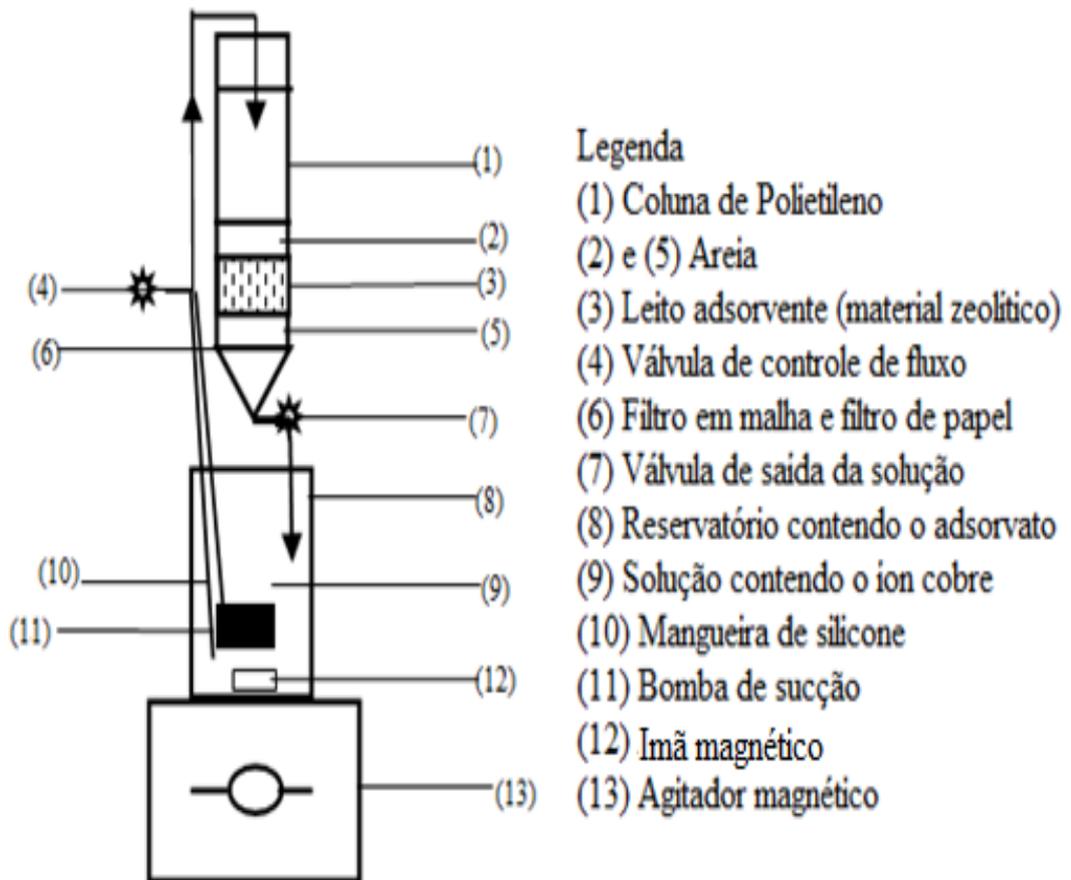


Figura 3.12 - Esquema da coluna de leito fixo (escala laboratorial).

Fonte: Autora da tese

Na parte inferior da coluna é feita a coleta de amostra, havendo na saída uma tela de contenção para evitar o arraste de material sólido pela solução. O adsorvente foi mantido fixo dentro da coluna por camadas de areia nas extremidades superior e inferior da mesma, evitando a fluidização do leito.

A solução contendo íons metálicos é bombeada através da coluna em fluxo descendente usando uma bomba de sucção. As amostras foram coletadas na parte inferior da coluna em intervalos de tempos pré-determinados segundo a vazão utilizada, até que foi alcançado o equilíbrio no sistema (exaustão da coluna), e assim obtidas as respectivas curvas de ruptura (C/C_0 versus t).

Os parâmetros utilizados para a caracterização da coluna, como diâmetro, comprimento, volume e porosidade podem ser visualizados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Parâmetros analisados na caracterização da coluna de leito fixo

| Caracterização do Leito | |
|------------------------------------|--|
| Diâmetro da coluna (D_c) | 4,5 cm |
| Comprimento da coluna (L) | 13 cm |
| Volume do leito (V_L) | $V_L = \frac{\pi D_c^2 L}{4}$ |
| Porosidade do leito (ϵ) | $\epsilon_L = \frac{V_{\text{vazios}}}{V_T}$ |

3.6.3.2 Porosidade do leito

A porosidade do leito (ϵ_L) indica a porcentagem do volume de vazios em relação ao volume total. É definida como a razão entre o volume do leito que não está ocupado com material sólido e o volume total do leito.

O volume do leito de percolação (V_L) de 33 cm³, apresenta um diâmetro interno (D_L) de 4,5 cm e altura do leito (H_L) de 4 cm. Inicialmente o leito foi empacotado com 1 cm de areia, 2 cm da mistura de material adsorvente e areia na proporção de 1:4 respectivamente.

O volume de vazios do leito (V_V) foi medido pelo volume de solução necessário para completar o leito até a altura máxima estabelecida em 12 cm.

Assim, a fração de vazios ou a porosidade do leito (ε) foi determinada pela Equação 3.4:

$$\varepsilon_L = \frac{V_V}{V_L} \quad \text{Equação (3.4)}$$

A porosidade é definida como a fração de volume aparente da amostra porosa que é ocupada pelos poros ou espaços vazios. Em valor numérico, varia entre 0 e 1.

3.6.3.3 Procedimentos dos experimentos na coluna de leito fixo

O empacotamento do leito na coluna foi realizado manualmente, adicionando primeiro uma camada de areia com 1cm de altura, seguido do material adsorvente (20 % material zeolítico + 80 % de areia) numa altura de 2 cm e por fim, para manter fixo o material adsorvente dentro da coluna, mais uma camada de 1 cm de areia, totalizando 4 cm a altura do leito (H_L).

O sistema foi operado com regime de alimentação em fluxo descendente com solução de Sulfato de Cobre, armazenada em um Becker, que com auxílio de uma bomba de sucção que levava a solução até a coluna e retornava ao Becker para um novo contato com o adsorvente em sistema contínuo, conforme está demonstrado na Figura 3.13.

As amostras do efluente da coluna foram coletadas em função do tempo, em intervalos de 5 min até 45 min, a partir desse tempo aumentou-se o intervalo para 15 min até 120 min, em intervalos de 30 min até 420 min e para finalizar o ensaio a última coleta da alíquota foi realizada com intervalo de 1 h, totalizando 480 min como tempo total do experimento.



Figura 3.13 - Ensaio em coluna de leito fixo

As alíquotas de aproximadamente 5 mL foram coletadas pela válvula de saída localizada na parte inferior da coluna. Os teores de cobre remanescente contidos nas alíquotas da solução que passa pela coluna foram analisados através da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP OES), modelo Vista-MPX CCD simultâneo (Varian, Mulgrave, Austrália).

3.6.6.4 Experimento sem ajuste de pH

O experimento foi denominado de Ensaio de Adsorção 1 (EA1) e foi realizado sem controle de pH durante o processo de adsorção em que se estipulou o tempo total

de 8 horas. A Tabela 3.7 apresenta os parâmetros experimentais adotados para adsorção do íon cobre.

Tabela 3.7. Parâmetros do ensaio EA 1 na adsorção de Cu^{2+} .

| PARÂMETROS EXPERIMENTAIS | |
|--|----------------------------|
| Diâmetro interno da coluna (D_L) | 4,5 cm |
| Altura do leito (H_L) | 4,0 cm |
| Vazão de saída do sistema (Q) | 4,3 mLmin ⁻¹ |
| Concentração inicial de Cu^{2+} | 59,73 mgL ⁻¹ |
| Adsorvente | Mat. Zeolítico do exp. ZSO |
| Massa de Zeólita (m_{ZSO}) | 6,63 g |
| Massa de areia na mistura | 24,93 g |
| Diâmetro médio da partícula de zeólita (D_P) | 7,1 μm |
| Altura total da coluna (H_C) | 13 cm |
| Volume do leito (V_L) | 63,6 cm ³ |
| Volume de solução de Nitrato de Cobre | 1.000 mL |
| pH inicial da solução | 6,0 |
| pH da solução final | 8,0 |
| Volume da alíquota | 5 mL |
| Temperatura ambiente | 24 \pm 2 °C |
| Tempo do experimento | 480 min |

3.6.3.5 Ensaio de adsorção com ajuste e controle de pH

O experimento foi denominado de Ensaio de Adsorção 2 (EA 2) e foi realizado com ajuste e controle de pH com solução de HCl (1:1) durante o processo de adsorção,

no tempo estipulado em 8 horas. A Tabela 3.8 apresenta as condições experimentais adotadas no ensaio.

Tabela 3.8 - Parâmetros do ensaio EA 2 na adsorção de Cu^{2+}

| PARÂMETROS EXPERIMENTAIS | |
|--|--------------------------------|
| Diâmetro interno da coluna (D_L) | 4,5 cm |
| Altura do leito (H_L) | 4,0 cm |
| Vazão de saída do sistema (Q) | 4,3 mL min ⁻¹ |
| Concentração inicial de Cu^{2+} | 55,88 mg L ⁻¹ |
| Adsorvente | Material zeolítico do Exp. ZSO |
| Massa de Zeólita (m_{ZSO}) | 7,00 g |
| Massa de areia na mistura | 28,07 g |
| Diâmetro médio da partícula (D_P) | 7,1 μm |
| Altura total da coluna (H_C) | 13 cm |
| Volume do leito (V_L) | 63,6 cm ³ |
| Volume da sol. de Nitrato de Cobre | 1.500 mL |
| pH inicial da solução ajustado | 5,0 |
| pH da solução controlado | 5,0 |
| Volume da alíquota | 5 mL |
| Temperatura | 25 \pm 2°C |
| Tempo do experimento | 480 min |

3.6.4 Curva de ruptura

A curva de ruptura foi realizada a partir do procedimento experimental de adsorção na coluna de leito até atingir a sua saturação. A vazão volumétrica da alimentação foi de 4,3 mL min⁻¹. Houve a coleta do efluente a cada 5 minutos, e o analito presente no efluente foi determinado por ICP-OES

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O quarto capítulo está dividido em quatro seções, onde são apresentados os resultados obtidos e as respectivas discussões. A primeira seção refere-se as análises de caracterização do solo com o objetivo de avaliar o comportamento e concentração dos metais que foram solubilizados pelos resíduos sólidos depositados no aterro do Aurá. A segunda seção refere-se as análises de quantificação dos metais presentes no chorume produzido pela decomposição e solubilização dos RSU com o objetivo de avaliar a concentração desses metais que percolam a área do aterro em direção a lagoa de deposição de chorume e posteriormente serem despejados no rio Guamá. A terceira seção refere-se à obtenção e caracterização do material zeolítico produzido através de síntese hidrotérmica a partir de cinza volante de carvão mineral com o objetivo de aplicação como adsorvente. A quarta seção mostrará os resultados dos ensaios de adsorção por meio de batelada e coluna de leito fixo utilizando produto zeolítico como adsorvente com a finalidade de remover os metais presentes no lixiviado do aterro.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DO ATERRO DO AURÁ

4.1.1 Determinação do pH do solo

O pH do solo analisado nas quatro amostragens realizadas no período de maio de 2015 a março de 2016 exibiu pouca variabilidade, com valores mínimo e máximo situados na faixa de 7,90 a 8,23. Segundo SODRÉ (2001) o pH exerce também uma forte influência na dinâmica dos metais, em ambientes com condições de pH acima de seis favorecem a sua retenção no solo.

4.1.2 Precipitação pluviométrica no período amostrado

Os dados pluviométricos disponibilizados pelo INMET (Estação 82191) de março de 2015 a março de 2016 compreendem o período em que as coletas foram

realizadas. De modo a abranger os dois períodos bem característicos da região; período mais chuvoso (dezembro a maio) e menos chuvoso (junho a novembro), as coletas foram realizadas nos meses maio, junho e dezembro de 2015 e em março de 2016. Os índices pluviométricos verificados nos 30 dias que antecederam as coletas foram em maio de 2015 (554 mm), agosto de 2015 (223 mm), dezembro de 2016 (225 mm) e em março de 2016 (747 mm). As coletas realizadas nos meses de agosto e dezembro apresentaram os menores índices pluviométricos, característicos do período menos chuvoso denominado de verão amazônico, observados na Figura 4.1 que apresenta a distribuição pluviométrica no período de março de 2015 a março de 2016.

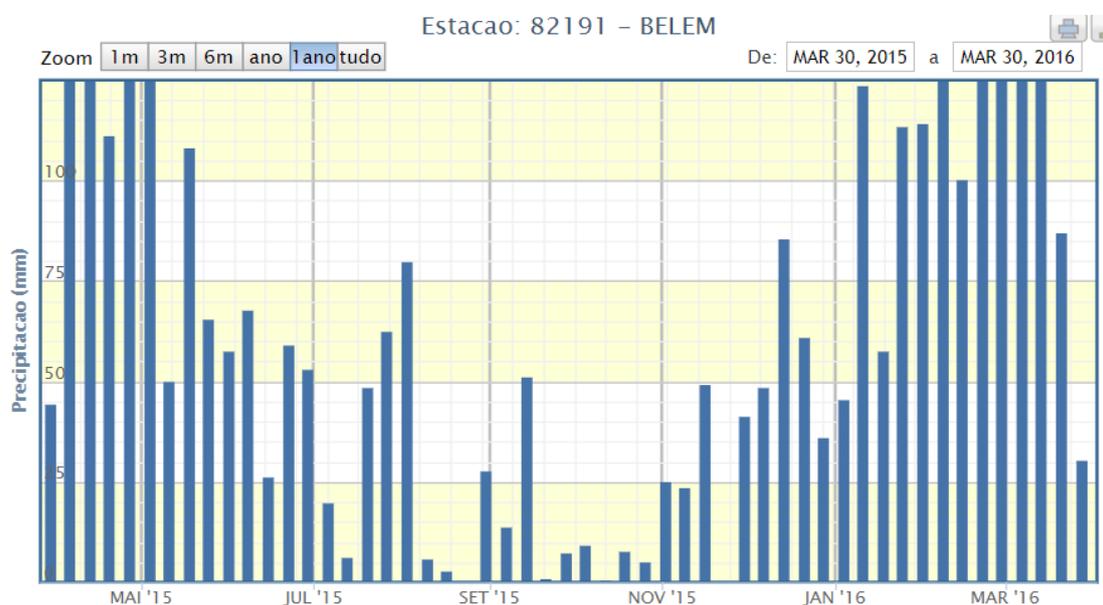


Figura 4.1 - Distribuição pluviométrica anual (mm) no período de 2015 a 2016
 Fonte: INMET (<http://www.inmet.gov.br/portal/>)

4.1.3 Análise de metais do solo

Os resultados dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn analisados nas amostras de solo do aterro do Aurá, com valores médios para cada ponto amostrado e nas quatro amostragens realizadas no período de 2015 a 2016, comparadas com os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para solos do estado do Pará, percentil 75 (P75), percentil 90 (P90) e com os valores de prevenção estabelecidos pela Resolução N. 420/2009 do CONAMA, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Concentrações médias (\pm desvio padrão) de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por período em amostras de solo do aterro do Aurá.

| Coletas | Pontos | Cd | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Zn |
|-----------------------------|--------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| | | mg kg ⁻¹ | | | | | | |
| Maio 2015 | SC1 | 3,55 \pm 0,34 | 96,70 \pm 3,36 | 57,42 \pm 24,8 | 85,38 \pm 7,43 | 7,30 \pm 0,50 | 34,32 \pm 5,08 | 63,88 \pm 3,00 |
| | SC2 | 3,05 \pm 0,28 | 77,11 \pm 12,89 | 42,71 \pm 56,25 | 64,30 \pm 38,37 | 5,04 \pm 1,026 | 24,16 \pm 5,80 | 42,11 \pm 35,88 |
| | SC3 | 2,13 \pm 0,50 | 48,50 \pm 30,33 | 5,77 \pm 2,40 | 24,43 \pm 14,90 | 2,93 \pm 2,67 | 16,80 \pm 8,89 | 23,72 \pm 16,57 |
| | SL4 | 6,00 \pm 0,32 | 114,11 \pm 5,71 | 368,63 \pm 74,20 | 91,21 \pm 26,12 | 13,34 \pm 0,24 | 42,32 \pm 2,17 | 246,32 \pm 18,88 |
| | SL5 | 3,97 \pm 0,24 | 113,16 \pm 31,28 | 242,43 \pm 76,15 | 93,54 \pm 0,34 | 11,88 \pm 1,08 | 34,78 \pm 7,58 | 157,06 \pm 58,09 |
| | SL6 | 5,27 \pm 1,13 | 99,12 \pm 12,15 | 140,60 \pm 16,43 | 88,00 \pm 45,23 | 9,91 \pm 1,97 | 31,34 \pm 3,67 | 83,91 \pm 26,26 |
| Agosto 2015 | SC1 | 5,63 \pm 0,97 | 93,04 \pm 13,87 | 23,90 \pm 2,10 | 92,49 \pm 6,46 | 9,70 \pm 0,65 | 34,51 \pm 4,25 | 55,03 \pm 9,69 |
| | SC2 | 6,89 \pm 1,13 | 107,56 \pm 16,43 | 28,21 \pm 12,15 | 123,87 \pm 45,23 | 11,49 \pm 1,97 | 36,51 \pm 3,67 | 64,83 \pm 26,26 |
| | SC3 | 4,69 \pm 1,03 | 77,08 \pm 3,02 | 19,65 \pm 3,10 | 107,28 \pm 56,52 | 10,98 \pm 3,44 | 35,09 \pm 1,80 | 58,19 \pm 29,64 |
| | SL4 | 5,19 \pm 1,06 | 106,69 \pm 15,27 | 10,12 \pm 3,28 | 47,79 \pm 14,53 | 11,88 \pm 0,63 | 38,11 \pm 5,77 | 60,17 \pm 46,32 |
| | SL5 | 4,47 \pm 1,37 | 108,08 \pm 18,51 | 8,35 \pm 7,50 | 59,26 \pm 11,44 | 12,34 \pm 1,28 | 41,39 \pm 5,71 | 26,64 \pm 8,71 |
| | SL6 | 3,84 \pm 1,05 | 82,63 \pm 18,12 | 10,73 \pm 11,44 | 56,38 \pm 21,06 | 10,26 \pm 0,24 | 28,56 \pm 0,47 | 30,51 \pm 10,35 |
| Dezembro 2015 | SC1 | 5,48 \pm 1,47 | 100,96 \pm 30,13 | 19,97 \pm 0,67 | 62,67 \pm 14,81 | 9,67 \pm 2,13 | 24,71 \pm 2,41 | 41,76 \pm 5,58 |
| | SC2 | 5,28 \pm 0,16 | 94,80 \pm 1,89 | 19,57 \pm 4,93 | 72,95 \pm 2,33 | 9,19 \pm 1,27 | 25,28 \pm 0,70 | 54,71 \pm 8,82 |
| | SC3 | 4,88 \pm 0,27 | 87,65 \pm 4,72 | 19,78 \pm 1,99 | 95,02 \pm 9,91 | 9,33 \pm 2,38 | 31,46 \pm 0,09 | 56,86 \pm 8,15 |
| | SL4 | 3,41 \pm 0,13 | 98,14 \pm 8,85 | 9,04 \pm 2,43 | 55,08 \pm 6,60 | 7,74 \pm 1,23 | 22,44 \pm 1,72 | 26,64 \pm 11,84 |
| | SL5 | 4,42 \pm 0,05 | 113,84 \pm 0,36 | 11,67 \pm 1,42 | 64,49 \pm 2,92 | 10,85 \pm 0,39 | 24,04 \pm 1,58 | 45,42 \pm 3,20 |
| | SL6 | 4,51 \pm 0,19 | 100,74 \pm 6,99 | 15,81 \pm 0,77 | 74,42 \pm 8,39 | 11,54 \pm 1,00 | 30,70 \pm 0,28 | 60,76 \pm 9,62 |
| Março 2016 | SC1 | 6,57 \pm 0,23 | 113,61 \pm 1,70 | 29,21 \pm 5,37 | 109,24 \pm 15,35 | 10,56 \pm 0,29 | 41,03 \pm 4,18 | 80,32 \pm 2,68 |
| | SC2 | 6,33 \pm 0,03 | 102,72 \pm 11,83 | 40,17 \pm 33,90 | 120,46 \pm 11,95 | 11,95 \pm 1,82 | 53,01 \pm 20,74 | 146,26 \pm 9,91 |
| | SC3 | 4,84 \pm 0,03 | 84,04 \pm 12,47 | 34,17 \pm 2,61 | 113,14 \pm 10,31 | 9,37 \pm 0,79 | 35,64 \pm 6,54 | 90,78 \pm 20,66 |
| | SL4 | 4,14 \pm 0,55 | 101,87 \pm 8,04 | NA | 61,54 \pm 1,31 | 7,18 \pm 0,60 | 34,39 \pm 5,53 | 24,59 \pm 0,95 |
| | SL5 | 5,11 \pm 0,10 | 105,47 \pm 0,06 | NA | 57,07 \pm 3,59 | 9,03 \pm 0,04 | 37,62 \pm 1,98 | 69,03 \pm 6,60 |
| | SL6 | 4,89 \pm 0,73 | 106,09 \pm 8,02 | NA | 50,84 \pm 3,73 | 10,36 \pm 0,35 | 37,31 \pm 2,29 | 22,92 \pm 0,46 |
| VRQ P 75^b | | 0,4 | 15,6 | 6,1 | 42,8 | 3,3 | 4,0 | 12,0 |
| VRQ P 90^b | | 0,7 | 22,0 | 17,6 | 84,5 | 4,9 | 6,1 | 19,7 |
| VP^c | | 1,3 | 75 | 60 | | 30 | 72 | 300 |

VRQ P75: Valor químico de referência no percentil 75. VRQ P90: Valor químico de referência no percentil 90. b: Valores de referência do estado do Pará (Alleoni, 2013) determinados pelo método da Água Régia. c: Valores de Prevenção segundo Resolução n. 420 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2009). NA: não analisado

4.1.3.1 Cádmio

O cádmio apresentou concentrações na faixa de 2,13 \pm 0,50 a 6,89 \pm 1,13 mg kg⁻¹ sendo o metal que apresentou as maiores concentrações quando comparadas com os Valor Químico de Referência para o estado do Pará (VRQ) nos percentis P75 e P90 e com o valor de prevenção o (VP) estabelecido pela Resolução N. 420 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2009). A Figura 4.2 mostra a distribuição das

concentrações do metal Cd no solo, nos pontos localizados na base das células (SC1, SC2 e SC3) e localizados na lagoa de deposição (SC4, SC5 e SC6).

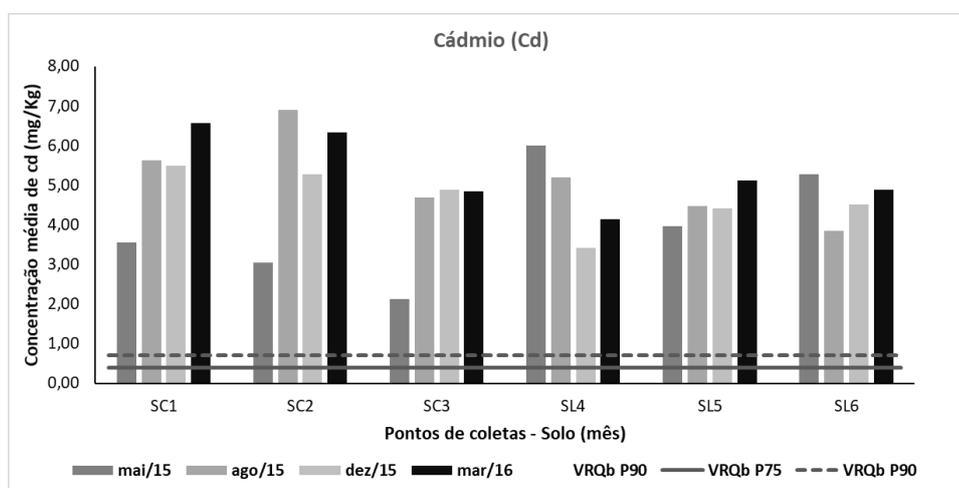


Figura 4.2 - Distribuição da concentração de Cd nas amostras de solo.

Observa-se que o teor de Cd encontrado nas amostras de solo foram superiores aos limites estabelecidos pelo Valor Químico de Referência (VQR) nos percentis P75 e P90 e ao VP estabelecido pela Resolução nº 420/2009 do CONAMA, para todos os pontos, no período sazonal de maio de 2015 a março de 2016.

Moreira *et al.*, (2010), em estudos realizados no antigo lixão da cidade de Visconde do Rio Branco (MG), encontraram valores semelhantes para o Cd de 3,51 mg kg⁻¹, enquanto que Cavallet *et al.*, (2013) observaram que o Cd ficou abaixo do limite de detecção em amostras de solo do lixão de Embocuí, no município de Paranaguá/PR.

4.1.3.2 Cromo

O Cr apresentou concentrações máximas de 113,61±1,70 mg kg⁻¹ e 114,11 ±5,71 mg kg⁻¹ em amostras coletadas na base da célula e lagoa de deposição, respectivamente, sendo superiores aos limites estabelecidos pelo Valor Químico de Referência (VQR) nos percentis P75 e P90 e do Valor de Prevenção (VP) de 75 mg kg⁻¹ preconizado pela Resolução Nº 420/2009 do CONAMA, visualizar a distribuição da concentração do Cr na Figura 4.3.

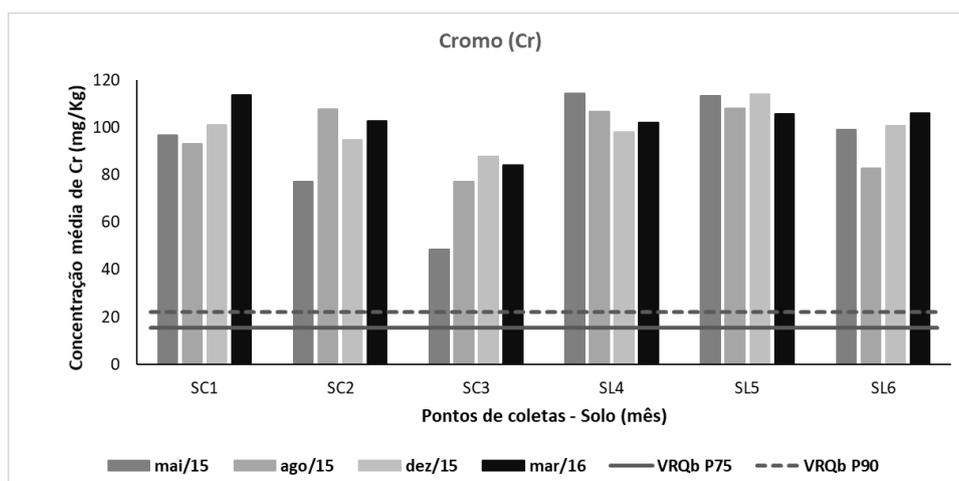


Figura 4.3 - Distribuição da concentração de Cr nas amostras de solo.

Estudos de Lange (2002) afirmaram que solos com teores de argila apresentaram grande capacidade de retenção de metais, em especial o Cr, o que ratifica os resultados encontrados para esse metal, uma vez que Bahia (2003) em estudos realizados em solos da área de Santana do Aurá afirmou serem formados por sedimentos argilosos e siltosos, intercalados com concreções de argila. A argila é importante em áreas de disposição de resíduos, pois ajuda a reduzir a vulnerabilidade de contaminação do aquífero (KEMERICH, 2014)

4.1.3.3 Cobre

Os níveis de Cu apresentaram variações de $5,77 \pm 2,40$ a $57,42 \pm 24,8$ mg kg⁻¹ nas amostras de solo coletadas nas células e entre $8,35 \pm 7,50$ a $368,63 \pm 74,20$ mg kg⁻¹ nas amostras de solo coletadas na lagoa de deposição, como pode ser visto na distribuição da concentração do Cu na Figura 4.4.

Machado *et al.* (2011) reportaram valores de Cu variando entre 134 a 544,6 mg kg⁻¹ nos perfis de 0 a 1 m de profundidade, no Aterro Invernadinha localizado no Rio Grande do Sul, enquanto que Zanello *et al.*, (2009), verificaram concentrações mais baixas, que variaram entre 8,0 mg kg⁻¹ e 37,2 mg kg⁻¹ no solo do entorno do Aterro de Caximba em Curitiba (PR).

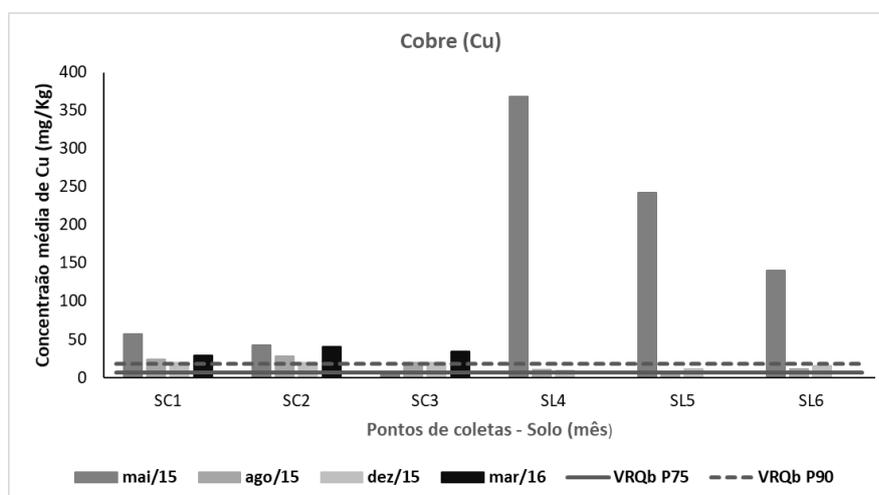


Figura 4.4 - Distribuição da concentração de Cu nas amostras de solo.

Observa-se que todos os pontos apresentaram concentrações do Cu superiores aos limites de $6,0 \text{ mg kg}^{-1}$ estabelecidos pelo VRQ P75 e $15,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para o VRQ P90 e acima do VP de 60 mg kg^{-1} estabelecido pela Resolução N° 420/2009 do CONAMA em amostras coletadas nos períodos de maio de 2015 e março de 2016, que são caracterizados como o período mais chuvoso.

4.1.3.4 Manganês

O Mn apresentou as maiores concentrações nas amostras coletadas na base das células, sendo a concentração máxima de $123,87 \pm 45,23 \text{ mg kg}^{-1}$, ficando acima do VRQ P75 de $42,8 \text{ mg kg}^{-1}$, ao VRQ P90 de $84,5 \text{ mg kg}^{-1}$. (Figura 4.5).

Observa-se que as concentrações do metal ficaram acima dos VRQs P75 e P90 do solo para o estado do Pará. Sendo que as maiores concentrações foram detectadas em amostras coletadas nas células, nas amostragens realizadas em agosto de 2015 e março de 2016.

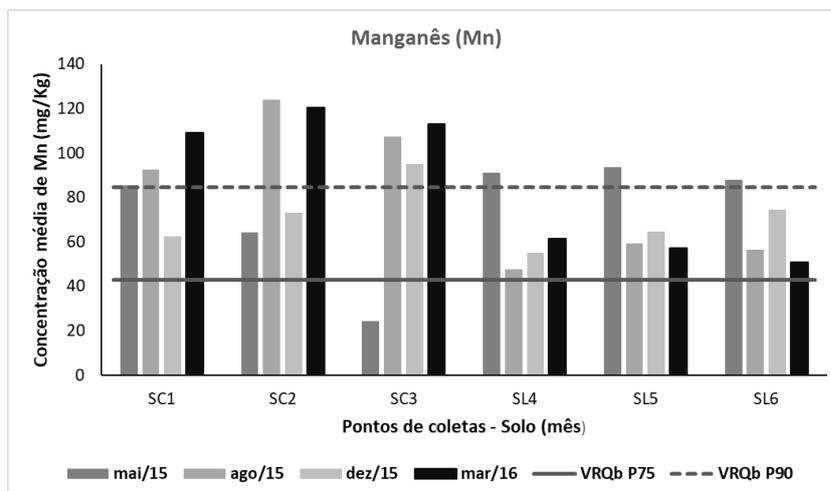


Figura 4.5 - Distribuição da concentração de Mn nas amostras de solo.

4.1.3.5 Níquel

Os níveis de Ni apresentaram pouca variabilidade nos períodos amostrados com concentrações máximas de $11,95 \pm 1,82$ e $13,34 \pm 0,24$ mg kg⁻¹ nas amostras coletadas na base do aterro e margem da lagoa, como pode ser visto na distribuição da concentração do Ni (Figura 4.6). Esses valores estão semelhantes aos relatados por Hypolito e Ezaki (2006) ao estudarem metais pesados em sistema solo-lixo-chorume que encontraram valores médios de 0,39 e 0,57 mg L⁻¹ para o Ni e 0,57 em dois aterros sanitários da Região Metropolitana de São Paulo.

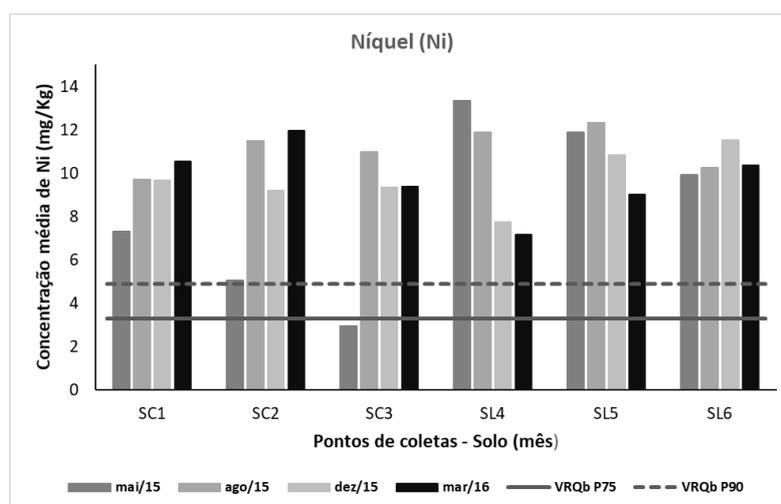


Figura 4.6- Distribuição da concentração de Ni nas amostras de solo.

Visualiza-se que as concentrações do Ni, estão superiores aos limites de 3,3 e 5,2 mg kg⁻¹ estabelecidos para o VRQ P 75 e P 90 para o estado do Pará, porém foram inferiores ao VP de 30 mg kg⁻¹ estabelecido pela Resolução N° 420/2009 do CONAMA.

4.1.3.6 Chumbo

Os teores totais de Pb apresentaram concentrações máximas em amostras coletadas na base do aterro de 53,01± 20,74 mg kg⁻¹ e na margem da lagoa de 42,32 ±2,17 mg kg⁻¹, as quais foram superiores aos VRQ para os percentis P75 e P90 que preconizam valores de 4,0 e 6,1 mg kg⁻¹ respectivamente. Visualizar a distribuição da concentração do Zn na Figura 4.7.

Cunha (2003) afirmou que os níveis de chumbo em solos superficiais, que sofreram disposição de resíduos industriais e urbanos com a presença desse metal, variaram de 53 mg kg⁻¹ a 5.200 mg kg⁻¹, constatando assim a presença do referido metal no solo analisado. Cavallet *et al.*, (2013) relataram concentração semelhante para o Pb de 52 mg kg⁻¹ no lixão do Embocuí localizado no município de Paranaguá (PR).

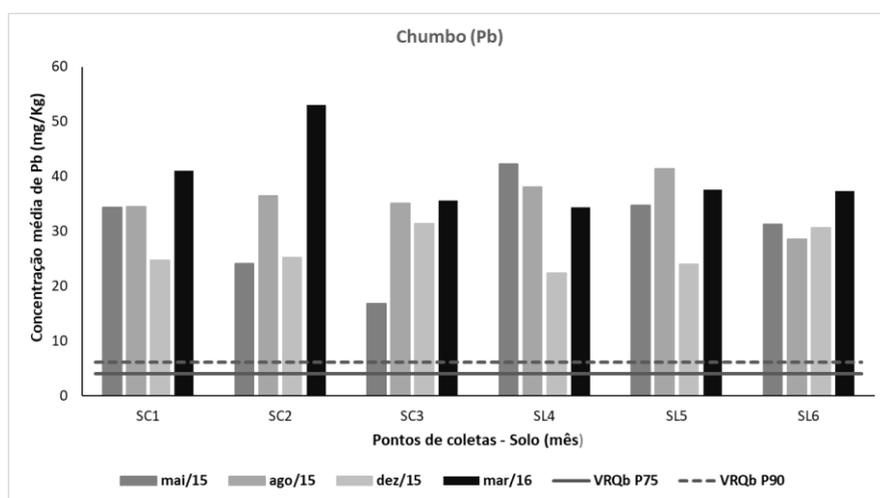


Figura 4.7 - Distribuição da concentração de Pb nas amostras de solo.

Observa-se que houve pouca variabilidade nos teores de Pb e que todos os pontos no período sazonal de maio de 2015 a março de 2016, foram bem superiores ao VRQ para o estado do Pará, nos percentis P75 e P90.

4.1.3.7 Zinco

Os níveis de Zn variaram de $23,72 \pm 16,57 \text{ mg kg}^{-1}$ a $146,26 \pm 9,91 \text{ mg kg}^{-1}$ na base do aterro e de $22,92 \pm 0,46 \text{ mg kg}^{-1}$ a $246,32 \pm 18,88 \text{ mg kg}^{-1}$ nas margens da lagoa (Figura 4.8). A maior concentração foi detectada no ponto SL4 no período maio/2015 ($246,32 \text{ mg kg}^{-1}$), a qual chega a exceder mais de 100 vezes o limite de $19,7 \text{ mg kg}^{-1}$ estabelecido pelo VQR do percentil P90.

Os valores observados neste trabalho são próximos ou semelhantes aos valores relatados por outros autores. Machado *et al.*, (2011) em estudos realizados no Aterro Invernadinha apresentaram valores de zinco que variaram de 144 mg kg^{-1} a $19.055 \text{ mg kg}^{-1}$, Hypolito e Ezaki (2006) determinaram em aterros da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) teores de Zn entre 63 mg kg^{-1} a 187 mg kg^{-1} .

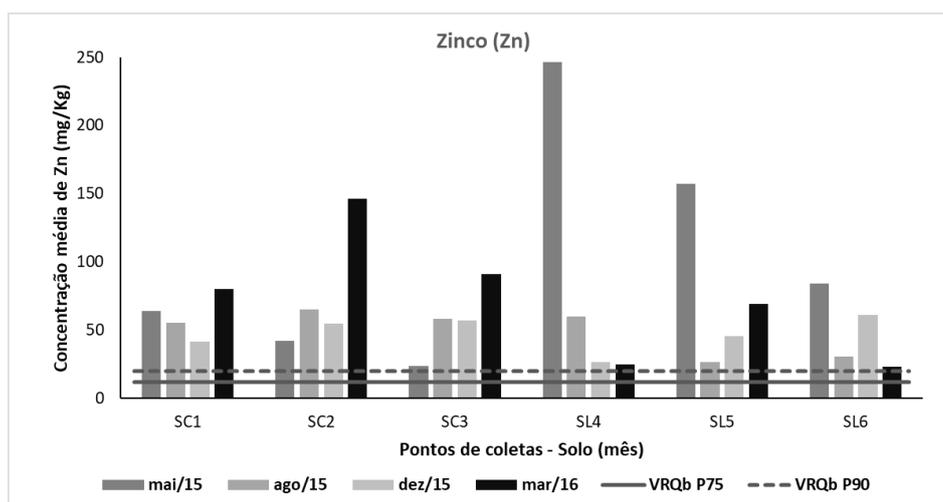


Figura 4.8 - Distribuição da concentração de Zn nas amostras de solo.

Observa-se que a distribuição do Zn apresentou grande variabilidade nas concentrações, sendo a mais alta detectada no ponto SL4 na coleta de maio/2015 realizada no período de alto índice pluviométrico (554 mm) na região de Belém-PA.

Alguns pontos apresentarem concentrações de metais mais elevadas são em decorrência das amostragens serem pontuais e que embora as coletas tenham sido realizadas nos mesmos pontos, a dinâmica no aterro muda quase que diariamente devido a diversos fatores entre os quais a influência dos resíduos sólidos que são depositados diariamente, a temperatura, a umidade e volume de chuvas entre outros.

Outro fator que pode ter influenciado nas variabilidades das concentrações dos metais nas amostras coletadas no solo da lagoa de deposição, seria em consequência da prática de dragagens realizadas periodicamente nas margens e fundo da lagoa de deposição de chorume (Figura 4.9).



Figura 4.9 - Dragagem realizada na lagoa de deposição de chorume no Aurá
Fonte: Autora da tese

Na Tabela 4.2 apresentamos a comparação dos valores mínimos, máximos, média e desvio padrão das concentrações médias dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn analisados nas amostras de solo para os pontos coletados nas bases das células do aterro e na lagoa de deposição de chorume.

Os metais Cd e Pb apresentaram concentrações médias nas células muito próximas das concentrações médias detectadas na lagoa. Os outros metais selecionados neste estudo apresentaram as maiores concentrações nos solos da lagoa, com exceção do Mn que foi mais adsorvido na base das células. O Cr destaca-se como o metal que apresentou a maior concentração, seguido de $Cu > Zn > Mn > Pb > Ni > Cd$, resultados semelhantes foram obtidos em estudos sobre a distribuição de metais em áreas de antigos lixões. Aniceto e Horbe (2012), em estudos realizados no antigo lixão de

Aleixo, na cidade de Manaus-AM, constataram que Zn, Mn, Cu e Cr apresentaram concentrações mais elevadas que Pb, Ni e Cd. Machado *et al.*, (2011) determinaram no Aterro Invernadinha, em Passo Fundo (RS) que as concentrações dos metais Zn, Cu e Cr foram mais elevadas que o Ni, Pb e Cd.

Tabela 4.2 - Estatística exploratória das concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em (mg L⁻¹) nas amostras de solo coletadas nas células e lagoas de deposição do aterro do Aurá.

| Locais | Metais | N | Mínimo | Máximo | Média | DP | VRQ ^b PA/75 | VRQ ^b PA/90 | VP |
|----------------------------------|--------|----|--------|--------|--------|--------|---------------------------|---------------------------|-----|
| BASE DAS CÉLULASDO ATERRO | Cd | 24 | 2,13 | 6,89 | 4,94 | 1,44 | 0,4 | 0,7 | 1,3 |
| | Cr | 24 | 48,50 | 113,61 | 90,32 | 17,37 | 15,6 | 22,0 | 75 |
| | Cu | 24 | 5,78 | 57,42 | 28,38 | 13,66 | 6,1 | 17,6 | 60 |
| | Mn | 24 | 24,43 | 123,87 | 89,27 | 29,11 | 42,8 | 84,5 | |
| | Ni | 24 | 2,93 | 11,95 | 8,96 | 2,66 | 3,3 | 4,9 | 30 |
| | Pb | 24 | 16,80 | 53,01 | 32,71 | 9,36 | 4,0 | 6,1 | 72 |
| | Zn | 24 | 23,72 | 146,26 | 64,87 | 31,03 | 12,0 | 19,7 | 300 |
| LAGOA DE DEPOSIÇÃO DE CHORUME | Cd | 24 | 3,41 | 6,00 | 4,60 | 0,72 | 0,3 | 0,6 | 1,3 |
| | Cr | 24 | 82,64 | 114,11 | 104,16 | 8,75 | 16,4 | 35,8 | 7,5 |
| | Cu | 24 | 8,40 | 368,60 | 90,80 | 132,70 | 6 | 15,7 | 60 |
| | Mn | 24 | 47,79 | 93,54 | 66,64 | 16,14 | 102,7 | 223 | - |
| | Ni | 24 | 7,18 | 13,34 | 10,52 | 1,85 | 1,5 | 5,2 | 30 |
| | Pb | 24 | 22,44 | 42,32 | 33,58 | 6,35 | 4,5 | 6,4 | 72 |
| | Zn | 24 | 22,90 | 246,30 | 71,20 | 66,90 | 7,5 | 21 | 300 |

N: número de determinações. DP: Desvio padrão. VP: Valor de Prevenção estabelecido pela Resolução n. 420/2009 do CONAMA. b: Valor de Referência de Qualidade do solo do estado do Pará, P 75 e P 90 respectivamente, determinados pelo método da Água régia.

As maiores concentrações dos metais analisados foram detectadas nos solos coletados na lagoa de deposição de chorume (com exceção do Mn que foi adsorvido na base das células).

Os teores de metais detectados no solo da área do aterro do Aurá são condizentes com os estudos realizados por Lange *et al.*, (2002) que estudaram a capacidade de retenção de metais em amostras do solo argiloso do aterro de disposição de RSU de Catas Altas-MG e evidenciaram um significativo potencial de retenção de metais, especialmente para o Cromo.

A ausência de impermeabilização do solo onde se encontra o Aurá é responsável pelos metais e substâncias provenientes da decomposição dos resíduos que podem infiltrar no solo e comprometer a qualidade da água subterrânea, quando este tiver esgotado sua capacidade de retenção. Outro agravante é que os metais irão persistir no ambiente até décadas após o fechamento do aterro (MOREIRA *et al.*, 2011; SANTANA e BARRONCAS, 2007).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME DO ATERRO DO AURÁ

4.2.1 Determinação do pH no chorume

O pH determinado em campo no chorume, nas quatro amostragens realizadas no período de maio de 2015 a março de 2016, apresentaram valores acima da neutralidade, sendo mínimo e máximo de 8,2 a 8,6 para medidas nas amostras coletadas nas células, e mínimo e máximo de 7,90 a 8,23 para medidas nas amostras coletadas na lagoa de deposição. Tais valores apresentaram-se na mesma faixa de pH (8,0 - 8,5) determinados por RIGUETTI *et al.*, (2015) em amostras de chorume do aterro sanitário em Dourados (MS), semelhantes ao pH de 8,4 determinado por MORAIS e ZAMORA (2006) no aterro sanitário de Caximba em Curitiba (PR) e dentro da faixa de pH (5,7 – 8,6) encontrada por Souto (2009) em diversos aterros sanitários brasileiros.

Os valores básicos de pH indicam ser provenientes de resíduos em avançado estado de decomposição, a coloração marrom-escuro sugere a formação de substâncias húmicas e fase metanogênica de estabilização que se estende ao longo do tempo em que o aterro continua a produzir chorume, mesmo 50 anos após parar de receber o lixo (KJELDSEN *et al.*, 2002).

4.2.2 Análise de metais no chorume do aterro

Os resultados dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn determinados nas amostras de chorume do aterro do Aurá, com valores médios para cada ponto amostrado e nas quatro amostragens realizadas no período de 2015 a 2016, comparados com o

Valor Máximo Permitido (VMP) estabelecidos pela Resolução N° 430 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2011) que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Concentrações médias (\pm desvio padrão) de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn por período nas amostras de chorume do aterro do Aurá

| Coletas | Pontos | Cd | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Zn |
|--------------|--------|-----------------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| | | (mg L ⁻¹) | | | | | | |
| Maio2015 | CC1 | 0,030±0,01 | 0,119±0,03 | 0,065±0,01 | 0,828±0,12 | 0,137±0,01 | 0,052±0,02 | 0,549±0,08 |
| | CC2 | 0,023±0,00 | 0,753±0,03 | 0,074±0,03 | 0,252±0,00 | 0,177±0,02 | 0,123±0,22 | 0,255±0,01 |
| | CC3 | 0,018±0,01 | 0,134±0,01 | 0,157±0,01 | 0,800±0,15 | 0,122±0,00 | 0,054±0,05 | 2,474±0,83 |
| | CL4 | 0,020±0,01 | 0,050±0,04 | 0,046±0,05 | 0,248±0,12 | 0,019±0,02 | <LD | 0,191±0,17 |
| | CL5 | 0,015±0,01 | 0,017±0,02 | 0,012±0,00 | 0,222±0,01 | 0,024±0,02 | <LD | 0,085±0,03 |
| | CL6 | 0,023±0,00 | 0,029±0,05 | 0,096±0,01 | 0,283±0,01 | 0,005±0,04 | <LD | 0,284±0,14 |
| Agosto2015 | CC1 | 0,005±0,01 | 0,163±0,01 | 0,084±0,01 | 0,756±0,01 | 0,255±0,05 | <LD | 0,575±0,15 |
| | CC2 | 0,005±0,01 | 1,096±0,08 | 0,142±0,01 | 0,281±0,020 | 0,344±0,05 | 0,032±0,05 | 0,331±0,02 |
| | CC3 | 0,029±0,00 | 0,771±0,03 | 0,232±0,00 | 10,367±0,83 | 1,016±0,07 | 0,053±0,07 | 1,336±0,07 |
| | CL4 | 0,004±0,001 | 0,118±0,03 | 0,046±0,02 | 0,372±0,019 | 0,162±0,06 | 0,013±0,02 | 0,874±0,18 |
| | CL5 | 0,010±0,001 | 0,110±0,02 | 0,045±0,00 | 0,351±0,035 | 0,121±0,05 | 0,012±0,02 | 2,908±1,04 |
| | CL6 | 0,006±0,01 | 0,116±0,00 | 0,051±0,01 | 0,360±0,059 | 0,129±0,02 | 0,057±0,08 | 0,469±0,07 |
| Dezembro2015 | CC1 | <LD | 0,260±0,00 | 0,117±0,003 | 0,650±0,03 | 0,442±0,01 | 0,045±0,04 | 0,805±0,04 |
| | CC2 | 0,005±0,007 | 0,214±0,04 | 0,337±0,06 | 0,824±0,06 | 0,175±0,01 | 0,173±0,06 | 1,521±0,20 |
| | CC3 | <LD | 0,590±0,01 | 0,204±0,01 | 0,568±0,009 | 0,466±0,04 | <LD | 1,032±0,04 |
| | CL4 | <LD | 0,329±0,02 | 0,084±0,03 | 0,437±0,03 | 0,357±0,08 | 0,047±0,06 | 0,780±0,28 |
| | CL5 | 0,004±0,01 | 0,360±0,07 | 0,163±0,08 | 0,459±0,08 | 0,354±0,13 | 0,016±0,02 | 1,271±0,07 |
| | CL6 | <LD | 0,373±0,02 | 0,108±0,01 | 0,489±0,02 | 0,371±0,01 | 0,014±0,02 | 0,620±0,09 |
| Março2016 | CC1 | <LD | 0,047±0,00 | 0,138±0,13 | 0,445±0,077 | 0,095±0,10 | 1,038±1,47 | 0,402±0,14 |
| | CC2 | 0,007±0,01 | 0,309±0,12 | 0,146±0,11 | 0,873±0,53 | 0,152±0,04 | 0,121±0,10 | 1,497±0,17 |
| | CC3 | <LD | 0,017±0,02 | 0,190±0,22 | 0,494±0,08 | 0,022±0,03 | 0,101±0,02 | 0,414±0,36 |
| | CL4 | <LD | 0,090±0,02 | 0,076±0,01 | 0,433±0,04 | 0,090±0,02 | 0,029±0,03 | 0,274±0,11 |
| | CL5 | <LD | 0,090±0,01 | 0,119±0,10 | 0,441±0,01 | 0,068±0,03 | 0,058±0,08 | 0,386±0,02 |
| | CL6 | 0,007±0,01 | 0,108±0,01 | 0,064±0,00 | 0,503±0,02 | 0,109±0,08 | 0,294±0,03 | 0,357±0,01 |
| VMP | | 0,2 | 0,1 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 0,5 | 5,0 |

VMP: Valor máximo permitido em mg. L⁻¹ estabelecido para lançamento de efluentes em corpos de água receptores disposto da Resolução n° 430 do CONAMA. <LD: menor que o limite de detecção: Cd (0,003 mg L⁻¹), Cr (0,014 mg L⁻¹), Cu (0,008 mg L⁻¹), Mn (0,002 mg L⁻¹), Ni (0,024 mg L⁻¹), Pb (0,050 mg L⁻¹) e Zn (0,062 mg L⁻¹)

4.2.2.1 Cádmio

O metal Cd apresentou concentrações abaixo do VMP de 0,2 mg L⁻¹ estabelecido pela Resolução CONAMA N° 430/2011, sendo o teor máximo de 0,030 \pm 0,008 mg L⁻¹

e o mínimo de $0,005 \pm 0,007 \text{ mg L}^{-1}$ para as amostras coletadas nas células, e máximo e mínimo de $0,023 \pm 0,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,004 \pm 0,006 \text{ mg L}^{-1}$ para as amostras coletadas na lagoa de deposição, ver Figura 4.10.

Os valores encontrados são condizentes com os determinados por BORGES (2006), no aterro não controlado de Maringá.

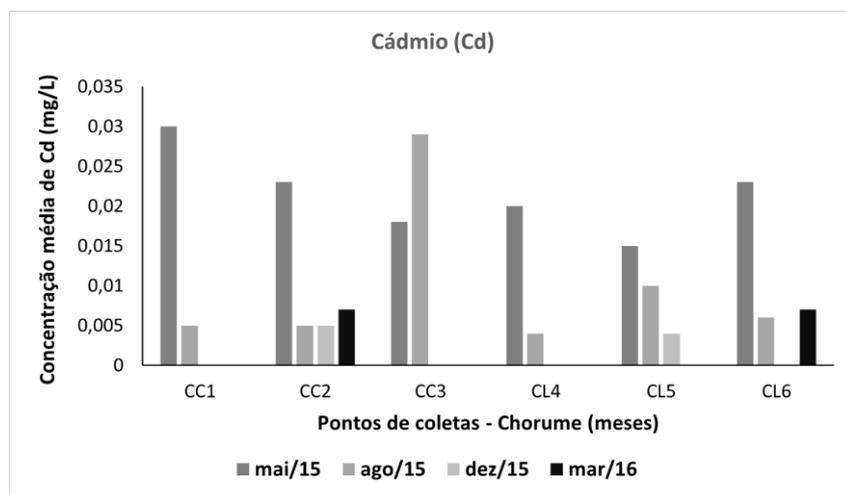


Figura 4.10 - Distribuição da concentração de Cd nas amostras de chorume

4.2.2.2 Cromo

As concentrações de Cr estiveram acima do VMP de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, preconizado pela Resolução CONAMA N° 430/2011, na maioria dos pontos, variando de $0,134 \pm 0,005$ a $0,753 \pm 0,027 \text{ mg L}^{-1}$ nas amostras coletadas nas células e de $0,108 \pm 0,002$ a $0,373 \pm 0,023 \text{ mg L}^{-1}$ nas amostras coletadas na lagoa de deposição, Figura 4.11.

Os valores encontrados para o metal estão condizentes com os resultados encontrados nos aterros sanitários de Francisco Beltrão e Nova Esperança do Sudoeste, localizados no Paraná, que apresentaram valores de $0,65 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,78 \text{ mg L}^{-1}$ no chorume (CORT *et al.*, 2008).

Segundo Moreira *et al.*, (2009), o material lixiviado proveniente de aterros recentes é frequentemente caracterizado por altos níveis de ácidos orgânicos, amônia e sólidos totais dissolvidos, mas grande parte da massa biodegradada é fragmentada com o tempo e a concentração destes parâmetros decresce no material lixiviado de aterros antigos

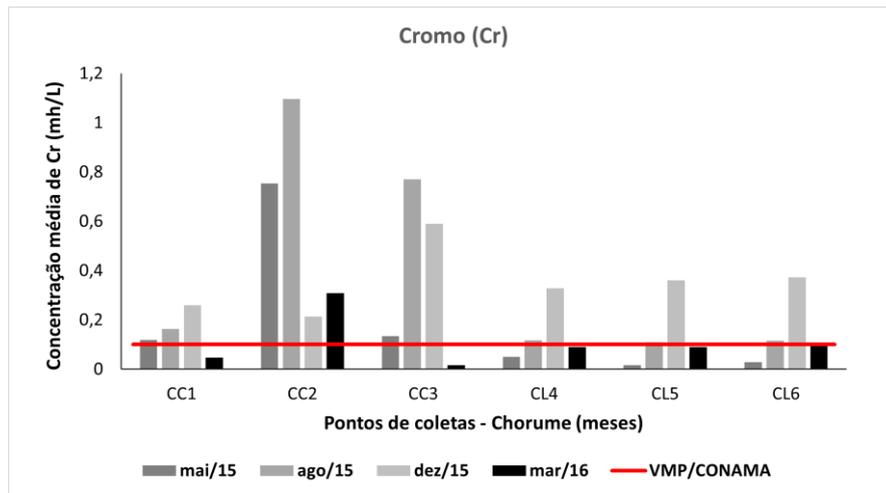


Figura 4.11 - Distribuição da concentração de Cr nas amostras de chorume

4.2.2.3 Cobre

Os teores de Cu, variaram de $0,065 \pm 0,012 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,337 \pm 0,062 \text{ mg L}^{-1}$ para as amostras coletadas nas células e de $0,012 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,163 \pm 0,083 \text{ mg L}^{-1}$ para as amostras coletadas na lagoa de deposição, ficando abaixo do VMP de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ estabelecido pela Resolução CONAMA N° 430/2011. Nota-se que as concentrações das amostras na lagoa ficaram abaixo das concentrações determinadas nas amostras das células, possivelmente devido as chuvas que são constantes na região causando diluição na concentração dos metais determinados nas amostras coletadas na lagoa de deposição, Figura 4.12. Estudos de Celere *et al.*, (2007) apontam $0,60 \text{ mg L}^{-1}$ como a concentração máxima encontrada para o Cu no chorume do aterro sanitário de Ribeirão Preto.

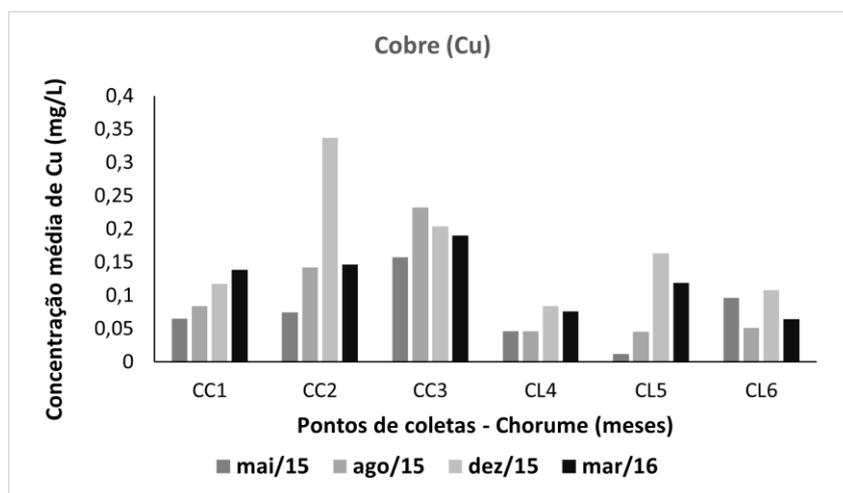


Figura 4.12 - Distribuição da concentração de Cu nas amostras de chorume

4.2.2.4 Manganês

O metal Mn apresentou valores médios abaixo do VMP de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ estipulado pela referida Resolução CONAMA N° 430/2011. No entanto, a amostra coletada em agosto de 2015 no ponto CC3 apresentou concentração de $10,367 \pm 0,833 \text{ mg L}^{-1}$ superior a esse limite estabelecido para o Mn, Figura 4.13.

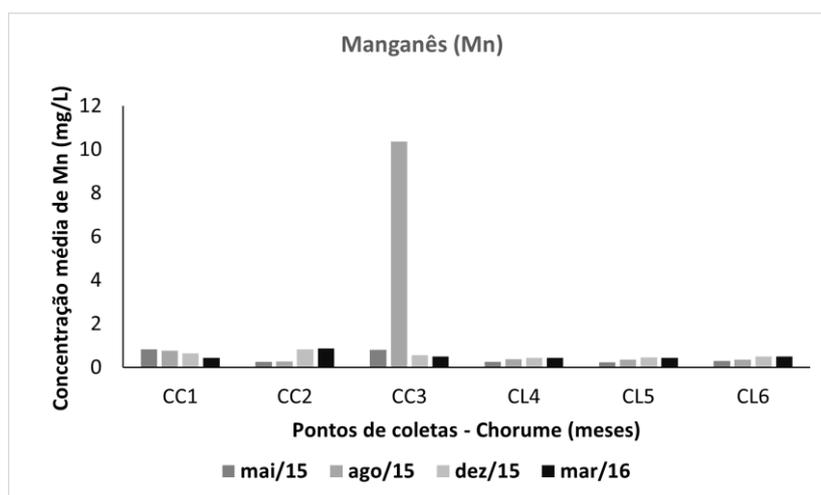


Figura 4.13 - Distribuição da concentração de Mn nas amostras de chorume

As concentrações dos constituintes no percolado variam de acordo com a composição dos próprios resíduos sólidos depositados, tal fato pode ter ocorrido nesse ponto por influência direta de aços, ligas metálicas, tintas, vernizes, fogos de artifícios, pilhas, palitos de fósforo e porcelanas que são as principais fontes de Mn, possivelmente estavam presentes no ponto coletado. Segundo Nagashima *et al.*, (2011), os resíduos sólidos não são depositados de forma homogênea nos aterros.

4.2.2.5 Níquel

Os teores de Ni encontram-se abaixo do preconizado pela Resolução N° 430/2011 do CONAMA que fixou o limite máximo em $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. A maior concentração de $1,016 \pm 0,069 \text{ mg L}^{-1}$ desse metal foi determinada no ponto CC3, no mês de agosto, as demais concentrações apresentaram comportamentos semelhantes entre as amostras coletadas nas células e as coletadas na lagoa, durante todo o período sazonal estudado, Figura 4.14.

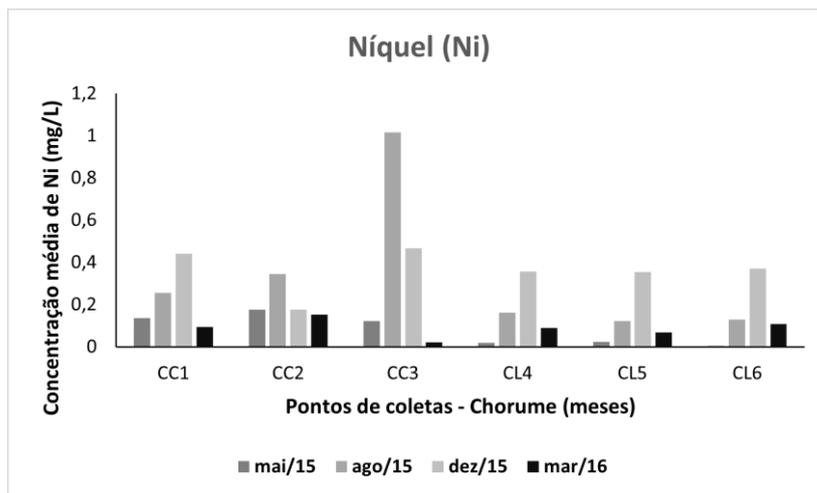


Figura 4.14 - Distribuição da concentração de Ni nas amostras de chorume.

Os valores estão semelhantes aos relatados por Hypolito e Ezaki (2006) que ao estudarem metais pesados em sistema solo-lixo-chorume encontraram concentrações médias de $0,39 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,57 \text{ mg L}^{-1}$ para o Ni em dois aterros sanitários da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

4.2.2.6 Chumbo

O metal Pb apresentou concentração máxima de $1,038 \pm 1,468 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto CC1 no período de março/2016, sendo superior ao VMP de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ estabelecido pela Resolução N° 430/2011 do CONAMA, como pode ser visto na Figura 4.15.

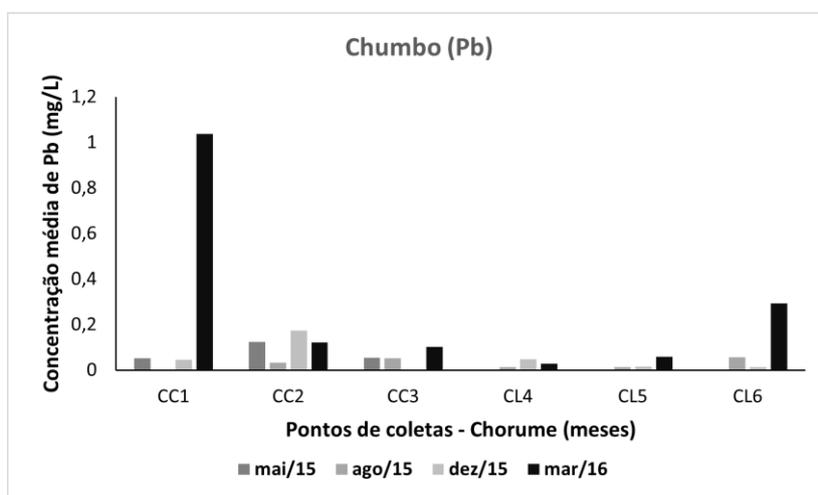


Figura 4.15 - Distribuição da concentração de Pb nas amostras de chorume

A ocorrência de Pb na amostra de chorume coletado no ponto CC1, pode estar associada à presença de pilhas e baterias, canos de antigos sistemas de distribuição de água, tintas, tabacos, vidros, que foram dispostos no aterro sanitário. Os sais de chumbo formam a base de muitas tintas que fornecem pigmento branco, amarelo, laranja, vermelho e verde (NAGASHIMA *et al.*, 2011).

4.2.2.7 Zinco

Os valores de Zn encontram-se abaixo do VMP estabelecido pela Resolução N° 430/2011 do CONAMA que fixou o limite máximo em 5,0 mg L⁻¹, visualizados na Figura 4.16.

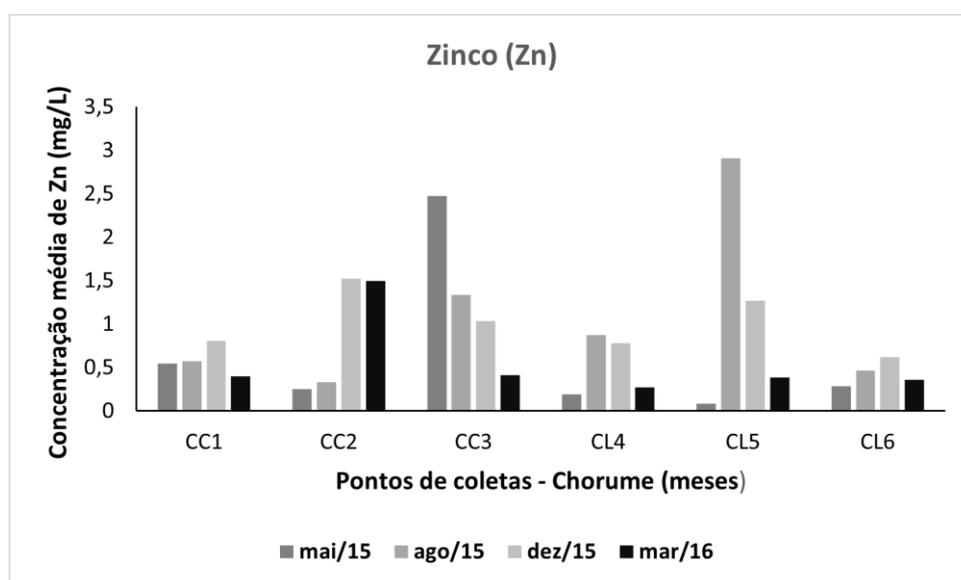


Figura 4.16 - Distribuição da concentração de Zn nas amostras de chorume

As maiores concentrações desses metais foram determinadas nas células, variando de $0,255 \pm 0,008$ a $2,474 \pm 0,832$ mg L⁻¹, esses valores estão semelhantes aos relatados por HYPOLITO e EZAKI (2006) que ao estudarem metais pesados em sistema solo-lixo-chorume em dois aterros sanitários da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) encontraram valores em torno de 2,62 mg L⁻¹ para o Zn.

Na Tabela 4.4 os valores mínimos, máximos, média e desvio padrão das concentrações médias dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn analisados nas amostras de chorume para os pontos coletados nas bases das células do aterro e na lagoa de deposição de chorume.

Observa-se com exceção dos metais Mn e Ni, que a concentração média do Cd, Cr, Cr, Pb e Zn são mais elevadas nas amostras coletadas nas células do que nas amostras coletadas na lagoa, possivelmente como consequência do efeito de diluição provocada pelas chuvas constantes na região norte.

As baixas concentrações dos íons metálicos encontradas no aterro do Aurá, estão condizentes com os resultados de outros autores (CELERE *et al.*, 2007; CORT *et al.*, 2008; NAGASHIMA *et al.*, 2011).

Tabela 4.4 - Estatística exploratória das concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em (mg L⁻¹) nas amostras de chorume coletadas nas células e lagoas de deposição do aterro do Aurá

| Locais | Metais | N | Mínimo | Máximo | Média | DP | VMP |
|----------------------------------|--------|----|--------|--------|-------|-------|-----|
| BASE DAS CÉLULAS DO ATERRO | Cd | 24 | 0,000 | 0,030 | 0,010 | 0,012 | 0,2 |
| | Cr | 24 | 0,017 | 1,096 | 0,373 | 0,346 | 0,1 |
| | Cu | 24 | 0,065 | 0,337 | 0,157 | 0,076 | 1,0 |
| | Mn | 24 | 0,252 | 10,367 | 1,428 | 2,823 | 1,0 |
| | Ni | 24 | 0,022 | 1,016 | 0,284 | 0,268 | 2,0 |
| | Pb | 24 | 0,000 | 1,038 | 0,149 | 0,285 | 0,5 |
| | Zn | 24 | 0,255 | 2,474 | 0,933 | 0,666 | 5,0 |
| LAGOA DE DEPOSIÇÃO DE CHORUME | Cd | 24 | 0,000 | 0,023 | 0,008 | 0,008 | 0,2 |
| | Cr | 24 | 0,017 | 0,373 | 0,149 | 0,128 | 0,1 |
| | Cu | 22 | 0,012 | 0,163 | 0,076 | 0,041 | 1,0 |
| | Mn | 24 | 0,222 | 0,503 | 0,383 | 0,093 | 1,0 |
| | Ni | 24 | 0,005 | 0,371 | 0,151 | 0,135 | 2,0 |
| | Pb | 24 | 0,012 | 0,294 | 0,060 | 0,089 | 0,5 |
| | Zn | 24 | 0,085 | 2,908 | 0,708 | 0,769 | 5,0 |

N: número de determinações. DP: Desvio padrão. VMP: Valor máximo permitido em mg L⁻¹ estabelecido para lançamento de efluentes em corpos de água receptores disposto na Resolução n. 430 do CONAMA.

Segundo Moreira *et al.* (2009), o material lixiviado proveniente de aterros recentes é frequentemente caracterizado por altos níveis de ácidos orgânicos, amônia e sólidos totais dissolvidos, mas grande parte da massa biodegradada é fragmentada com o tempo e a concentração destes parâmetros decresce no material lixiviado de aterros antigos.

Na maioria dos aterros sanitários, o chorume é composto pelo líquido que entra na massa aterrada de lixo advindo de fontes externas, tais como sistemas de drenagem superficial, chuva, lençol freático, nascentes e aqueles resultantes da decomposição do lixo (SEGATO e SILVA, 2002).

Estudos de Hypolito e Ezaki, (2006) afirmam que aterros antigos apresentam baixos teores de íons de metais no chorume, devido sua retenção no solo, uma vez que as condições no aterro devido ao pH alcalino favorece a precipitação de metais na forma de sulfetos, sulfatos, carbonatos e óxi-hidróxidos.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA E ZEÓLITAS SINTETIZADAS

4.3.1. Perda por calcinação

A determinação da perda por calcinação ou perda ao fogo é frequentemente realizada para cinzas de carvão, pois pode indicar o percentual de carvão não queimado, durante a combustão em usinas termelétricas, provocando pior ou melhor desempenho na síntese de zeólitas.

Visando minimizar esse efeito negativo provocado pelo carbono não queimado durante o processo de síntese de zeólitas realizou-se a calcinação prévia da cinza a 650 °C por 3h e 800 °C por 2h, procedimentos relatados por diversos pesquisadores (KOSHY e SINGH, 2016; MAUES *et al.*, 2018; ROCHA JUNIOR, 2011; SIVALINGAM e SEN, 2019). Na Tabela 4.5 são mostrados os valores de perda por calcinação.

Tabela 4.5 - Valores da perda por calcinação nas amostras de cinzas

| Amostra | Perda por calcinação % em massa |
|--------------------|------------------------------------|
| CIN ^(a) | 21,90 |
| CVC ^(b) | 4,71 |
| CVC ^(c) | 4,40 |
| CCL ^(d) | 8,64 |

(a): CIN -Cinza volante *in natura*. (b): CVC - Cinza volante calcinada a 650 °C.(c): CVC - Cinza volante calcinada a 800 °C. (d): CCL- Cinza volante calcinada e lavada com solução de HCl (20 %).

O elevado conteúdo de perda por calcinação influi de forma negativa na síntese de zeólitas, pois implica em uma menor quantidade de fases reativas durante a síntese (IZIDORO, 2013).

Os resultados da perda por calcinação nas amostras são justificados pela presença de material incombusto, detectado visualmente pela coloração escura da cinza, o qual é transformado principalmente em dióxido de carbono durante a calcinação do material e sai na forma de gás. A perda por calcinação determinada nas amostras e em maior quantidade na cinza *in natura* CIN (21,90 %), indica a presença de carvão não queimado e fases não estáveis a altas temperaturas (UMANÃ, 2002).

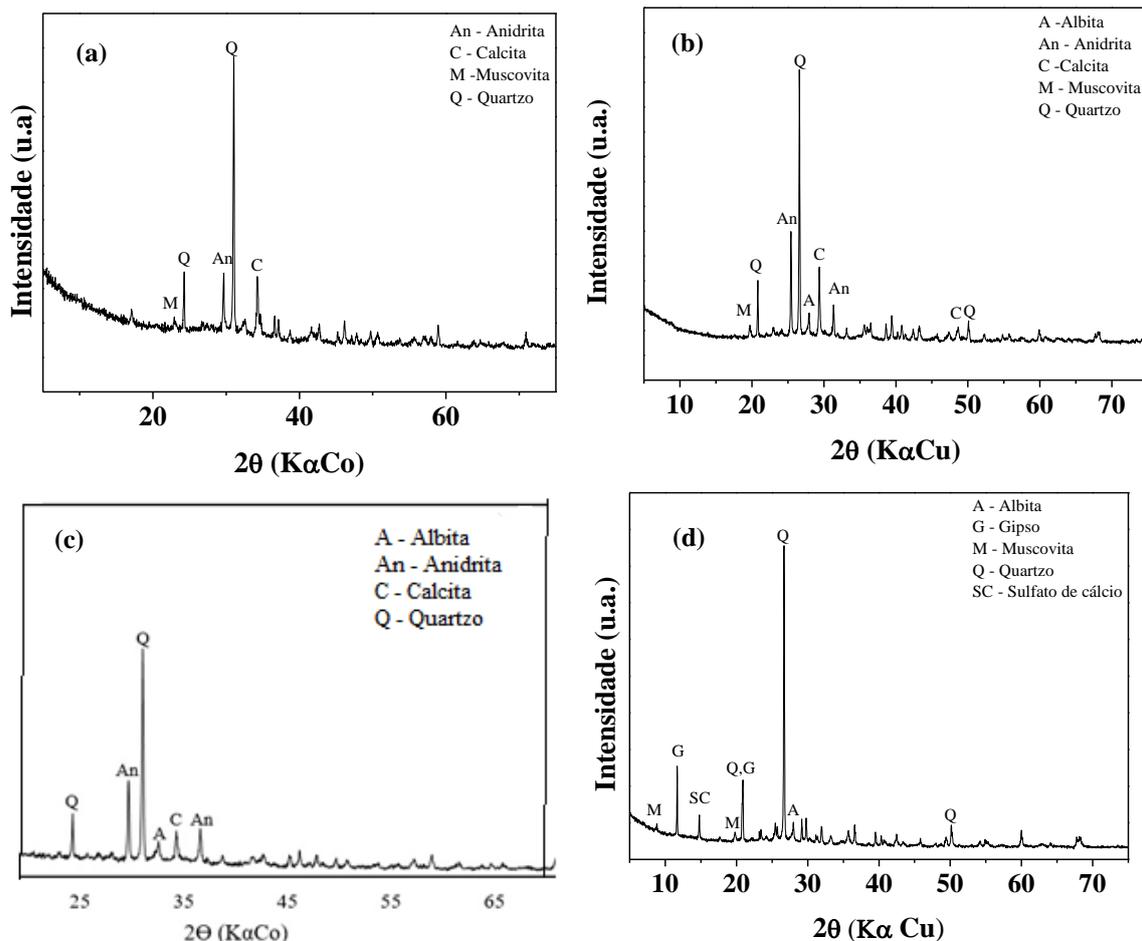
As amostras de cinza volante *in natura* que foram calcinadas a 650 °C e 800 °C denominadas de CVC, apresentaram perda de calcinação em torno de 4 %, evidenciando que a calcinação reduziu o teor de carvão incombusto. Os resultados mostraram que ocorreu diminuição do carvão incombusto entre a cinza *in natura* e as cinzas calcinadas, entretanto, entre as cinzas volante calcinadas a 650 °C e 800 °C os resultados foram muito próximos, por esta razão a cinza calcinada a 650 °C, pode ser uma boa opção para realizar os experimentos de sínteses de zeólitas.

4.3.2 Composição mineralógica

A análise da composição mineralógica pela técnica da difração de raios X permitiu a identificação das fases cristalinas nas amostras de cinza *in natura* (CIN), cinza calcinada a 650 °C (CVC) e na cinza calcinada a 650 °C seguida de lavagem com HCl 20 % (CCL).

4.3.2.1. Composição mineralógica da cinza volante

Os difratogramas da cinza volante *in natura* (CIN) e calcinadas estão apresentados na Figura 4.17 (a, b, c, d). Pode ser observado para a amostra CIN (Figura 4.17a) a presença de quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), Muscovita ($\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSiO}_{10})$), e anidrita (CaSO_4). Estes resultados condizem com os resultados encontrados na literatura para cinzas provenientes de carvão mineral com combustão abaixo de 1050 °C (FERRET, 2004; LACERDA, 2016).



(a) CIN.(b) CVC a 650 °C. (c) CVC a 800 °C. (d) CCL.

Figura 4.17 –Difratogramas da cinza volante de carvão

Na amostra calcinada CVC a 650 °C (Figura 4.17 b) aparece o pico da albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), com o aumento de temperatura de calcinação CVC a 800 °C (Figura 4.17c), ocorre um decréscimo nos picos de muscovita e calcita, enquanto que a amostra CCL que foi calcinada e lavada com HCl (Figura 4.17d) ocorre a permanência dos picos de quartzo, muscovita, albita, ausência dos picos da anidrita e calcita e a formação de gipso e sulfato de cálcio. As fases cristalinas identificadas bem como seus padrões de difração e fórmulas químicas estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4. 6 – Fases cristalinas identificadas nos materiais de partida

| Material de partida | Fases cristalinas | Padrão de difração ICDD | Fórmula química |
|---------------------|-------------------|-------------------------|---|
| CIN | Anidrita | 0-006-0226 | CaSO ₄ |
| | Calcita | 00-005-0586 | CaCO ₃ |
| | Muscovita | 00-007-0025 | KAl ₂ (OH) ₂ (AlSiO ₁₀) |
| | Quartzo | 000-033-1161 | SiO ₂ |
| CVC | Albita | 00-009-0457 | NaAlSi ₃ O ₈ |
| | Anidrita | 00-006-0226 | CaSO ₄ |
| | Calcita | 00-005-0586 | CaCO ₃ |
| | Muscovita | 00-007-0025 | KAl ₂ (OH) ₂ (AlSiO ₁₀) |
| CCL | Quartzo | 00-033-1161 | SiO ₂ |
| | Albita | 00-009-0457 | NaAlSi ₃ O ₈ |
| | Gipso | | CaSO ₄ .2H ₂ O |
| | Muscovita | 00-007-0025 | CaSO ₄ .2H ₂ O |
| | Sulfato de cálcio | | CaSO ₄ |

CIN: cinza in natura. CVC: cinza volante calcinada a 650°C. CCL: cinza volante calcinada e lavada com HCL (1:2). ICDD: *International Centre for Diffraction Data*.

Cinzas volantes oriundas de carvão queimado a baixas temperaturas apresentam calcita (CaCO₃), CaO e principalmente anidrita (CaSO₄) que só se decompõe a maiores temperaturas, sendo dependente da composição dos gases reinantes no combustor (FERRET, 2004). A amostra CIN e CVC (650 °C) e CCL também apresentam o pico da muscovita, proveniente da matéria mineral do carvão que não foi totalmente degradado na combustão e nem na etapa de calcinação a 650 °C.

4.3.2.2 Composição mineralógica dos produtos zeolíticos

O difratograma do material zeolítico produzido pelo experimento ZSD sintetizado a partir da cinza volante calcinada a 650 °C (CVC) foi realizado com baixas concentrações de NaOH 1 M e Na₂CO₃ 4 M, com tempo de reação de 2 horas, revelaram a cristalização das fases zeolíticas Sodalita (ICDD 01-089-9099) e Zeólita A (ICDD 01-071-0370), além de quartzo e calcita, Figura 4.18.

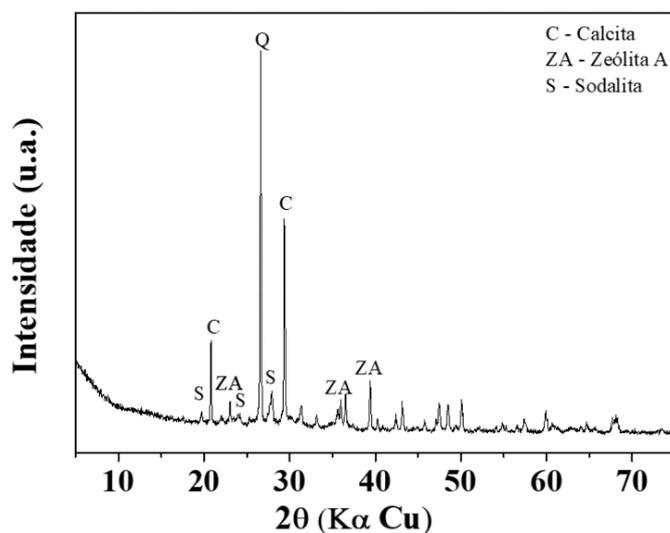


Figura 4.18 –Difratograma do experimento de síntese ZSD

No difratograma do material zeolítico produzido pelo experimento ZSG sintetizado a partir da cinza volante calcinada a 650 °C e lavada com ácido clorídrico (CCL) pode ser observada a formação de zeólita NaA (ICDD 00-002-0417) e sodalita. Além destes produtos zeolíticos estão presentes os picos característicos de quartzo, Figura 4.19.

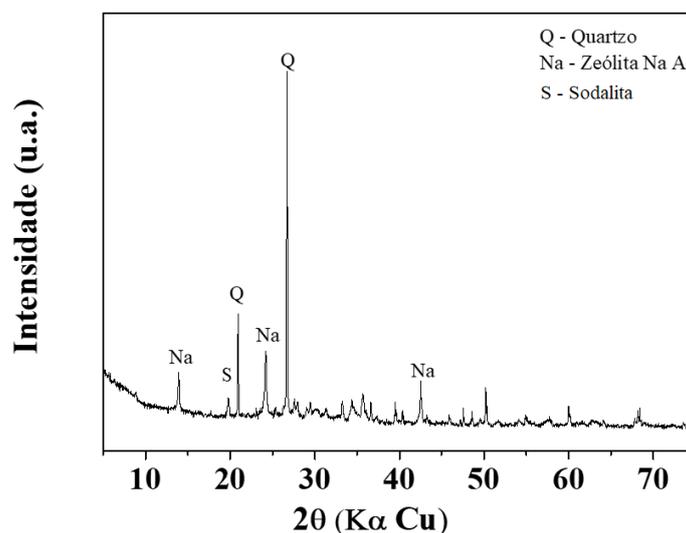


Figura 4.19 –Difratograma do experimento de síntese ZSG

O difratograma do produto zeolítico produzido pelo experimento ZSH sintetizado a partir da cinza *in natura* (CIN) fundida com Na_2CO_3 está apresentado na

Figura 4.20. O resultado mostra formação da fase de zeólita Sodalita, quartzo e minerais de carbonato de cálcio, calcita e aragonita (ICDD 00-041-1475) formada pela reação do carbonato com o cálcio.

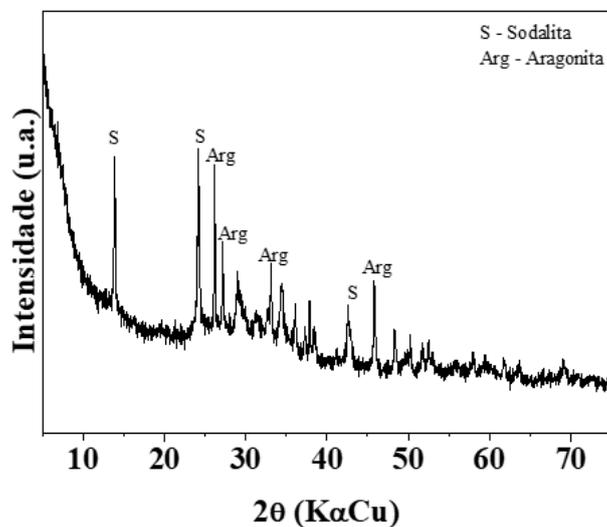


Figura 4.20 –Difratograma do experimento de sínteses ZSH

O difratograma do produto zeolítico produzido pelo experimento ZSJ sintetizado a partir da cinza *in natura* (CIN) fundida com Na_2CO_3 e adição de Na_2SiO_4 está apresentado na Figura 4.21. A adição de Na_2SiO_4 favoreceu a cristalização da fase zeolítica Sodalita, quando ocorreu a incorporação do silicato de sódio e do carbonato de sódio fundido a mistura reacional.

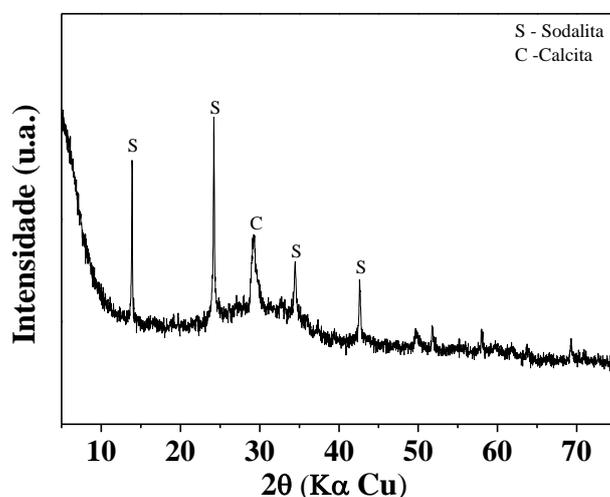


Figura 4.21 –Difratograma do experimento de sínteses ZSJ

O produto zeolítico produzido pelo experimento ZSK sintetizado a partir da cinza volante calcinada a 650 °C (CVC), com adição de solução de NaOH 4,62 M e silicato de sódio (Na_2SiO_3), apresenta a formação da fase zeolítica Sodalita e a presença de quartzo que não reagiu no processo de síntese (Figura 4.22).

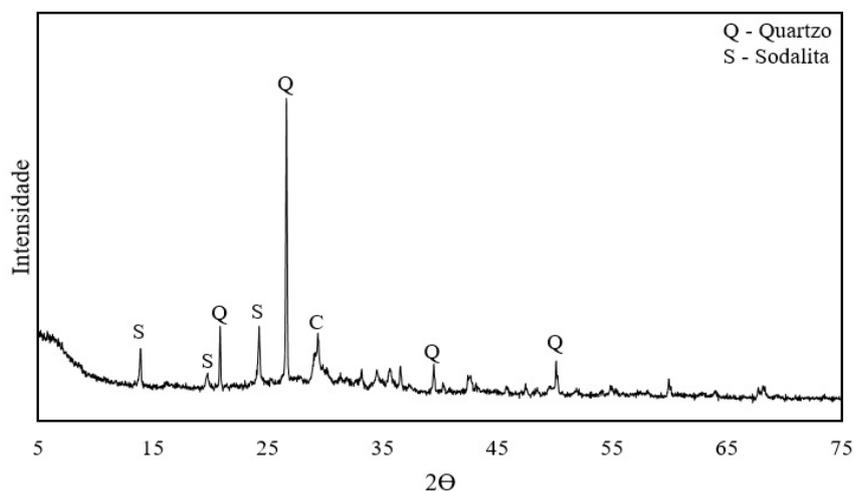


Figura 4.22 –Difratograma do experimento de síntese ZSK

O difratograma do produto zeolítico produzido pelo experimento ZSO sintetizado a partir da cinza volante calcinada (CVC 650 °C), com adição de solução de NaOH 3,62 M e Na_2CO_3 1,28 M como fontes de sódio e como fonte extra de sódio e silício a adição de Na_2SiO_4 apresentou a formação de sodalita, visualizado na Figura 4.23.

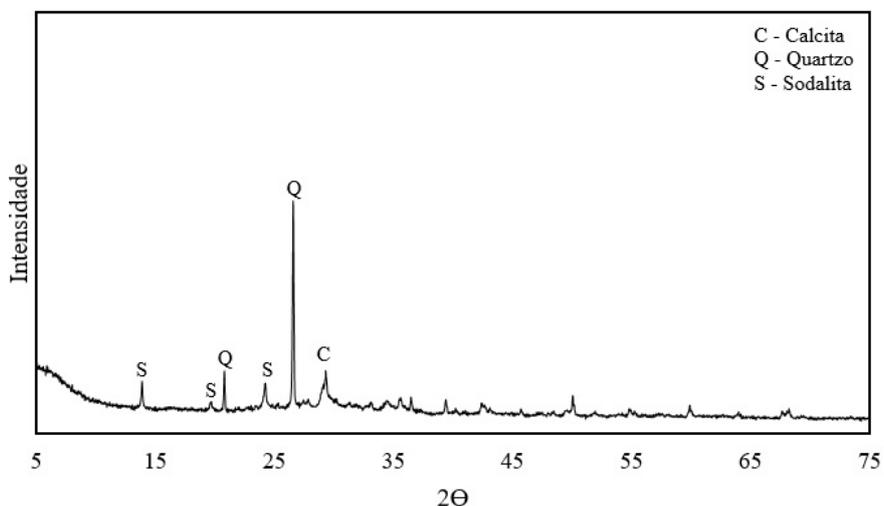


Figura 4.23 –Difratograma do experimento de síntese ZSO

As fases cristalinas identificadas nos experimentos de síntese de zeólitas, bem como seus padrões de difração e tempos de cristalização estão apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4. 7– Fases cristalinas identificadas nos experimentos de síntese

| Experimentos | Fases cristalinas | Tempo de Cristalização (h) |
|--------------|--|----------------------------|
| ZSD | Zeólita A, Sodalita, Quartzo e Calcita | 2 |
| ZSG | Zeólita A, Sodalita e Quartzo | 8 |
| ZSH | Sodalita e Aragonita | 8 |
| ZSJ | Sodalita e Calcita | 8 |
| ZSK | Sodalita e Quartzo | 8 |
| ZSO | Sodalita, Quartzo e Calcita | 8 |

4.3.3 Composição química da cinza volante de carvão mineral

A cinza volante de carvão mineral *in natura* (CIN) utilizada neste estudo como matéria prima para o processo de síntese de zeólitas apresentou como principais constituintes Si_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 que correspondem a aproximadamente 60 % e 28,75 % de CaO. De acordo com a norma americana ASTM C618 (*Standard specification for coal fly ash and rawor calcined natural pozzolan for use in concrete*), cinzas contendo entre 50 e 70 % em peso de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ e alto teor de cálcio são definidos como classe C e normalmente são produzidas a partir da queima de carvões sub-betuminosos.

A cinza CIN apresentou teor de SiO_2 abaixo da faixa usual, encontrada nas cinzas volantes do carvão sub-betuminoso (40–60 % SiO_2) e um conteúdo de Al_2O_3 abaixo da faixa usual (20–30 % Al_2O_3) (MORENO, N., 2002). No entanto, zeólitas produzidas com baixa concentração de Si e baixa relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam alta capacidade de troca iônica (JUAN *et al.*, 2007).

A composição química, obtida por fluorescência de raios X (FRX), dos produtos zeolíticos formados nas sínteses de zeólitas a partir dos experimentos realizados neste estudo, encontram-se na Tabela 4.10. Com os resultados das análises químicas foram calculadas a relação molar sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) das zeólitas obtidas.

Tabela 4.8 - Composição química das cinzas volantes

| Óxido | CIN ^(a) | CVC ^(b) | CVC ^(c) | CCL ^(d) |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | (%) | | |
| SiO ₂ | 26,123 | 32,007 | 34,219 | 37,474 |
| Al ₂ O ₃ | 13,421 | 16,729 | 17,184 | 15,891 |
| CaO | 22,457 | 26,190 | 25,973 | 14,544 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,375 | 8,625 | 8,441 | 10,528 |
| SO ₃ | 5,680 | 7,064 | 6,167 | 8,982 |
| K ₂ O | 1,900 | 2,276 | 2,250 | 2,456 |
| TiO ₂ | 0,952 | 1,107 | 1,195 | 1,039 |
| V ₂ O ₅ | 0,097 | 0,099 | 0,071 | 0,078 |
| SrO | 0,063 | 0,060 | 0,061 | 0,046 |
| ZrO ₂ | - | 0,030 | 0,038 | 0,049 |
| PF | 21,90 | 4,71 | 4,40 | 8,64 |
| SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | 1,946 | 1,991 | 1,991 | 2,358 |

PF: Perda ao fogo por calcinação a 900 °C. (a): CIN -Cinza volante *in natura*. (b): CVC - Cinza volante calcinada a 650°C.(c): CVC - Cinza volante calcinada a 800°C. (d): CCL -Cinza volante calcinada e lavada com solução de HCl (20%).

As relações SiO₂/Al₂O₃ calculadas para as cinzas calcinadas (CVC 650 °C e CVC 800 °C) foram de 1,99 e para a cinza calcinada e lavada com HCl foi de 2,36 (CCL), as quais indicam que são possíveis precursores na síntese de zeólitas.

Comparando os dois tratamentos prévios das cinzas calcinadas nas temperaturas de 650 °C e 800 °C, observa-se pequenas variações no conteúdo de carbono e nos principais componentes, diante disso, optou-se pela utilização da cinza calcinada a 650 °C como material de partida para ser utilizado nos processos de síntese de zeólitas.

O teor de Ca presente na amostra de cinza CIN (28,75 %) está dentro da faixa normal (5-30 %) para cinzas volantes produzidas a partir de carvão sub-betuminoso. No entanto, o cálcio influi negativamente na síntese de zeólitas por tratamento hidrotérmico devido o surgimento de fases contendo Ca que podem atuar como inibidores da síntese de zeólita através da formação de silicato de cálcio (IQBAL *et al.*, 2019). Visando diminuir o teor de cálcio na Ca, a amostra identificada como

CCL passou por um tratamento de lavagem com HCl (20 %) baixando de 22,46 % para 14,54 % o teor de CaO.

4.3.4 Composição química dos produtos zeolíticos

A composição química, obtida por fluorescência de raios X (FRX), dos produtos zeolíticos formados nas sínteses de zeólitas a partir dos experimentos realizados neste estudo, encontram-se na Tabela 4.7. Por meio das análises químicas calcula-se a relação molar sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) das zeólitas obtidas.

Tabela 4.9 - Composição química dos produtos zeolíticos

| Óxido | ZSH ^(a) | ZSJ ^(b) | ZSD ^(c) | ZSG ^(d) | ZSK ^(e) | ZSO ^(f) |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | (%) | | | | | |
| SiO₂ | 35,240 | 36.165 | 35.932 | 36,699 | 42,281 | 42,477 |
| Al₂O₃ | 15,995 | 18.557 | 17.576 | 19,025 | 16,752 | 16,823 |
| CaO | 30,301 | 26.447 | 30.128 | 29,517 | 27,560 | 24,314 |
| Fe₂O₃ | 12,219 | 10.218 | 11.367 | 10,404 | 9,418 | 8,563 |
| K₂O | - | - | 2,368 | 2,338 | 1,142 | 1,063 |
| Sc₂O₃ | 3,951 | - | - | - | - | - |
| Na₂O | - | 5.468 | - | - | - | 3,605 |
| SO₃ | 0,778 | 1.681 | - | 0,479 | - | 0,949 |
| TiO₂ | - | 1.167 | 1,435 | - | 1,118 | 1,049 |
| MnO | - | 0.098 | 0,107 | - | - | 0,101 |
| P₂O₅ | - | - | 0,915 | - | - | - |
| SrO | 0,098 | 0.075 | 0,095 | 0,086 | 0,069 | - |
| V₂O₅ | - | - | 0,077 | 0,086 | 0,096 | 0,056 |
| ZnO | - | 0.073 | - | - | - | 0,050 |
| ZrO₂ | - | 0.052 | - | - | - | - |
| SiO₂/Al₂O₃ | 2,203 | 1,948 | 2,044 | 1,929 | 2,524 | 2,524 |

(a): Zeólita síntese experimento H. (b): Zeólita síntese Experimento J. (c): Zeólita síntese experimento D. (d): Zeólita síntese experimento G. (e): Zeólita síntese experimento K. (f): Zeólita síntese experimento O.

Os valores detectados por fluorescência de raios X não podem ser considerados como absolutos uma vez que os átomos detectados podem ou não fazer parte da rede cristalina das zeólitas formadas. Assim os cátions trocáveis são da amostra e não necessariamente da estrutura cristalina (IZIDORO, 2013).

O material de partida CVC a 650 °C apresentou um teor de SiO₂ de 33,88 % e após o processo de síntese os experimentos ZSK (42,28 %) e ZSO (42,47 %) apresentaram um aumento de sílica no produto formado em decorrência da adição do Na₂SiO₄ como fonte adicional de silício a fim de maximizar a variedade das zeólitas (ROCHA JUNIOR, 2011).

A relação SiO₂ / Al₂O₃ determinada para os produtos zeolíticos variaram de 1,93 a 2,52 sendo bom indicativo para serem utilizados como adsorventes uma vez que, baixa relação de SiO₂/Al₂O₃ está associada à capacidade de troca catiônica das zeólitas (IZIDORO, 2013).

De modo geral, quanto menor for a razão SiO₂ /Al₂O₃, maior é a quantidade de Al³⁺ na amostra e maior é a capacidade de troca catiônica do material, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion (QUEROL *et al.*, 2002)

4.3.5 Morfologia da cinza volante de carvão mineral

Para avaliar a morfologia das partículas presentes nas amostras de cinzas (*in natura* e tratadas) e das zeólitas sintetizadas foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias das cinzas volante *in natura* (CIN), calcinada a 650 °C (CVC) e calcinada seguida de lavagem com HCl (CCL) utilizadas neste estudo, assim como a matéria prima para a síntese das zeólitas são mostradas na Figura 4.24.

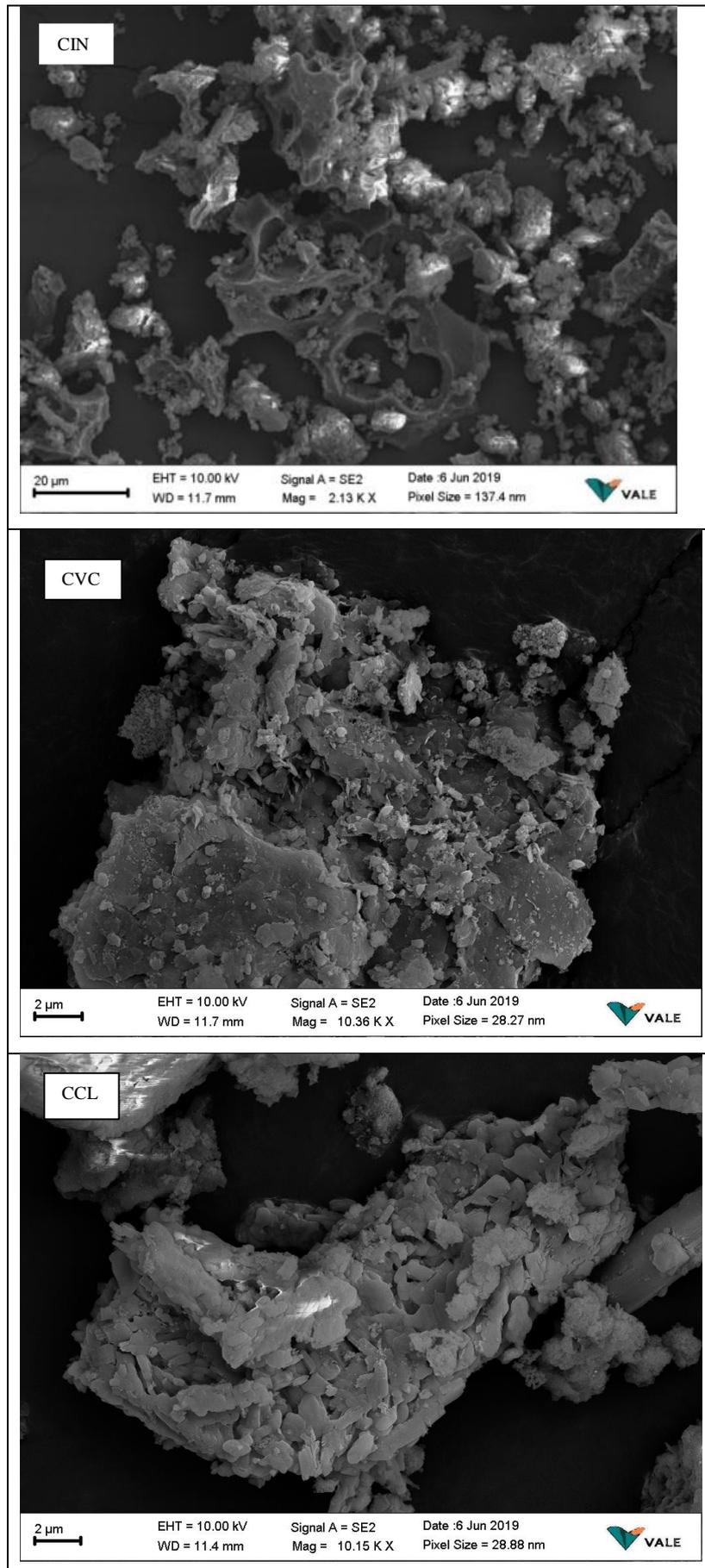


Figura 4.24 - Micrografia da cinza *in natura* CIN e das cinzas tratadas CVC e CCL

A micrografia da cinza *in natura* (CIN) apresenta um aspecto esponjoso das partículas, similar ao encontrado por Umaña (2002) e Izidoro (2013), característico de amostras de cinzas provenientes de carvão queimado a baixa temperatura, fato comprovado pelo elevado valor apresentado na perda por calcinação.

As micrografias dos experimentos submetidos a tratamento prévio de calcinação (CVC) e calcinação seguida de lavagem com HCl (CCL) apresentaram placas de massa com aspecto disforme, que segundo Paprocki (2009), são inerentes ao processo de formação da cinza.

4.3.6 Morfologia dos produtos zeolíticos

A técnica de análise morfológica utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada como complemento das demais técnicas de caracterização, avaliando desse modo a forma das partículas nas amostras de cinza e as formas características das zeólitas obtidas.

Nas micrografias dos produtos zeolíticos obtidos no experimento ZSD, apresentadas na Figura 4.25 observa-se a presença de cristais esféricos aglomerados de sodalita, cristais cúbicos de Zeolita A e a formação de material muito fino com placas de cinza que não reagiu durante o processo de síntese realizado no tempo de 2 h.

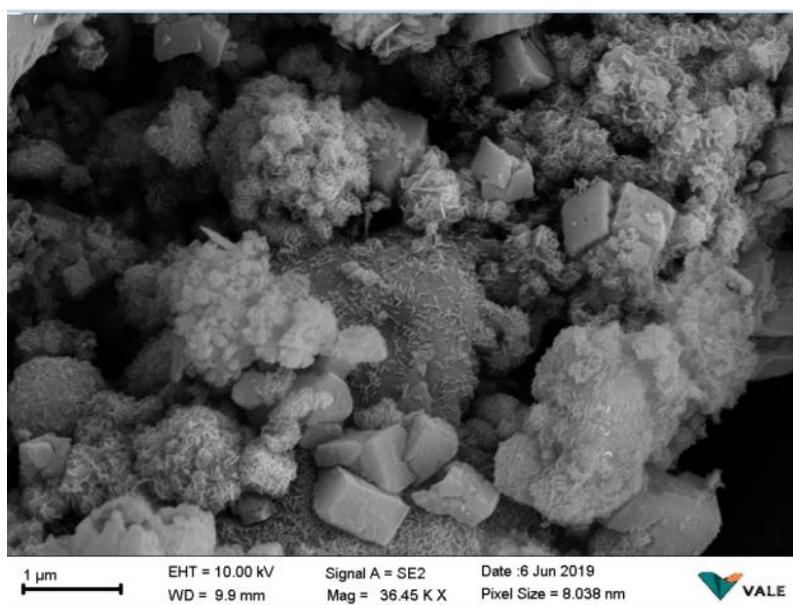


Figura 4.25 – Micrografia do experimento ZSD

A micrografia do produto zeolítico obtido no experimento ZSG, sintetizado a partir da cinza calcinada (CVC a 650 °C) seguida de lavagem com HCl, pode ser visualizada na Figura 4.26. As imagens revelam a formação de cristais cúbicos de morfologia típica da zeólita A e cristais aglomerados desta fase, que foram confirmadas pela análise de DRX, que também revelou a presença de sodalita e quartzo.

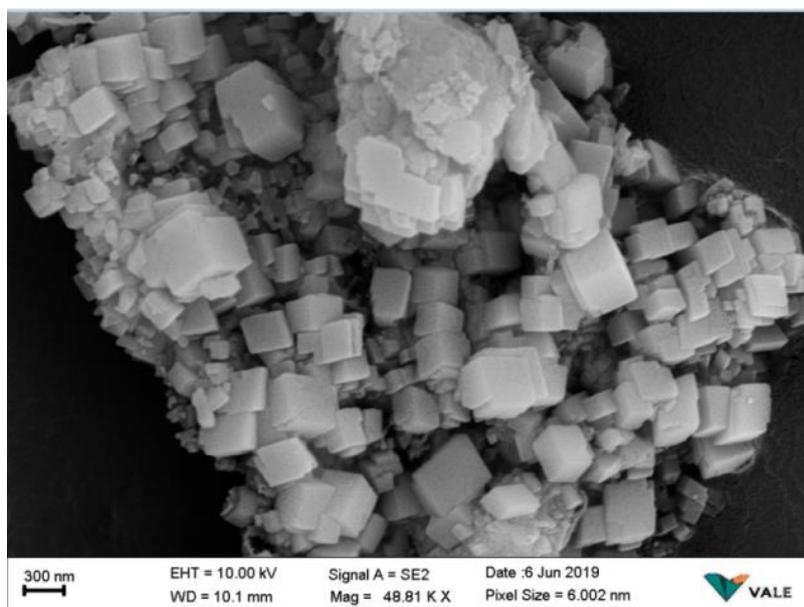


Figura 4.26 – Micrografia do experimento ZSG

A micrografia do produto zeolítico n experimento ZSH realizado a partir da fusão da cinza volante *in natura* com Na_2CO_3 e NaOH 1,5 M, pode ser visualizado na Figura 4.27. Observa-se na imagem a formação de conjuntos de microesferas de diâmetro similar aglomeradas, identificados pela análise de DRX como sodalita e aragonita. Estas esferas são compostas principalmente por aluminossilicatos amorfos, similares ao observado por Izidoro (2008) e Umanã (2002).

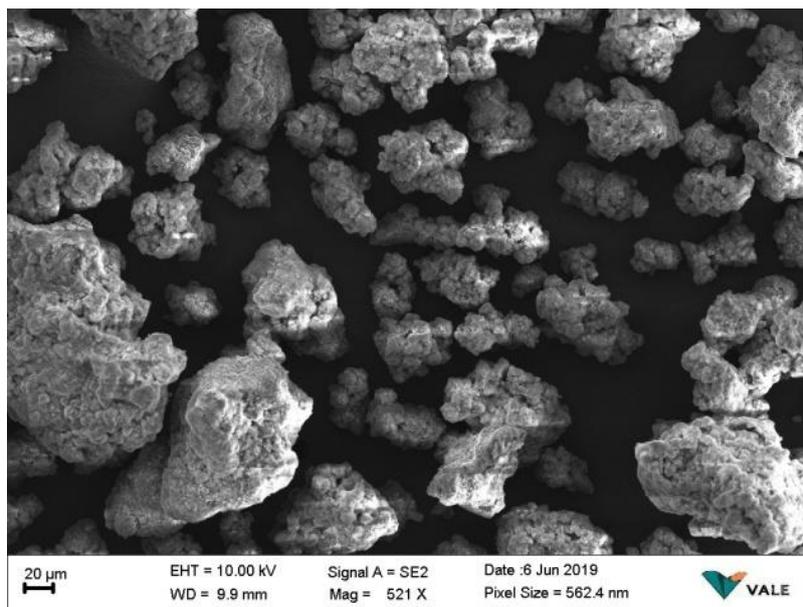


Figura 4.27 – Morfologia do experimento ZSH

A micrografia do produto zeolítico no experimento ZSJ realizado a partir da fusão da cinza volante *in natura* com Na_2CO_3 , NaOH 1,5 M, difere do experimento ZSH pela adição de Na_2SiO_3 , o qual proporcionou significativo aumento na formação dos cristais de zeólita Sodalita, que pode ser visto na Figura 4.28.

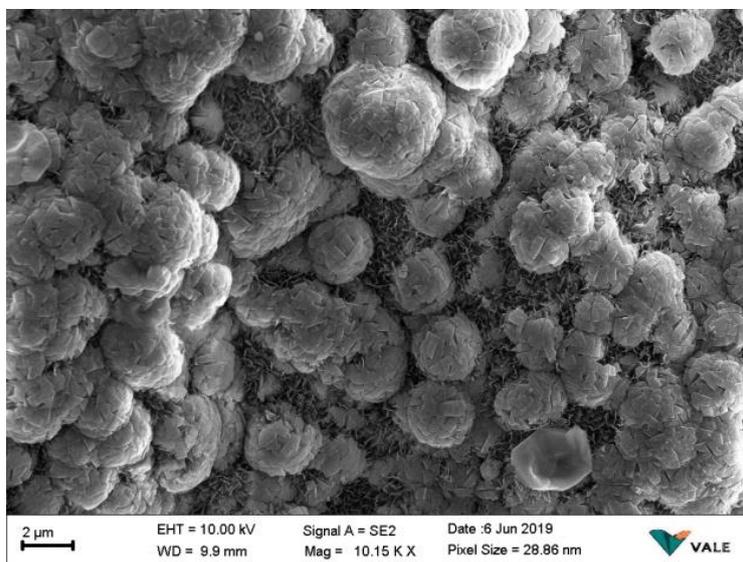


Figura 4.28 – Morfologia do experimento ZSJ

A micrografia do produto zeolítico obtido no experimento ZSK, sintetizado a partir da cinza calcinada (CVC a 650 °C) com NaOH 4,62 M (Figura 4.29), revela a presença de Sodalita.

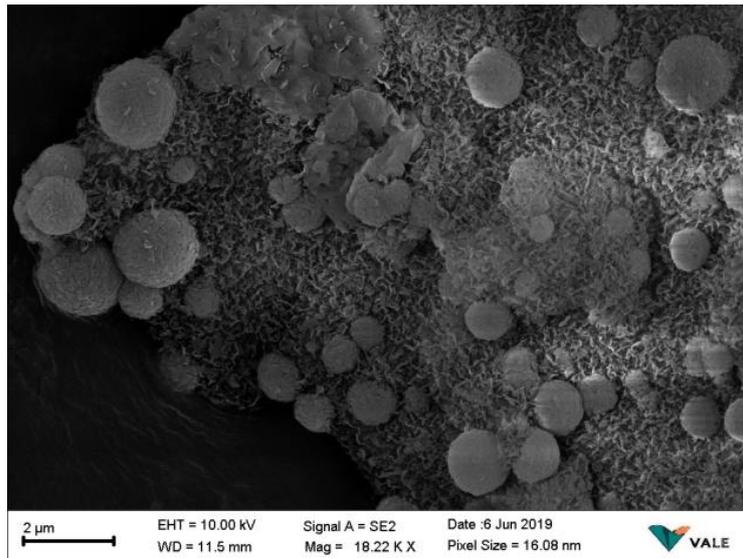


Figura 4.29 – Morfologia do experimento ZSK

A micrografia do produto zeolítico obtido no experimento ZSO, sintetizado a partir da cinza calcinada (CVC a 650 °C) com NaOH 3,62 M, Na₂CO₃ 1,28 M e adição de Na₂SiO₃ (Figura 4.30), revela a presença de Sodalita, confirmada pela análise de DRX.

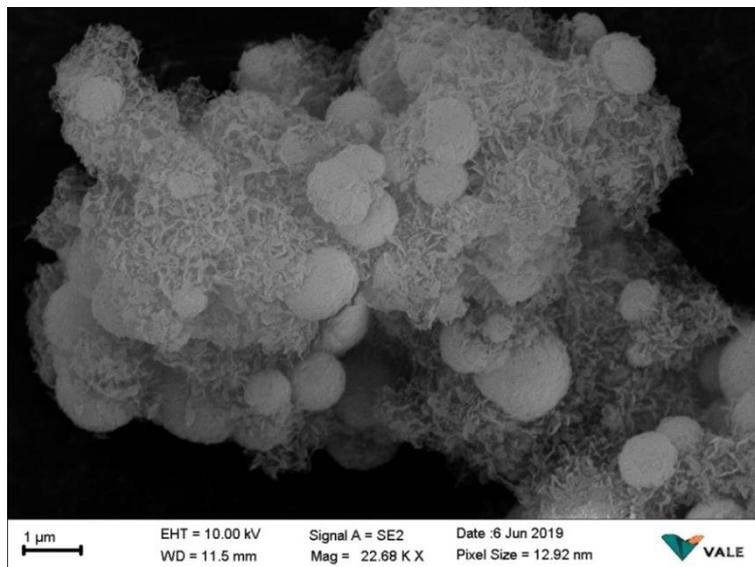


Figura 4.30 – Morfologia do experimento ZSO

4.3.7 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica

Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) encontradas para a cinza calcinada (CVC a 650 °C) e produtos zeolíticos são mostrados na Tabela 4.10. A Cinza volante calcinada (CVC) apresentou capacidade de troca catiônica muito baixa, enquanto que os produtos de síntese apresentaram valores bem mais elevados.

Os valores de CTC dos materiais zeolíticos variaram de 1,10 a 2,25 meq g⁻¹ e foram superiores ao da cinza volante de 0,025 meq g⁻¹, semelhantes aos valores relatados na literatura (IZIDORO *et al.*, 2013; PAPROCKI, 2009). Segundo Querol *et al.*, (2002), zeólitos sintetizados a partir de cinzas volantes têm maior capacidade de troca catiônica que as cinzas volantes originais.

Tabela 4.10 – Valores de Capacidade de Troca Catiônica

| Amostra | CTC (meq g⁻¹) |
|--------------------------|-------------------------------------|
| CVC^(a) | 0,025 |
| ZSD | 1,53 |
| ZSG | 0,07 |
| ZSH | 2,25 |
| ZSJ | 1,82 |
| ZSK | 1,10 |
| ZSO | 1,41 |

a: Cinza volante calcinada a 650 °C.

As variações nos valores de CTC podem ser atribuídas a diversos fatores como presença de impurezas, o tipo e extensão da formação de zeólitos (IZIDORO *et al.*, 2012)

O valor de CTC para a amostra ZSH apresentou o maior valor, seguido das amostras ZSJ, ZSD, ZSO, ZSK que apresentaram valores muito próximos devido à formação de hidróxi-sodalita em todos os experimentos. Os valores de CTC encontrados nos experimentos realizados estão conformes com os relatados na literatura (IZIDORO, *et al.*, 2012; MIRANDA, 2018).

Deste modo, os zeólitos sintetizados podem ser usados como bons trocadores de cátions.

4.3.8 Seleção do produto zeolítico

A seleção preliminar dos produtos zeolíticos, formados nos experimentos de sínteses, que foram utilizados como adsorventes no estudo de adsorção de íons metálicos (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2}) baseou-se nos experimentos que apresentaram: os melhores resultados de formação de zeólitas, capacidade de troca catiônica e menor quantidade de reagentes.

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros utilizados para a seleção dos produtos zeolíticos utilizados como adsorvente nos ensaios de adsorção.

Tabela 4.11–Resumo dos parâmetros para a seleção dos experimentos de sínteses

| Experimentos | Fases cristalinas | Reagentes | Tempo de cristalização (h) | CTC |
|--------------|---|--|----------------------------|------|
| ZSD | Zeólita A, Sodalita, Quartzo Calcita | NaOH 1M Na_2CO_3 4M | 2 | 1,53 |
| ZSG | Zeólita A, Sodalita Quartzo | HCl 20% NaOH 2,75 M | 8 | 0,07 |
| ZSH | Sodalita Aragonita | NaOH 1,5 M Na_2CO_3 (fusão) 1,5 M | 8 | 2,25 |
| ZSJ | Sodalita Calcita | NaOH 1,5 M Na_2CO_3 (fusão) 1,5M Na_2SiO_3 | 8 | 1,82 |
| ZSK | Sodalita Quartzo | NaOH 4,62 M Na_2SiO_3 | 8 | 1,10 |
| ZSO | Sodalita, Quartzo Calcita | NaOH 3,62 M Na_2CO_3 1,28 M Na_2SiO_3 | 8 | 1,41 |

De acordo com os parâmetros de seleção (Fase zeolítica: Sodalita, boa capacidade de troca catiônica e baixas concentrações de NaOH e Na_2CO_3), os produtos zeolíticos ZSD, ZSH, ZSK, ZSJ e ZSO foram selecionados para os estudos posteriores de adsorção em batelada.

4.4 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

4.4.1 Ensaios em batelada

4.4.1.1 Ensaio preliminar composta dos íons - Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} e Mn

Conforme descrito no item 4.3.8, os materiais zeolíticos ZSD ZSH, ZSJ, ZSK, ZSO foram selecionados para ensaios preliminares de adsorção em batelada. A Tabela 4.12 apresenta o resultado das concentrações dos íons remanescentes em solução (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} e Mn). A ordem crescente de preferência por produto zeolítico foi: para ZSD - $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}$; para ZSH - $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$; para ZSJ - $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$; para ZSK - $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{M}^{+2}$ e para ZSO - $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$.

Tabela 4.12– Teores de Cu, Ni e Zn (mg L^{-1}) e seus respectivos desvios padrão (n=3)

| Amostra | Cu | Ni | Zn | Mn |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|
| ZSD | 41,77±4,01 | 88,18±6,09 | 91,54±3,50 | 95,65±5,14 |
| ZSH | 0,31±0,02 | 44,11±0,60 | 4,54±0,29 | 72,84±3,92 |
| ZSJ | 0,25±0,001 | 44,86±1,43 | 3,87±0,32 | 64,80±1,58 |
| ZSK | 0,57±0,03 | 81,35±1,70 | 33,22±2,80 | 88,95±5,61 |
| ZSO | 0,23±0,03 | 71,52±4,93 | 32,44±1,93 | 83,57±4,54 |
| Sol. Padrão (Cu, Ni, Zn) | 97,37 | 89,07 | 93,55 | 93,96 |

Nota-se que o comportamento competitivo entre os íons pelos sítios de adsorção foi semelhante quando utilizados os produtos zeolíticos ZSH, ZSJ, ZSK e ZSO, enquanto para o produto ZSD há inversão de preferência ao íon Ni^{+2} em relação a Zn^{+2} . A explicação desse comportamento competitivo entre os íons pode estar relacionada às diferenças físico-químicas entre os metais como o raio iônico, a carga iônica (valência) e a força coulômbica de interação com as zeólitas (SOUZA, 2010).

Outra possibilidade para a preferência competitiva desses íons metálicos pode ser creditada a diferentes mecanismos de troca iônica e adsorção. Durante o processo de troca iônica, os íons metálicos têm que se mover através dos poros da zeólita, mas também através dos canais da rede, e eles têm que substituir os cátions trocáveis (principalmente sódio e cálcio) (NASCIMENTO *et al.*, 2009).

Em função dos resultados obtidos, a amostra ZSO foi a que apresentou melhor desempenho na adsorção do Cu^{+2} , seguida das amostras ZSJ, ZSH, ZSK e ZSD.

Portanto, foi selecionada para o estudo de adsorção mono elementar de íon cobre (cinética de adsorção) e em coluna de leito fixo.

4.4.1.2 Estudo de adsorção do íon Cu^{+2}

Em um primeiro momento o estudo cinético foi realizado com uma solução aquosa contendo íons cobre de concentração inicial de $56,91 \text{ mg L}^{-1}$ com pH inicial igual a 6 e à temperatura ambiente (Figura 4.31).

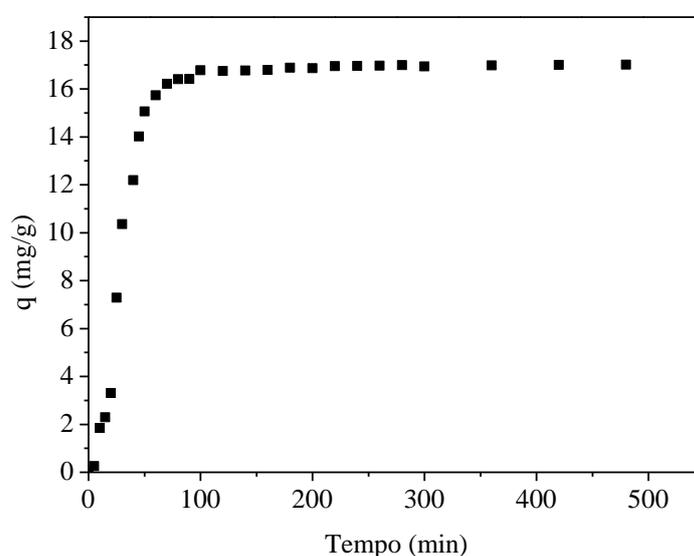


Figura 4.31–Influência do tempo de contato

Observa-se que a taxa de adsorção foi elevada dentro de uma faixa inicial de tempo até aproximadamente 50 min, crescendo praticamente de forma linear, onde após este tempo ocorre uma desaceleração na velocidade de adsorção atingindo uma estabilização ou equilíbrio em um tempo superior a 100 min. Este comportamento pode ser explicado pelas seguintes hipóteses (ZHANG *et al.*, 2020):

- No início do processo de adsorção há uma quantidade de sítios livres na superfície do adsorvente ZSO;
- Nos instantes iniciais há também uma elevada concentração de íons em solução, enquanto que na superfície do adsorvente não há, desta forma ocorre uma

elevação no gradiente de concentração o que promoveu um aumento na velocidade de adsorção;

-Posteriormente os sítios de adsorção foram ocupados pelos íons e em conjunto com a redução do gradiente de concentração ocorreu a diminuição da taxa de adsorção com o passar do tempo;

- Após o tempo de 100 min os sítios não estavam mais disponíveis o que provocou uma estabilização e o processo de adsorção atingiu a saturação dos sítios (equilíbrio);

Observa-se na Figura 4.32 a influência do tempo de contato na porcentagem de remoção do íon da solução. Valores acima de 90 % são alcançados nos primeiros 50 min demonstrando a boa aplicabilidade do material zeolítico na remoção deste íon contaminante de solução aquosa.

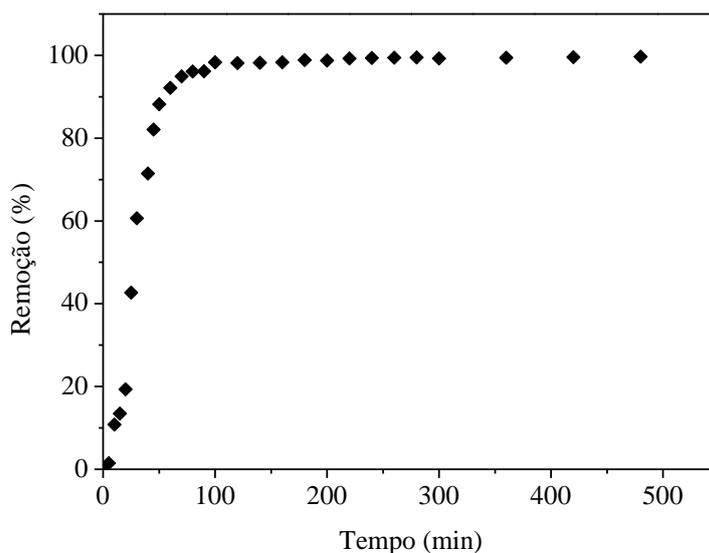


Figura 4.32– Influência do tempo de contato na Remoção (%).

A partir dos dados do coeficiente de determinação, R^2 , da Tabela 4.13, o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustaram aos dados experimentais porque o valor desse parâmetro é o mais próximo da unidade para ambos os modelos. A diferença numérica entre os valores do coeficiente de determinação entre os dois modelos é mínima. Além disso, o valor da capacidade de adsorção de equilíbrio ($19,79 \text{ mg g}^{-1}$) tanto para o modelo de pseudo-segunda quanto para o modelo de pseudo-primeira ordem ($17,36 \text{ mg g}^{-1}$) estão dentro das observações experimentais. Quando se

utilizam ajustes de modelos matemáticos a dados experimentais a seleção do modelo não pode ser baseada apenas no R^2 sendo necessárias estatísticas adicionais que sustentem o resultado obtido. Desta forma fez-se o teste normalidade.

Tabela 4.13– Dados dos ajustes dos modelos cinéticos

| Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|------------------------|-------------------------|-------|---|-------------------------|-------|
| $k_1(\text{min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | R^2 | $k_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
| 0,03 | 17,36 | 0,96 | 0,002 | 19,79 | 0,95 |
| Elovich | | | | | |
| α | B | | R^2 | | |
| 1,32 | 0,25 | | 0,898 | | |

A Figura 4.33 mostra o ajuste dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich aos dados experimentais bem como as curvas de normalidade que foram utilizadas para avaliar qual o modelo é estatisticamente significativo.

O teste de normalidade (Figura 4.33 b e 4.33 d) em relação aos resíduos para ambos os modelos, mostra que há uma distribuição de probabilidade normal (pontos próximos a reta normal) para o modelo de pseudo-segunda ordem em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem. Desta forma pode-se então considerar que o modelo de pseudo-segunda ordem indica um bom ajuste aos dados experimentais em relação ao pseudo-primeira ordem. Este modelo (pseudo-segunda ordem) assume que a taxa de adsorção é controlada por quimissorção envolvendo forças de valência – eletrostática (CHEUNG *et al.*, 2001; KUSHWAHA e SUDHAKAR, 2013; YU *et al.*, 2015).

Em relação aos resultados obtidos pelo ajuste do modelo de Elovich (Figura 4.33 e; 4.33 f), foi verificado que este esboçou menor coeficiente de determinação, porém assim como no modelo de pseudo-segunda ordem apresentou uma distribuição de probabilidade normal (Figura 4.33 f). Ressalta-se que embora a equação de Elovich tenha sido desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido (Roginsky;Zeldovich, 1934 apud McIntock, 1970), este modelo tem sido aplicado com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido e quando ocorre este ajuste é um indicativo de que o mecanismo que controla a velocidade de adsorção é a quimissorção. Adsorção de íons

metálicos em geral é controlada por quimissorção (ORTIZ-PALACIOS *et al*, 2017; ZHANG *et al.*, 2020).

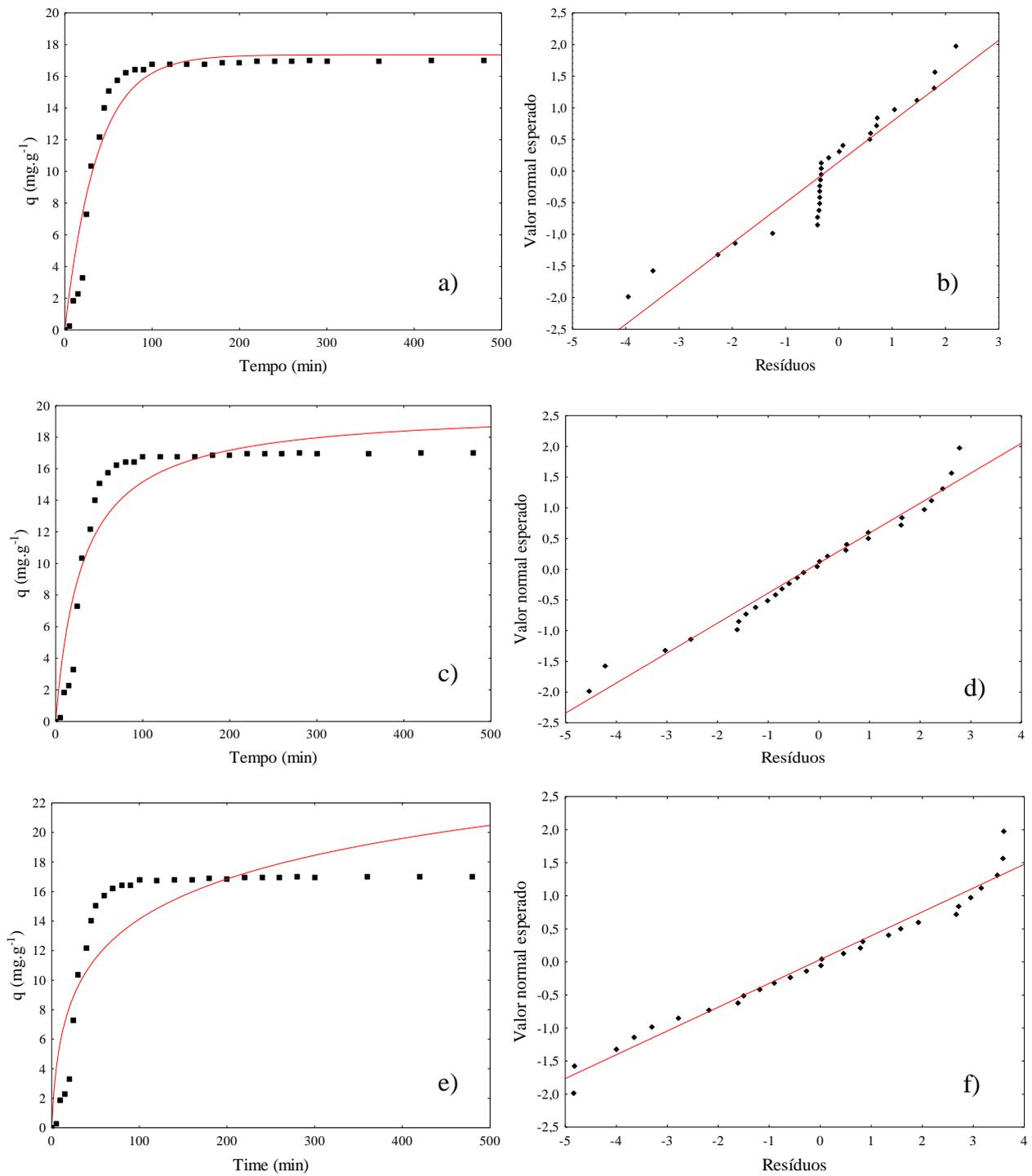


Figura 4.33– Ajuste de modelos e teste de normalidade: a) modelo de pseudo-primeira ordem; b) teste de normalidade; c) modelo de pseudo-segunda ordem e d) teste de normalidade; e) modelo Elovich e f) teste de normalidade.

4.4.2 Experimentos em coluna de leito fixo

4.4.2.1 Experimentos em coluna de leito fixo sem controle de pH

Com o objetivo de se verificar o comportamento do processo de adsorção do íon Cu^{+2} em sistemas de fluxo contínuo foram realizados experimentos em coluna de leito utilizando uma solução de Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), com $C_0 = 59,73 \text{ mgL}^{-1}$; Altura total do leito = 4 cm; Altura da camada de ZSO = 2 cm; massa zeolítica = 6,63 g, sem controle de pH, mantendo constante a temperatura ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Na Tabela 4.14 estão os dados do ensaio realizado.

Tabela 4.14—Ensaio em coluna

| t (min) | C/C ₀ |
|---------|------------------|
| 0 | 0,00120 |
| 5 | 0,00061 |
| 10 | 0,00085 |
| 15 | 0,00057 |
| 20 | 0,00075 |
| 25 | 0,00087 |
| 30 | 0,00075 |
| 40 | 0,00096 |
| 45 | 0,00110 |
| 50 | 0,00085 |
| 60 | 0,00106 |
| 70 | 0,00105 |
| 80 | 0,00116 |
| 90 | 0,00126 |
| 100 | 0,00131 |
| 120 | 0,00152 |
| 140 | 0,00182 |
| 160 | 0,00193 |
| 180 | 0,00185 |
| 200 | 0,00177 |
| 220 | 0,00225 |
| 240 | 0,00276 |
| 260 | 0,00283 |
| 280 | 0,00306 |
| 300 | 0,00303 |
| 360 | 0,00374 |
| 420 | 0,00394 |
| 480 | 0,00397 |

Observa-se pelos dados que a houve adsorção total do íon Cu^{+2} desde o primeiro tempo de contato no sistema.

O ensaio foi realizado com a finalidade de construir a curva de ruptura. e na Figura 4.34 está mostrado o comportamento da retenção de metal nas condições experimentais citadas.

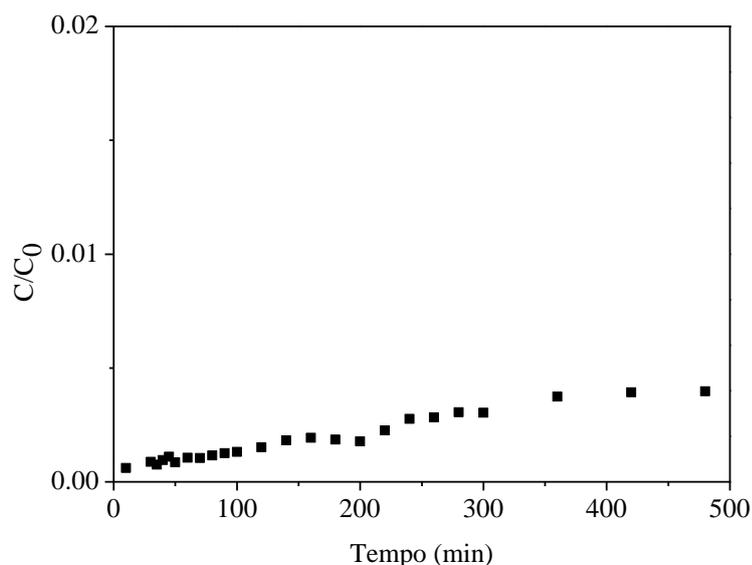


Figura 4.34– Curva de ruptura de Cu^{+2} em coluna empacotada com ZSO.

Na Figura 4.34 pode-se observar pelo tipo da curva S e pelo valor máximo de C/C_0 obtido em 0,00397 que as condições pré-estabelecidas não favoreceu a construção da curva de ruptura sendo necessário adequações de concentração inicial, massa de produto zeolítico, altura do leito, vazão de entrada no leito, entre outros parâmetros.

4.4.2.2 Experimentos em coluna de leito fixo com controle de pH

Os experimentos na coluna de leito fixo realizado com controle de pH durante o processo de adsorção do íon Cu^{+2} em sistema de fluxo contínuo utilizando uma solução de Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), como adsorvato na concentração de $55,88 \text{ mg L}^{-1}$ e como adsorvente o produto zeolítico ZSO (7 g) removeu valores abaixo de $0,1011 \text{ mg L}^{-1}$, a partir de 10 min do processo, valores que não permitiram realizar a curva de

ruptura, pois as alíquotas coletadas ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento de leitura realizada com ICP-OES.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As concentrações dos metais Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn analisados nas amostras de chorume nas células e na lagoa estão abaixo do limite para lançamento de efluente em corpo receptor estabelecido na Resolução nº 430/2009 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), apenas o Cr apresentou concentrações médias nas células e na lagoa de $0,373 \pm 0,346 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,149 \pm 0,128 \text{ mg L}^{-1}$ que foram acima do VMP (Valor Máximo Permitido) estabelecido pela referida resolução do CONAMA.

Comparando as concentrações dos metais no chorume em relação aos pontos de amostragens nas células e na lagoa, percebe-se concentrações mais elevadas nas bases das células do que na lagoa de deposição de chorume, possivelmente em decorrência do efeito de diluição provocada pela grande quantidade de chuvas durante todo o ano cujo índice pluviométrico é de 2889 mm (ano).

O pH analisado no solo encontrou-se na faixa de 8,0 o que favorece a dissociação de H^+ de grupos OH da matéria orgânica e dos óxidos de Fe e Al, aumentando a adsorção dos metais e posterior precipitação, reduzindo a sua biodisponibilidade.

As concentrações dos metais Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn analisados nas amostras de solo tanto para os pontos localizados na base das células como para os localizados na lagoa de deposição de chorume foram superiores aos Valores Referência Química entaltecidos para solos do estado do Pará - VRQ P75 e P90. Esses resultados indicam que os metais analisados no solo são de origem antropogênica.

Os metais investigados nas amostras de solo na área de deposição de RSU da Região Metropolitana de Belém demonstraram forte tendência de estarem imobilizados no solo devido ao tipo de solo argiloso. No entanto, cada solo possui uma capacidade adsortiva própria, que precisa ser investigada para fornecer subsídios para a previsão da possível contaminação do lençol freático, uma vez que, se essa capacidade for ultrapassada, o metal ficará potencialmente disponível para ser lixiviado.

A Cinza volante *in natura* submetida a calcinação a 650°C e 800°C mostraram que ocorreu diminuição do carvão incombusto. Os resultados para as duas temperaturas

foram muito próximos, diante disso, optou-se pela utilização da cinza calcinada a 650 °C como material de partida para ser utilizado nos processos de síntese de zeólitas.

As relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculadas para as cinzas calcinadas (CVC 650 °C e CVC 800 °C) foram de 1,99 e para a cinza calcinada e lavada com HCl foi de 2,36 (CCL), as quais indicam que são possíveis precursores na síntese de zeólitas.

Os seis experimentos de síntese hidrotérmica de zeólitas realizados a partir da cinza volante de carvão apresentaram a formação da zeólita sodalita, caracterizada por DRX.

Os valores de CTC dos produtos zeolíticos obtidos pelos experimentos ZSD, ZSH, ZSJ, ZSK e ZSO indicaram que esses materiais possuem elevado potencial para utilização como adsorventes.

Em função dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada o produto zeolítico ZSO foi a que apresentou melhor desempenho na adsorção do Cu^{+2} , seguida das amostras ZSJ, ZSH, ZSK e ZSD.

O produto zeolítico formado pelo experimento ZSO realizado em baixo tempo de cristalização (2 h), e baixas concentrações dos reagentes NaOH e Na_2CO_3 , apresentou fases de Sodalita e CTC de $1,41 \text{ meq g}^{-1}$, e em função dos resultados obtidos nos ensaios de batelada o produto zeolítico ZSO foi o que apresentou melhor desempenho na adsorção do Cu^{+2} , portanto, o mais viável para ser utilizado como adsorvente nos ensaios de adsorção de metais presentes no lixiviado produzido no Aterro do Aurá.

O produto zeolítico além de mostrar boa capacidade de adsorção para o íon Cu^{+2} mostrou a partir da cinética de adsorção que a velocidade de adsorção é limitada por quimissorção, segundo o modelo ajustado de pseudo-segunda ordem.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Realizar um planejamento de experimentos utilizando os 06 produtos zeolíticos obtidos na síntese de zeólitas para adsorção dos metais potencialmente tóxicos.

- Realizar um planejamento de experimentos adicionando um maior número de variáveis quando utilizado o material zeolítico como adsorvente em coluna de leito fixo.

Realizar experimento de adsorção de metais potencialmente tóxicos em uma estação piloto de tratamento de chorume no aterro do Aurá utilizando como adsorventes os produtos zeolíticos sintetizados.

Realizar um estudo ambiental na área do Aurá com base nos resultados apresentados na determinação dos metais Cu, Ni, Zn, C, Pb e Mn no chorume, na lagoa de deposição de chorume e no solo do aterro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004, “NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos”, Rio de Janeiro.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004a, “NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação”, Rio de Janeiro.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004c, “NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos”, Rio de Janeiro.
- ABRELPE, Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. In Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil (2016).
- ABRELPE, Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. In Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil (2017).
- ACHIBA, W.B. et al. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.130, p. 156–163, 2009.
- ALDAHRI, T.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Effect of microwave irradiation on crystal growth of zeolitized coal fly ash with different solid/liquid ratios, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 2865–2874.
- ADAMSON, A.W. and GAST. A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Edition, Wiley, New York. (1997)
- AGUIAR, E. S.; RIBEIRO, M. M.; VIANA, J. H.; PONTES, A. N. Panorama da disposição de resíduos sólidos urbanos e sua relação com os impactos socioambientais em estados da Amazônia brasileira. *Revista Brasileira de Gestão Urbana* 2021 (pp. 1-12)
- AHMARUZZAMAN, M. A. Review on the Utilization of Fly Ash”. *Progress in Energy and Combustion Science*, p. 327-363, 2010.
- AL-GHOUTI, M. et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite A kinetic study. *Journal Of Colloid And Interface Science*, [S.l.], v. 287, n. 1, p.6-13, julho, 2005.
- ALLEONI, L. R. F; FERNANDES, A. R.; SANTOS, S. N. Valores de Referência de elementos potencialmente tóxicos nos estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*. V.38 N. 1 p.18-21. Jan-abril de 2013.
- ANDRADE, A. A.; BRAGA, R. M. Q. L.; FERNANDES, L. L.; SOUSA, J. I. S.; MONTEIRO, P. G. B. A disposição final dos resíduos sólidos da região metropolitana de Belém-PA após a instituição da lei nº 12.305/10.15º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental, 2015

ANICETO, K. C. P.; HORBE, A. M. C. *Acta Amazonica* 2012, 42, 135.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO MUNICÍPIO DE BELÉM, v. 16, 2011 – Belém: Secretaria Municipal de Coordenação Geral do Planejamento e Gestão, 2012. p. 411

ARAÚJO, M. L.; SOUSA, S.N.; LOBATO, V. C. “Análise da disposição do lixo na cidade de Belém PA: O caso do lixão do aurá” In Revista Programa de Pós-Graduação em Geografia Instituto de Geociências Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nº 1, Vol. 4 (2010).

ASTM C618 - Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete (C618-05). In: Annual book of ASTM standards concrete and aggregates, vol. 04.02. American Society for Testing Materials, 2005.

BAHIA, V. E. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2003

BAHIA, V. E.; LUIZ, J.G.; FENZL, N. Influência do depósito sanitário metropolitano de Belém (Aurá) sobre as águas subterrâneas. REv. Águas Subterrâneas n. 18/janeiro 2004.

BAHIA, V. E.; FENZL, N.; MORALES, G. P. Estudo Hidrogeológico e Hidrogeoquímico da Área localizada entre o depósito de lixo metropolitano de Belém (Aurá) e o Lago Água Preta. *Geochimica Brasiliensis*, v. 20, n. 3, p. 295-311, out. 2006.

BARBOSA, G.V., RENNÓ, C.V., FRANCO, E.S. Geomorfologia. In: Brasil. Projeto RADAM, Folha SA.22-Belém. Belém, Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral. Rio de Janeiro, 1974, v.5, p II22-II36.

BECEGATO, V. A.; WALTER, J. A.; NETO, S. L. R.; CABRAL, J. B. P.; MARCON, A. K.; MIRANDA, L.; SPIAZZI, F. *Geoambiente*, 2010, 14, 121.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. Conceitos básicos de resíduos sólidos. São Carlos: EESC / USP, 1999.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H.; *Quim. Nova* 2007, 30, 178.)

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrão de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial [da] União. Brasília, 16 mai. 2011.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política nacional de resíduos sólidos [recurso eletrônico]. – 2. ed. – Brasília : Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2012.

BONETTO, L. R. Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã. 2016. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

BORGES, M. E. E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Maringá, Brasil, 2006.

BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York: John Wiley & Sons, 1974.

CAMPOS, A. E. L.; NUNES, G. S.; OLIVEIRA, J. C. S.; TSCANO, I. A. S. Avaliação do Igarapé Sabino (Bacia do Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos efluentes do aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão. *Quim. Nova*. Vol. 32 N.4, 960-964, 2009.

CARDOSO, E.L., FERREIRA FILHO, H.R., SANTOS, V.C.P., FERREIRA, A.O. (2020). Gestão integrada de resíduos sólidos urbanos no município de Belém, Pará, Brasil: vantagens e desafios da sua implementação. *Revista S&G* 15, 2, 93-102

CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de Efluentes Industriais. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.

CAVALLET, L. E.; CARVALHO, S. G. de; FORTES NETO, P. Metais pesados no rejeito e na água em área de descarte de resíduos sólidos urbanos. *Revista Ambient. Água*, Taubaté, v. 8 n. 3, p 229-238, 2013. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1155>

CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A. S.; TREVILATO, T. M.B.; SEGURA-MUNHÕZ, S. I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil e sua relevância para saúde pública. *Caderno de Saúde Pública*, v. 23, n. 4, p. 939-947, 2007.

CEMPRE. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado / Coordenação geral André Vilhena. – 4. ed. – São Paulo (SP): CEMPRE, 2018. 316 p.

CHEUNG CW, Porter JF, McKay G Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011, Brasília, Brasil

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n. 420, de 28 de dezembro de 2009, Brasília, Brasil.

CORT, E. P. D.; ALBERTI, V.; ROTTA, M.; BECEGATO, V.; MACHADO, W. C. P.; Onofre, S. B. *Geoambiente*, 2008, 11, 103.

CUNHA, Fernanda Gonçalves. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

DANTAS, G. S.; LOPES, S. R.; MAGALHÃES e PONTES, A. N. Lixão do Aurá em Belém-PA e a política nacional de resíduos sólidos: tratamento jurídico dado aos catadores. *Revista Eletrônica Direito e Política*, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência Jurídica da UNIVALI, Itajaí, v.10, n.3, 2º quadrimestre de 2015. Disponível em: www.univali.br/direitoepolitica - ISSN 1980-7791

DA SILVA, José Eduardo et al. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. *Rev. Virtual Quim*, 2018.

DEPOI, F. S. Desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização dos carvões brasileiros e suas cinzas. Dissertação de mestrado, PPGQ – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2007.

DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G.; PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. 2017. p. 1–256.

DYER, A. Na *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. New York: John Wiley & Sons, 1988.

EMBRAPA Aspectos climáticos de Belém nos últimos cem anos/Therezinha Xavier Bastos...[et al.]. – Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2002. 31p.; 21cm. – (Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 128). ISSN 1517-2201

EZZEDDINE, Z., BATONNEAU-GENER, I., POUILLOUX, Y., HAMAD, H., & SAAD, Z. Synthetic nax zeolite as a very efficient heavy metals sorbent in batch and dynamic conditions. *Colloids and Interfaces*, (2018) 2(2).

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Porto Alegre. 2004. 139 p. Tese, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FAPESPA. Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas. Estatísticas Municipais Paraenses: Belém. / Diretoria de Estatística e de Tecnologia e Gestão da Informação. – Belém, 2016.

FURTADO, A. Lixão do Aurá: Fim do segundo maior lixão do país (2014). Disponível em: <<http://adrielsonfurtado.blogspot.com.br/2014/03/lixao-do-aura-fim-do-segundo-maior.html>>. Acesso em: 07 fev. 2015.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Quím. Nova*, vol.25, n.6b, pp.1081-1085, 2002.

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S-M.; CELEBRONI, A. P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 582-585, 2004.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 735-740. 2006.

FUNGARO, D. A.; Bruno, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinza de carvão diferentes. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.

GIANNETO, P. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. In: Síntese de Zeolitas. [s.l.]; Editorial Inovación Tecnológica, 1989. cap. 2 e 4.

GOMES, F.F.; VIDAL, J.P. A POLÍTICA MUNICIPAL DE SANEAMENTO: sua incidência sobre os catadores de lixo do Aurá em Belém. 2009.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 1, 131-142, 2013

HE, K.; CHEN, Y.; TANG, Z. HU, Y. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from flyash. *Environ Sci Pollut Res* (2016) 23:2778–2788.

HENMI, T. Synthesis of Hydroxy-Sodalite (“Zeolite”) from Waste Coal Ash, *Soil Science and Plant Nutrition*, 33:3, 517-521, 1987.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, [s.l.], v. 76, n. 4, p.822-827, ago. 1999.

HOLLMAN G. G., Steenbruggen G. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel* 78; 225–30, 1999.

HSU, T.; YU, C.; YEH, C. Adsorption of Cu²⁺ from water using raw and modified coal fly ashes. *Fuel* 87, 2008 p. 1355–1359.

HYPOLITO, R.; EZAKI, S. Íons de metais pesados em sistema solo-lixo-chorume-água de aterros sanitários da região metropolitana de São Paulo-SP. *Águas Subterrâneas*, v.20, N.1, p.99-114, 2006.

IBGE, Instituto de Geografia e Estatística. Censo 2017. Disponível: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pa.html>>

IPEA, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (2019a). Radar IDHM: evolução do IDHM e de seus índices componentes no período de 2012 a 2017. Brasília.

IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas. *Lixo Municipal: manual de gerenciamento integrado*. São Paulo, SP; Editora Cempre, 1995.

IQBAL, A.; SATTAR, H.; HAIDER, I.; MUNI, S. Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash. *Journal of Cleaner Production*, V.10 May 2019, p. 258-267

ISWA / ABRELPE, 2016 Roteiro para encerramento de lixões

IZIDORO, J. C. Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. Dissertação. IPEN –USP, São Paulo, SP, 2008.

IZIDORO, J. C., FUNGARO, D. A.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites *Fuel Processing Technology* 97 (2012) 38–44

IZIDORO, J. C. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão. Tese, IPEN – USP, São Paulo, SP, 2013.

KABATA-PENDIAS, A. AND PENDIAS, H. (2010) Trace Elements in Soils and Plants. 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton. <http://dx.doi.org/10.1201/b10158>

KEMERICH, P. D. C.; BARROS, G.; BORBA, C.; GERHARDT, A. E.; FLORES, C. E. B.; SCHWAAB E. D.; CARDOZO, B.; UCKER, E. Caracterização do solo em área submetida a derramamento de lixiviado decorrente de aterro sanitário. *Revista Monografias Ambientais - REMOA* V. 14 N.1, 2014.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H.; *t. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2002, 32, 297.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* V. 4, (2016) 1460–1472.

KUSHWAHA S, *Sudhakar PP (2013) Sorption of uranium from aqueous solutions using palm-shell-based adsorbents: a kinetic and equilibrium study. J EnvironRadioact* 126:115–124;

LACERDA, L. V., BERUTTI, F. A.; ALVES, A. K. Síntese e caracterização de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes de carvão. *TECNO-LÓGICA*, Santa Cruz do Sul, v. 20, n. 1, p. 33-38, jan./jun. 2016

LAGERGREN, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGE, L. C.; SIMÕES, G. F.; FERREIRA, C. F. A.; COELHO, H. M. G. *Prosab*, 2002, 87.

LANER, D. et al. A review of approaches for the long-term management of municipal solid waste landfills. *Waste Management*, v. 32, p. 498-512, 2012.

LISBOA, Amanda; MORAIS, Giselle C. N. Determinação da Sorção de Chorume em Xisto Retornado. 2013. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

LOPES, F. E. P.; SABAT, E. F. A.; CARVALHO, I. S.; ARAÚJO, E. C.; BORGES, A. C. F. Saneamento Ambiental do complexo de destino final de resíduos sólidos no Aurá – município de Belém.

LOPES, F. E. P.; SABAT, E.F.A, CARVALHO, I. S.; ARAÚJO, E. C.; BORGES, A. C. F. Saneamento ambiental do complexo de destino final de resíduos sólidos no Aurá – Município de Belém”, 2017.

LORGUILLOUX, Y.; DODIN, M.; PAILLAUD, J. L. ; CAULLET, P.; MICHELIN, L.; JOSIEN, L.; ERSEN, O.; BATS, N. IM-16: A new microporous germane silicate with a novel framework topology containing d4r and mtw composite building units. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 622–629, 2009.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35 p. 1995.

MACHADO, M. E.; MENEZES, J. C. S. DOS S.; COSTA, J. F. C. L.; SCHNEIDER, I. A. H. *Evidência* 2011, 1, 69.

MANO, E. B.; PACHECO, É. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. Meio Ambiente, Poluição E Reciclagem. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Vol.15, N.4, 2010.

MARQUES, L. C. A.; PONTES, A. M.; GUTIERREZ, A. C. L.; BANNACH, M. P. Avaliação do espaço de destinação final de resíduos sólidos urbanos da cidade de Belém, PA. *Enciclopédia Biosfera* v.11 n. 21, 2015

MATOS, F. O.; MOURA, Q. L.; CONDE, G. B.; MORALES, G. P.; BRASIL, E.C. Impactos ambientais decorrentes do aterro sanitário da Região Metropolitana de Belém-PA: aplicação de ferramentas de melhoria ambiental. *Caminhos da Geografia*, Uberlândia, v. 12, n. 39, p. 297-305, set. 2011

MATTA, M. A. DA S. Fundamentos hidrogeológicos para a gestão integrada dos recursos hídricos da Região de Belém/Ananindeua – Pará, Brasil. Belém: 2002. Tese (Doutorado em Hidrogeologia). Centro de Geociências – UFPA.

MAUES, T. C. L., ROCHA JUNIOR, C. A. F., SOUZA, J. A. S. Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinza volante de carvão mineral: aplicação na adsorção de íon amônio. *Revista Eng. Sanit. Ambient* | v.23 n.5 | set/out 2018 |

MCCABE, W. L, SMITH, J.C., HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 816-817, 2000.

MIGNONI, M. L. Zeólitas obtidas com líquidos iônicas como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade. Tese. PPGQ – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Relatório Técnico 006: Estudo sobre os fatores de risco ambiental nas comunidades localizadas na área de influência do Aterro Sanitário do Aurá: Instituto Evandro Chagas. Ananindeua; 2010. 30p.

MIRANDA, C. S. Avaliação do tratamento de efluente líquido gerado em usina termelétrica usando zeólita de cinzas de carvão. Dissertação. Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2018.

MONTEIRO, J. H. P.; ZVEIBIL, V. Z. *Manual De Gerenciamento Integrado De Resíduos Sólidos*. Rio De Janeiro: Ibam, 2001

MORAIS, J. L. de; SIRTORI, C.; ZAMORA, P. P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 20 -23, 2006.

MORALES, G. P. Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do Depósito de Resíduos Sólidos do Aurá. Universidade Federal do Pará, Belém: 2002. (Tese de Doutorado).

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M.C.S. *Quim. Nova* 2011,34, 1370.

MOREIRA, D. A.; MARTINEZ, M. A.; SOUZA, J. A. R.; MATOS, A. T.; REIS, C.; REIS, E. L. Determinação das características de resíduo sólido urbano aterrado *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, v. 7, n. 1, p. 099-108, jan./mar. 2010.

MOREIRA, C. A.; BRAGA, A. C. O.; FRIES, M. Degradação de resíduos e alterações na resistividade elétrica, pH e Eh. *Revista Brasileira de Geofísica* 27(2): 283-293. 2009

MOREIRA, C.A.; OLIVEIRA, M. T.; SILVA, A. C. *REV. Ambiente & Água*, v. 6, n. 2, p. 180-190, 2011

MORENO, N., QUEROL, X., AYORA, C., ALASTUEY, A., FERNANDEZ-PEREIRA, C., JANSSEN-JURKOVICOVA, M., 2001. Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. *J. Environ. Eng.*, 994e1002.

MUCELIN, C. A.; BELLINI, M. Lixo e impactos ambientais perceptíveis no ecossistema urbano. *Sociedade e Natureza*, v. 20, n. 1, p. 111-124, jun. 2008.

MURAYAMA, N., YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process.* 64 Ž2002. 1-17

NAGASHIMA, L. A.; BARROS JÚNIOR, C.; ARAÚJO, C. C.; SILVA, E. T.; HOSHIKA, C. *Acta Scientiarum Technology* 2011., 33, 39.

NASCIMENTO FILHO, Irajá do. *Estudo de Compostos Orgânicos em Lixiviado de Aterro Sanitário*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2002.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P. S. M.; SOUZA, V. P. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel* (88), p.1714-1710, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C.B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G.S. C. Adsorção [livro eletrônico]: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. ed. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

OLIVEIRA, J. S.; JUCÁ, J. F. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.9., n.3, p.211-217, 2004.

OLIVEIRA, L. P. S. Adsorção de Cádmio (II) e Cobalto (II) em sistemas de banho finito e de leito fixo para soluções monocomponentes e binária. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

OLIVEIRA, R. M. M. Gestão e gerenciamento de resíduos sólidos urbanos: o programa de coleta seletiva da região metropolitana de Belém-PA. Belém: Unama, 2012.

OLIVEIRA, D. L.; SANTANA, G. P. Influência do aterro municipal de Manaus sobre as águas superficiais da circunvizinhança: um enfoque ao estudo de metais pesados. *Caminhos de Geografia, Uberlândia*, v. 11, n. 34, p. 75-83, 2010.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: Synthesis and characterization, *Bull. Mater. Sci.* 27 (2004) 555–564.

OJUMU, T. V.; DU PLESSIS, P.W. PETRIK, L.F. Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment – a replacement for fusion step, *Ultrason. Sonochem.* 31

PAPROCKI, A. Síntese de Zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina. Porto Alegre. 2009. 156p. Dissertação Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil.

PARÁ, Secretaria de Estado de Integração Regional. Diretoria de Integração Territorial. Atlas de Integração Regional do Estado do Pará. Belém, PA :SEIR, 2010, 347.

PARK, M.; CHOI, C. L.; LIM, W. T.; KIM, M.; CHOI, J.; HEO, N. H. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials II. Characterization of zeolitic materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 91–98.

Patent: Ye Yaping, Zeng Xiaoqiang, Qian Weilan, Wang Mingwen, Applied number 200610112749.0 China.

PAZ, S. P., ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. N. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 3, 579-583, 2010

PICHINELLI, B. C. Estudo da adsorção de níquel (II) e zinco (II) em soluções aquosas por lama vermelha natural e ativada: influência do pH, isothermas, cinética e termodinâmica, 2015 118 f.

PIRATOBA MORALES, G. (2002) Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do Depósito de Resíduos Sólidos do Aurá. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará, 220p.

PETKOWICZ, D. I. Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Dissertação. PGCIMAT – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2009.

PHUOC H. N., LE Q. T., PHAM T. C-T, THANH T. L. Synthesis of Glue-Free NaA Zeolite Granules from Natural Kaolin for the Adsorption of Pb(II) Ions in Aqueous Solution Using a Fixed-Bed Column Study. *ACS Omega* 2021 6 (32), 21024-21032

PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 152, n. 1-2, p. 2-13, 2009.

PMSB; Plano Municipal de Saneamento Básico de Abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário do Município de Belém do Pará, 2014,1,183.

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos, implementação e monitoramento de resíduos urbanos / Organizadores: Gina Rizpah Besen; Luciana Freitas; Pedro Roberto Jacobi. -- São Paulo: IEE, USP: OPNRS, 2017.

PRS Portal de Resíduos Sólidos (2021) - Desafios da Gestão de resíduos sólidos para novos prefeitos.

QUEROL, X.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*, n. 76 (8), p. 793– 799. 1997a.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ANDRÉS, J. M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C.R. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 31 (9), 2527–2533. 1997b

QUEROL, X; UMAÑA, J. C; ALASTUEY, A; BERTRANA, C; LÓPEZ-SOLER, A; Plana, F. Physicochemical Characterization of Spanish Fly Ashes. *Energy Sources*, v. 21, p. 883-898, 1999.

QUEROL, X; UMANA, J. C; PLANA, F; ALASTUEY, A; LÓPEZ-SOLER, A; MEDINACELI, A; VALERO, A; DOMINGO, M. J; GARCIA-ROJO, E. Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. *Fuel*, n. 80, p. 857– 865. 2001a.

QUEROL, X; MORENO, N; UMANA, J. C; ALASTUEY, A; HERNÁNDEZ, E; LÓPEZ-SOLER, A; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, v. 50, p. 413-423, 2002.

RIGUETTI, P. F.; CARDOSO, C. A. L.; CAVALHEIRO, A. A. LENZI, E.; FIORUCCI, A. R.; SILVA, M. S. *Rev. Ambient. Água*, 10, p. 154, 2015.

RIBEIRO, H.M.C. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Brasil, 1992.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. *Cerâmica Industrial*, v. 15, p. 5-6, 2010.

ROCHA, E. M. R. Desempenho de um sistema de lagoas de estabilização na redução da carga orgânica do percolado gerado no aterro da Muribeca – PE. 2005. 151f. Dissertação Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

ROCHA, C. A. F. J., SANTOS, S. C. A., SOUZA, C. A. G., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica, *Cerâmica*, v. 58, pp. 43-52, 2012.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. 2011. Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} . Dissertação, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

RUTHVEN, D. M. - Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk- Othmer, 4th Ed., Jhon Wiley & Sons, New York, 1984.

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus-AM. *Acta Amazônica*, Manaus, v. 37, n. 1, p. 111-118, 2007.

SANTO, Vanusa Carla Pereira. Aurá de gentes, lixo e água: ação pública e racionalidades em confronto em Belém (PA). *Revista de Direito da Cidade*, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1, p. 65-89, mar. 2014.

SBCS, Volume 38, Número 1 - Valores de referência de elementos potencialmente tóxicos nos estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso; Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, Antonio Rodrigues Fernandes e Sabrina Novaes dos Santos. 2013.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. Caracterização do Chorume do Aterro Sanitário de Bauru. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002

SEICOM/IBGE. Plano Diretor de Mineração em Áreas Urbanas. Região Metropolitana de Belém e Adjacências: Projeto Estudo do Meio Ambiente em sítios de extração de materiais de construção na região Belém-Benevides, Estado do Pará, Relatório final. Belém, SEICOM, 1995, 157p;

SESAN - Secretaria Municipal de Saneamento. Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos. Novembro, 2014.

SESAN - Secretaria Municipal de Saneamento. Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos. Novembro, 2011.

SHIGEMOTO, N.; Sugiyama, S.; Hayashi, H. Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeólitas and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 5777-5783, 1995.

SIQUEIRA, G.W.; APRILE, F. *Acta Amazônica* 2013, 43, 51.

SIVALINGAM, S.; SEN, S. Optimization of synthesis parameters and characterization of coal fly ash derived microporous zeolite X. *Applied Surface Science* 455 (2018) 903–910

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S.; *Quim. Nova* 2001, 24, 324.

SOUTO, G. D. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2009

SOUZA, L. C. Efeito do pH e capacidade de remoção do Cd, Cr e Cu por zeólita natural proveniente de Urupema, SC. / Leticia Cristina de Souza. -- Lages, 2010. 50 p. Dissertação de mestrado

TANAKA, H.; MATSUMURA, HINO, S. R. Formation process of Na-X zeolites from coal fly ash, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1677–1682.

TAUANOV, Z.; SHAH, D.; INGLEZAKIS, V.; A., JAMWAL, P. K. B. Hydrothermal synthesis of zeolite production from coal fly ash: A heuristic approach and its optimization for system identification of conversion *Journal of Cleaner Production* 182 (2018) 616-623.

TAVEIRA, M. M.; SILVA, A. M.; RODRIGUES, L. S. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações* 2016, 14, 764.

TAYLOR, A. E. *Microwave Synthesis and Occlusion Reactions of Zeolites*, 2007.

TODORCIUC, T.; BULGARIU, L.; POPA, V. I. Adsorption of Cu (II) from aqueous solution on wheat straw lignin: equilibrium and kinetic studies. *Cellulose Chemistry and Technology*, Iasi, v. 49, n. 5-6, p.439-447, 2015.

UMAÑA, J. C. Tese de Doutorado. Universitat Poliècnica de Catalunya, Espanha, 2002.

UNESP/IGCE. Módulo 12 - Disposição de Resíduos - 5. Formas de Disposição de Resíduos. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/ead/residuos/>>

VALE, M. P. D.; MIRANDA, J.A.G.; SARDINHA, A. S.; COSTA, P. A.; SANTOS, J. W. A. Avaliação da gestão de resíduos sólidos na cidade de Belém no estado do Pará. Disponível em:<<http://www.cabo.pe.gov>. Acesso em: 03 fev. 2015.

VIEIRA, L.S.; SANTOS, P.C.T. (1987) *Amazônia: seus solos e recursos naturais*. Ed. Agronômica Ceres., 416p

WANG, C, F.; LI, J. S.; WANG, L. J.; SUN, X. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-formzeolite A from fly ash using two-stagemethod. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 58–64

WANG, Y.; GUO, Y.; YANG, Z.; CAI, H; QUEROL, X. Synthesis of zeolites using fly ash and their application in removing heavy metals from waters. *Science in China*, v. 46, p. 967-976, 2003.

WEI, L.; CHEN, Y.; ZHANG, B.; ZU, Z. Synthesis of highly selective zeolite topology molecular sieve for adsorption of benzene gas. *Solid State Sciences* 16 (2013) 39 - 44.

YAO, Z. T., JI, X. S., SARKER, P. K. TANG, J. H., GE, L. Q.; M.S.; XIA, M. S.Y.Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth Sci. Rev.*, 141 (2015), pp. 105-121

YAPING, Y., XIAOQIANG, Z., WEILAN, Q., MINGWEN, W. Synthesis of pure zeolites from super saturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. *Fuel* 87 (2008) 1880–1886

YU, Jx., Feng, Ly., Cai, Xl. *et al.* Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} in a modified leaf fixed-bed column: competition and kinetics. *Environ Earth Sci* 73, 1789–1798 (2015).

ZANELLO, S.; MELO, V. F.; Wowk, G. I. T. H.; *Sci. Agrár.*, 2009, 10, 51.

ZEN, B. P. Síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão e aplicação como adsorventes. Dissertação. Universidade Federal do Pará