

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DE**  
**LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**  
**UTILIZANDO MEMBRANAS CONTACTORAS E**  
**COMPARAÇÃO COM PROCESSOS**  
**CONVENCIONAIS**

**Natalie Cristine Magalhães**

**Belo Horizonte**

**2014**

**REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DE  
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO  
MEMBRANAS CONTACTORAS E COMPARAÇÃO  
COM PROCESSOS CONVENCIONAIS**

**Natalie Cristine Magalhães**

**Natalie Cristine Magalhães**

**REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DE  
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO  
MEMBRANAS CONTACTORAS E COMPARAÇÃO  
COM PROCESSOS CONVENCIONAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Míriam Cristina Santos Amaral Moravia

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2014

M188r

Magalhães, Natalie Cristine.

Remoção e recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário utilizando membranas contactoras e comparação com processos convencionais [manuscrito] / Natalie Cristine Magalhães .- 2014. xiv, 130 f., enc. : il.

Orientadora: Míriam Cristina Santos Amaral Moravia.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 98-130.

Bibliografia: f.90-97.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Membranas (Tecnologia) - Teses. 4. Amônia - Teses. I. Moravia, Míriam Cristina Santos Amaral. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me iluminado, me dado forças e me guiado ao longo de toda a minha trajetória e na realização deste trabalho. Agradeço a Ele por ter me mostrado o melhor caminho a ser trilhado com perseverança, dedicação e amor pelo que se faz.

Aos meus pais, Fernando e Nadja, pelo amor incondicional, os ensinamentos e princípios que me guiam e me complementam. Busco em seu amor e exemplo ser uma pessoa melhor a cada dia.

À minha irmã, pelo apoio, atenção e conselhos nas horas de incerteza. Sua determinação e coragem me inspiram a lutar pelo que almejo.

Ao meu companheiro Raphael, pela compreensão, paciência, apoio, incentivos, amor e carinho sempre.

À minha orientadora Míriam Amaral, pela confiança, apoio, ensinamentos e por ser um grande exemplo profissional e pessoal. Obrigada pelas oportunidades, parcerias e realizações alcançadas trabalhando ao seu lado.

Ao Wagner e Luzia, pelo apoio, auxílio e conhecimentos compartilhados desde o início da minha trajetória no DESA.

À bolsista Carolina Diniz por toda ajuda e acompanhamento durante a realização dos ensaios e análises, sem a qual esse trabalho não teria a dimensão alcançada, e pelas trocas de conhecimento.

À bolsista Luiza Procópio, pela ajuda na realização das análises de extração das amostras.

À Mariana Zico, pela amizade e ajuda no processamento de dados dos cromatogramas desse estudo.

À professora Adriana Akemi, do CEFET-MG, pela atenção e apoio na realização das análises para identificação de compostos.

À Bárbara Ricci e Laura Hamdan, pela amizade, parceria e por todo auxílio e esclarecimentos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos demais colegas dos laboratórios do DESA, Hebert, Wadson, Beatriz, Paula, Aline, Renata, Fábio, Gisele, Luciana, Rafael, Marco Antônio e Túlio, pela ajuda nas ocasiões oportunas, pelos momentos de descontração e assim tornarem este trabalho mais prazeroso.

Ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG pela oportunidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa concedida.

E aos demais familiares, amigos e todos aqueles que porventura não foram citados e que me apoiaram e contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

*“Temos de nos tornar a mudança que queremos ver no mundo.”*

**Mahatma Gandhi**

## RESUMO

A amônia é uma das principais substâncias poluentes que são introduzidas em águas receptoras naturais por meio da descarga inadequada de águas residuais domésticas e agrícolas. Ao final do tratamento de um efluente é desejável que haja uma concentração muito baixa de amônia por duas razões: esta substância é extremamente tóxica para a maioria das espécies de peixes e ela pode ser oxidada por microrganismos nitrificantes produzindo nitritos e nitratos que são indesejáveis aos seres humanos. Altas concentrações de amônia podem ser encontradas em lixiviado de aterro sanitário, cuja destinação inadequada traz problemas de ordem sanitária, econômica e estética, o que torna necessário tratá-lo antes do lançamento nos corpos d'água. Com o objetivo de remover e recuperar a amônia presente no lixiviado de aterro sanitário e tornar este efluente propício para o descarte em relação a este componente, a tecnologia de membrana contactora na configuração líquido-líquido pode ser utilizada, uma vez que oferece uma grande área superficial que facilita a separação rápida da amônia presente no efluente e que posteriormente reage com um líquido absorvente, como uma solução de ácido sulfúrico, por exemplo, produzindo um subproduto: o sulfato de amônio. Nesse contexto e visando a recuperação da amônia na forma de sulfato de amônio, este estudo teve como objetivo principal avaliar alguns parâmetros operacionais, como pH (10 e 12) e concentração da solução de ácido sulfúrico (0,1 e 0,4 M), para a obtenção de altos valores de eficiência de remoção e recuperação de amônia a partir da utilização de membranas contactoras em comparação com o processo combinado *air stripping* e absorção. Neste estudo, obteve-se, com o valor de pH em torno de 10,0 e concentração da solução de ácido sulfúrico de 0,1 M, 99,9% de remoção e 87,0% de recuperação de nitrogênio amoniacal total utilizando membranas contactoras. Já para os resultados obtidos da utilização do processo combinado, *air stripping* e absorção, obteve-se 62,9% e 52,7% para a remoção e recuperação de amônia, respectivamente. Uma avaliação econômica preliminar foi realizada com todos os processos estudados e, para a tecnologia de membranas contactoras (com pré-tratamento do efluente por microfiltração), obteve-se um custo final no valor de R\$ 1,98/m<sup>3</sup> de lixiviado tratado, permitindo o enquadramento do efluente ao padrão exigido pela legislação (20,0 mg.L<sup>-1</sup> de NAT) e subsidiando o tratamento do lixiviado a partir da produção e comercialização do sulfato de amônio como fertilizante.

**Palavras-chave:** Lixiviado, amônia, membranas contactoras, *air stripping*.



## ABSTRACT

Ammonia is one of the main pollutants that are released into natural receiving waters through improper discharge of domestic and agricultural wastewater. At the end of an effluent treatment is desirable to have a low ammonia concentration for two reasons: this substance is highly toxic to most species of fish and it may be oxidized by nitrifying microorganisms producing nitrites and nitrates that are undesirable to human beings. High concentrations of ammonia can be found in landfill leachate, whose inadequate disposal brings health, economic and esthetic problems, which makes its treatment necessary before your release into water bodies. In order to remove and recover ammonia present in landfill leachate and suit this effluent for disposal in relation to this component, the membrane contactor technology in liquid-liquid configuration can be used, since it offers a large surface area that facilitates rapid separation of ammonia present in the effluent, which subsequently react with a liquid absorbent, such as a sulfuric acid solution, for example, producing a byproduct: ammonium sulfate. In this context and seeking the recovery of ammonia in the form of ammonium sulfate, this study aimed to evaluate some operational parameters such as pH (10 and 12) and concentration of sulfuric acid solution (0.1 and 0.4 M), to obtain higher efficiency values for the removal and recovery of ammonia from the use of membrane contactors in comparison with the combined process of air stripping and absorption. In this study, with the pH around 10 and concentration of the sulfuric acid solution of 0.1 M, was obtained 99.9% and 87.0% of ammonia removal and recovery efficiency, respectively, using membrane contactors. The results obtained using the combined process, air stripping and absorption, were 62.9% and 52.7% of ammonia removal and recovery efficiency, respectively. A preliminary economic evaluation was conducted with all processes studied and the membrane contactor technology (with a wastewater pre-treatment by microfiltration), which gave a final cost of US\$ 4.47/m<sup>3</sup> of treated leachate, allowing the framework of the effluent to the standard required by legislation (20.0 mg.L<sup>-1</sup> of NAT) and subsidizing the treatment of leachate due the production and sale of ammonium sulfate as fertilizer.

**Keywords:** Leachate, ammonia, membrane contactors, air stripping.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>5</b>
3.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	5
3.1.1 <i>Geração de lixiviado</i> .....	5
3.1.2 <i>Características do lixiviado</i> .....	7
3.1.3 <i>Tratamento de lixiviado de aterro sanitário</i> .....	12
3.1.3.1 Tratamento biológico.....	13
3.1.3.2 Tratamento físico-químico .....	14
3.1.4 <i>Legislação pertinente</i> .....	15
3.2 AMÔNIA.....	16
3.2.1 <i>Características gerais</i> .....	16
3.2.2 <i>Amônia na atmosfera</i> .....	17
3.2.3 <i>Amônia nos corpos d'água</i> .....	18
3.2.3.1 Ionização da amônia em corpos d'água.....	18
3.2.4 <i>Amônia no lixiviado de aterro sanitário</i> .....	22
3.2.5 <i>Aplicações</i> .....	22
3.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE AMÔNIA.....	23
3.3.1 <i>Air stripping</i> .....	24
3.3.1.1 Definição .....	24
3.3.1.2 Sistemas de arraste.....	24
3.3.1.3 Remoção de amônia de lixiviado de aterro sanitário.....	25
3.3.1.4 Influência do pH .....	26
3.3.1.5 Influência da temperatura .....	27
3.3.2 <i>Absorção</i> .....	28
3.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	31
3.4.1 <i>Membranas contactoras</i> .....	32
3.5 FERTILIZANTES NITROGENADOS .....	34
3.5.1 <i>Mercado brasileiro de fertilizantes</i> .....	34
3.5.1.1 Visão geral.....	34
3.5.1.2 Indústria brasileira de fertilizantes .....	35
3.5.2 <i>Sulfato de amônio</i> .....	36
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
4.1 AMOSTRAGEM .....	38
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO.....	38
4.3 REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA .....	39
4.3.1 <i>Air Stripping e absorção</i> .....	39
4.3.1.1 Avaliação e otimização da remoção de amônia por <i>air stripping</i> .....	39

4.3.1.2	Avaliação da recuperação de amônia por absorção em lavadores de gases .....	43
4.3.2	<i>Membranas contactoras</i> .....	45
4.3.2.1	Avaliação e otimização.....	46
4.4	AVALIAÇÃO DA PUREZA DO SUBPRODUTO SULFATO DE AMÔNIO .....	50
4.5	AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR.....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO.....	53
5.2	REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA.....	54
5.2.1	<i>Air stripping e absorção</i> .....	54
5.2.1.1	Avaliação e otimização.....	54
5.2.1.2	Avaliação de recuperação de amônia por absorção em lavadores de gases .....	67
5.2.2	<i>Membranas contactoras</i> .....	69
5.2.2.1	Avaliação e otimização.....	69
5.3	AVALIAÇÃO DA PUREZA DO SUBPRODUTO SULFATO DE AMÔNIO .....	78
5.4	AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR.....	82
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>88</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>90</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>98</b>
	<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>102</b>
	<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>105</b>
	<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>108</b>
	<b>APÊNDICE E.....</b>	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE F.....</b>	<b>116</b>
	<b>APÊNDICE G .....</b>	<b>129</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Parâmetros de decisão para a seleção do tipo de tratamento de lixiviados.....	13
Figura 3.2 - Variação de $K_{aN}$ e $pK_{aN}$ com a temperatura.....	20
Figura 3.3 - Proporção entre a amônia gasosa e o íon amônio em função do pH do meio, a uma temperatura de 25 °C. Gráfico construído a partir das equações de equilíbrio da amônia, considerando $pK_{aN} = 9,25$ .....	21
Figura 3.4 - Porcentagem correspondente à amônia livre no nitrogênio amoniacal, em função do pH e da temperatura.....	22
Figura 3.5 - Classificação geral dos diferentes processos estudados nos últimos 10 anos em tratamento de águas efluentes amoniacais.....	23
Figura 3.6 - Variação do valor da constante de Henry para a amônia em função da temperatura.....	28
Figura 3.7 - Fluxograma demonstrativo sobre a produção de fertilizantes.....	35
Figura 4.1 - (a) Lagoa de estabilização localizada no aterro sanitário de Sabará-MG (CTR Macaúbas); (b) tanque de equalização localizado no aterro sanitário de Belo Horizonte-MG (BR-040).....	38
Figura 4.2 - (a) Esquema do reator de arraste; (b) Fotografia do reator de arraste (bancada) e em detalhe a vista interior do reator. ....	40
Figura 4.3 - Esquema da coluna de <i>air stripping</i> com saída do gás de arraste para os tanques de recuperação por absorção.....	44
Figura 4.4 - Ilustração do sistema de <i>air stripping</i> associado a dois lavadores de gases para recuperação de amônia.....	44
Figura 4.5 - Módulo de membranas contactoras X50 da LiquiCel®.....	45
Figura 4.6 - Esquema da montagem realizada com membranas contactoras.....	46
Figura 4.7 - Ilustração do sistema de remoção e recuperação de amônia utilizado com membranas contactoras.....	47
Figura 4.8 - (a) Amostra seca e (b) moída em pilão para ser submetida à análise em FTIR para identificação de compostos orgânicos e inorgânicos.....	51
Figura 5.1 - (a) Remoção de N-NH <sub>3</sub> obtida para os ensaios de 1 a 8 por <i>air stripping</i> ; (b) Efeitos principais e (c) Interações entre os efeitos para os fatores condicionantes em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH <sub>3</sub> .....	56
Figura 5.2 - Curva de correlação entre a alcalinidade e NAT obtida no ensaio 1 na etapa de avaliação dos parâmetros operacionais utilizando <i>air stripping</i> .....	58

Figura 5.3 - Remoção de N-NH <sub>3</sub> obtida para os ensaios de 1 a 8 na remoção de amônia por <i>air stripping</i> .....	59
Figura 5.4 - (a) Efeitos principais e (b) interações entre os fatores pH e vazão de aeração em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH <sub>3</sub> .....	60
Figura 5.5 - (a) Gráfico de contorno e (b) gráfico de superfície gerados em função dos efeitos dos fatores pH e vazão de aeração tendo como variável resposta a eficiência de remoção de amônia no processo de <i>air stripping</i> .....	62
Figura 5.6 - Remoção de N-NH <sub>3</sub> obtida para os ensaios de 15 a 20 na remoção de amônia por <i>air stripping</i> .....	63
Figura 5.7 - (a) Efeitos principais e (b) interações entre os fatores temperatura e vazão de aeração em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH <sub>3</sub> .....	64
Figura 5.8 - (a) Gráfico de contorno e (b) gráfico de superfície gerados em função dos efeitos dos fatores temperatura e vazão de aeração tendo como variável resposta a eficiência de remoção de amônia no processo de <i>air stripping</i> .....	66
Figura 5.9 - Curvas de concentração e remoção de NAT em função do tempo dos ensaios 1 e 2 realizados utilizando <i>air stripping</i> e absorção por lavadores de gases.....	68
Figura 5.10 - Curvas de concentração de NAT em função do tempo de duração para os 8 ensaios realizados na etapa de avaliação dos parâmetros de operação na recuperação e remoção de amônia utilizando membranas contactoras .....	70
Figura 5.11 - (a) Efeitos principais e (b) interações entre os fatores pH, concentração da solução ácida e vazão das fases líquidas em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH <sub>3</sub> .....	71
Figura 5.12 - Curvas de remoção de NAT em função do tempo de duração para os ensaios 2, 4, 6 e 8 realizados na etapa de avaliação dos parâmetros de operação na recuperação e remoção de amônia utilizando membranas contactoras .....	72
Figura 5.13 - Curvas de concentração de NAT ( $C_{NAT}/C_0$ ) em função do tempo de duração para os 4 ensaios realizados na etapa de otimização dos parâmetros de operação na recuperação e remoção de amônia utilizando membranas contactoras .....	74
Figura 5.14 - (a) Efeitos principais e (b) interações entre os fatores pH e concentração da solução ácida em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH <sub>3</sub> .....	75
Figura 5.15 - (a) Gráfico de contorno e (b) gráfico de superfície gerados em função dos efeitos dos fatores pH e concentração da solução ácida tendo como variável resposta a eficiência de remoção de amônia no processo de membranas contactoras .....	76

Figura 5.16 - Cromatogramas das amostras do (a) ensaio 1 - <i>air stripping</i> + absorção e (b) ensaio 1 - membranas contactoras .....	79
Figura 5.17 - Espectro de infravermelho da amostra relativa ao ensaio 1 do processo de recuperação de amônia a partir de membranas contactoras .....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características típicas dos lixiviados de aterros brasileiros na fase ácida.....	10
Tabela 3.2 - Características típicas dos lixiviados de aterros brasileiros na fase metanogênica .....	11
Tabela 3.3 - Variação das constantes de dissociação do íon amônio e da amônia não ionizada com a temperatura .....	20
Tabela 3.4 - Parâmetros de operação e eficiências de remoção de amônia pelo processo de <i>air stripping</i> em tanques de arraste identificados em trabalhos da literatura.....	27
Tabela 3.5 - Vantagens e desvantagens na utilização de lavadores de gases na recuperação de amônia .....	30
Tabela 3.6 - Vantagens e desvantagens da utilização de membranas contactoras em relação aos processos convencionais .....	32
Tabela 3.7 - Área superficial específica de alguns processos.....	33
Tabela 3.8 - Relação de trabalhos da literatura que utilizaram membranas contactoras com diferentes finalidades.....	33
Tabela 3.9 - Dependência externa: produção, importação, e consumo de matérias-primas e fertilizantes intermediários em 2008 .....	36
Tabela 4.1 - Sinais algébricos para construção do delineamento fatorial $2^3$ utilizado na etapa de avaliação dos parâmetros operacionais na remoção de amônia por <i>air stripping</i> .....	41
Tabela 4.2 - Valores dos parâmetros na fase I de otimização do processo de <i>air stripping</i> ....	42
Tabela 4.3 - Sinais algébricos para construção do delineamento composto central rotacional $2^3$ utilizado na etapa de otimização (fase I) dos parâmetros operacionais na remoção de amônia por <i>air stripping</i> .....	42
Tabela 4.4 - Valores dos parâmetros na fase II de otimização do processo de <i>air stripping</i> ...	42
Tabela 4.5 - Configurações dos ensaios da fase II de otimização dos parâmetros operacionais na remoção de amônia por <i>air stripping</i> .....	43
Tabela 4.6 - Características dos tanques de <i>air stripping</i> e lavadores de gases utilizados para a recuperação de amônia .....	43
Tabela 4.7 - Características do módulo de membranas contactoras utilizado nos testes de remoção e recuperação de amônia.....	45
Tabela 4.8 - Características dos tanques utilizados no processo de remoção e recuperação por membranas contactoras.....	47

Tabela 4.9 - Sinais algébricos para construção do delineamento fatorial $2^3$ utilizado na etapa de avaliação dos parâmetros operacionais na remoção e recuperação de amônia por membranas contactoras.....	48
Tabela 4.10 - Sinais algébricos para construção do delineamento fatorial $2^2$ utilizado na etapa de otimização dos parâmetros operacionais na remoção e recuperação de amônia por membranas contactoras.....	49
Tabela 4.11 - Amostras e suas respectivas nomenclaturas utilizadas na extração líquido-líquido para identificação de compostos orgânicos.....	51
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário da CTR-Macaúbas.....	53
Tabela 5.2 - Caracterização físico-química do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte-MG (BR-040).....	53
Tabela 5.3 - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado utilizando <i>air stripping</i> para avaliação da remoção de amônia.....	54
Tabela 5.4 - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado utilizando <i>air stripping</i> para otimização ( <i>Fase I</i> ) da remoção e recuperação de amônia.....	59
Tabela 5.5 - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado utilizando <i>air stripping</i> para otimização ( <i>Fase II</i> ) da remoção e recuperação de amônia.....	62
Tabela 5.6 - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado utilizando <i>air stripping</i> associado a absorção na etapa de avaliação de recuperação de amônia.....	67
Tabela 5.7 - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado em módulo de membranas contactoras para avaliação da remoção e recuperação de amônia.....	69
Tabela 5.8 - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado em módulo de membranas contactoras para otimização da remoção e recuperação de amônia.....	73
Tabela 5.9 - Valores percentuais de sulfato de amônio em solução ácida obtidos nos ensaios de 1 a 4 na etapa de otimização de remoção e recuperação de amônia utilizando membranas contactoras.....	77
Tabela 5.10 - Compostos orgânicos identificados nas amostras que passaram por extração líquido-líquido e foram caracterizadas no CG-MS.....	78
Tabela 5.11 - Compostos orgânicos e inorgânicos identificados na amostra do ensaio 1 do processo de recuperação de amônia a partir de membranas contactoras.....	81
Tabela 5.12 - Concentração de COT e NT nas soluções ácidas finais dos ensaios de <i>air stripping</i> e absorção e membranas contactoras.....	81



Tabela 5.13 - Custos dos itens considerados na avaliação econômica do processo de remoção de amônia a partir de <i>air stripping</i> .....	83
Tabela 5.14 - Custos dos itens considerados na avaliação econômica do processo de remoção e recuperação de amônia a partir de <i>air stripping</i> e absorção .....	83
Tabela 5.15 - Custos dos itens considerados na avaliação econômica do processo de remoção e recuperação de amônia a partir de MF e membranas contactoras .....	84
Tabela 5.16 - Custos e receitas obtidos para a remoção e/ou recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário considerando vazão tratada de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .....	85
Tabela 5.17 - Custo final por $\text{m}^3$ de lixiviado tratado pelas diferentes rotas.....	86
Tabela 5.18 - Custo final por $\text{m}^3$ de lixiviado tratado utilizando MF e membranas contactoras .....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANDA	Agência Nacional para Difusão de Adubos
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
COV	Composto orgânico volátil
DAP	Fosfato diamônio
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DEA	Dietanolamina
DQO	Demanda química de oxigênio
FTIR	Espectroscopia por transformada de Fourier
H	Constante de Henry
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LPM	Litros por minuto
MAP	Fosfato monoamônio
MEA	Monoetanolamina
MF	Microfiltração
NaOH	Hidróxido de sódio
NMP	Número Mais Provável para coliformes totais
NPK	Nitrogênio-Fósforo-Potássio
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
PC	Policarbonato
PP	Polipropileno
PSM	Processos de separação por membranas
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
SSP	Superfosfato simples
SST	Sólidos suspensos totais
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos

STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulico
Tr	Time running
TSP	Superfosfato triplo
UNT	Unidades de turbidez

# 1 INTRODUÇÃO

O lixiviado de aterro sanitário, também denominado chorume, é o líquido proveniente da umidade natural e água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento. Atualmente, o lixiviado constitui um problema ambiental devido ao seu potencial de contaminação dos recursos hídricos e a sua destinação inadequada traz problemas de ordem sanitária, econômica e estética, o que torna necessário tratá-lo antes do lançamento nos cursos d'água. O processo de tratamento de lixiviado de aterro sanitário é reconhecidamente complexo, oneroso e geralmente envolve diferentes tecnologias e várias etapas de tratamento até que se obtenha o efluente final na qualidade exigida pelas normas legais. As soluções convencionais para tratamento de lixiviado são baseadas em sistemas combinados, cujas preocupações fundamentais estão relacionadas principalmente à eficiência e ao custo do tratamento.

O nitrogênio amoniacal encontra-se presente no lixiviado de aterro sanitário tanto na forma iônica,  $\text{NH}_4^+$ , quanto na forma de amônia livre (gasosa),  $\text{NH}_3$ , cuja característica resulta em maior toxicidade que a primeira. Para promover a remoção de amônia livre contida no lixiviado, o método de *air stripping* (arraste por borbulhamento de ar) tem sido largamente utilizado, viabilizando o condicionamento deste efluente às condições mais favoráveis à biodegradabilidade para posterior tratamento biológico. Souto (2009) mostrou que é viável a remoção de nitrogênio amoniacal total (NAT) pelo emprego de torres de *air stripping*, apresentando eficiências de remoção em torno de 100 % em um curto prazo de aeração.

A aplicação de torres de *air stripping* surgiu como alternativa de tratamento potencialmente viável ao Brasil em termos econômicos e eficaz na remoção da amônia. O processo baseia-se na transferência da amônia do lixiviado para o gás de arraste e este, por sua vez, é liberado na atmosfera. O impacto ambiental da amônia na atmosfera é um dos principais problemas do processo de *air stripping*, pois essa substância é tóxica ao ambiente. Por isso, limites máximos permitidos para a amônia constam na legislação trabalhista brasileira, Norma Regulamentadora de nº 15 (NR-15) da Portaria nº 3.214/78 do Ministério do Trabalho e Emprego, e ambiental, Resolução 430/11 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Nessas condições, formas de retenção e recuperação da amônia são necessárias para evitar a sua disseminação na atmosfera e possíveis interferências no meio ambiente.

Uma forma de recuperar a amônia é passá-la por uma solução ácida, através de borbulhamento, estudando a absorção do gás na solução ácida ou por meio de processos de separação por membranas, utilizando membranas contactoras. Assim, a reação da amônia com ácido sulfúrico, por exemplo, resulta na formação do sulfato de amônio, que é um produto que pode ser utilizado como fertilizante, pois estimula o desenvolvimento vegetativo, ou seja, a formação de raízes, ramificações e folhas.

O processo de absorção, nesse caso, é influenciado pela solubilidade da amônia, pela temperatura e pela concentração da solução absorvente, pela velocidade da reação, pela área da superfície de contato e o tempo de contato entre a amônia e o líquido. Assim, para uma maior eficiência de recuperação de amônia através do borbulhamento do gás em solução absorvente, há a necessidade da utilização de vários lavadores ou colunas de absorção em série, permitindo o aumento do tempo de contato entre o gás e a solução. Minocha e Rao (1988) conseguiram uma recuperação total de 90% de amônia ao utilizar um sistema de duas colunas de absorção em série após o processo de *air stripping* para recuperação de amônia presente na água residuária de uma indústria produtora de uréia. De acordo com USEPA (1995), a tecnologia de lavadores de gases é considerada relativamente simples para o alcance de até 90% de eficiência de recuperação do gás amônia, entretanto, para atingir uma eficiência acima de 99%, a utilização desta tecnologia com esta finalidade é considerada de extrema dificuldade.

As membranas contactoras são uma nova tecnologia em expansão que está sendo muito utilizada no processo de recuperação de gases, pois oferecem uma grande área superficial que facilita uma rápida separação do gás. Este novo processo de recuperação também utiliza o princípio da absorção e pode ser empregado para comparação com o processo de borbulhamento do gás em um tanque ou coluna de absorção. YEON *et al.* (2005) realizaram um estudo em escala piloto utilizando módulos de membranas contactoras comparados com uma coluna recheada por anéis de *raschig* para avaliar a eficiência de remoção e recuperação de CO<sub>2</sub> proveniente de gases de combustão, e concluíram que a taxa de absorção de CO<sub>2</sub> por unidade de volume no módulo de membranas foi 2,7 vezes maior que na coluna recheada.

Dessa forma, esta pesquisa tem como objetivo avaliar técnica e economicamente a remoção e recuperação da amônia presente no lixiviado de aterro sanitário a partir de dois processos distintos, membranas contactoras e processos convencionais (*air stripping* associado com

absorção). Este trabalho apresenta uma grande relevância para a sociedade, pois proporcionará o desenvolvimento de sistemas de pré-tratamento capazes de atuar na melhoria da qualidade do lixiviado de aterro sanitário, proporcionando a melhoria da qualidade das águas, além da possibilidade de produção de subprodutos comerciais, como é o caso dos fertilizantes. A venda destes produtos permitiria o subsídio do tratamento proposto neste estudo, agregando valor ao lixiviado de aterro sanitário.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral desta pesquisa é a avaliação técnica e econômica da remoção e recuperação da amônia presente no lixiviado de aterro sanitário a partir de dois processos distintos, membranas contactoras e processos convencionais (*air stripping* associado com absorção).

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar e otimizar os parâmetros operacionais no processo de remoção de amônia por *air stripping*;
- Avaliar a eficiência de recuperação de amônia a partir de processos convencionais combinados: *air stripping* e absorção;
- Avaliar e otimizar os parâmetros operacionais no processo que utiliza membranas contactoras;
- Realizar um estudo de viabilidade econômica (custos de instalação e operação) de cada um dos processos investigados para comparação e obtenção da melhor tecnologia a ser utilizada como pré-tratamento do lixiviado de aterro sanitário.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 Lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado de aterro sanitário, também conhecido como chorume, é um líquido escuro, turvo e de odor desagradável, proveniente da umidade natural e água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento. Além de apresentar elevadas concentrações de matéria orgânica recalcitrante, o lixiviado também apresenta altas concentrações de amônia, que podem ser tóxicas aos microrganismos decompositores, e metais pesados com concentrações variando em função principalmente do tipo de resíduo depositado no aterro. Além disso, a sua composição química e microbiológica é influenciada pelas condições ambientais, pela forma de operação do aterro e, principalmente, pela dinâmica dos processos de decomposição que ocorrem no interior das células (EL-FADEL *et al.*, 2002; KJELDTSEN *et al.*, 2002).

#### 3.1.1 Geração de lixiviado

No aterro sanitário, há a perda de umidade para o meio à medida em que se avança o processo de degradação da matéria orgânica presente na massa de resíduos sólidos, gerando o líquido denominado lixiviado ou chorume.

A geração do lixiviado ocorre quando o teor de umidade dos resíduos excede sua capacidade de campo, que é definida como a máxima umidade que é retida em um meio poroso sem produzir percolação (EL-FADEL *et al.*, 2002). Assim, a produção de lixiviado é função de:

- Fatores climáticos: precipitação pluviométrica, evapotranspiração e temperatura;
- Fatores hidrogeológicos: escoamento superficial, infiltração, topografia, geologia e recirculação do lixiviado;
- Características das camadas de cobertura: umidade, vegetação e declividade;
- Características dos resíduos depositados: composição, granulometria, permeabilidade, peso específico, compactação, etc;
- Características da camada de impermeabilização: método, material, projeto, execução, etc.



A quantidade aproximada de lixiviado gerado pode ser estimada e é necessária para o dimensionamento dos sistemas de drenagem, armazenamento e tratamento de efluentes em um aterro sanitário. Além disso, um melhor entendimento do fluxo de umidade no aterro é particularmente importante para a avaliação da degradação dos resíduos e produção de biogás. Alguns métodos para estimar o volume de lixiviado gerado vêm sendo desenvolvidos e aprimorados. Os métodos mais empregados são: o método suíço e o método do balanço hídrico (CASTILHOS Jr. *et al.*, 2003). O método suíço estima a vazão de lixiviado segundo a Equação 3.1 a seguir:

$$Q = \frac{A \times P \times k}{t} \quad (3.1)$$

onde,

Q = Vazão média do lixiviado (L.s<sup>-1</sup>);

A = Área do aterro (m<sup>2</sup>);

P = Precipitação média anual (mm);

t = número de segundos em um ano (s);

k = coeficiente que depende do grau de compactação dos resíduos, com valores recomendados a partir de uma observação experimental.

Os valores do coeficiente empírico k, que dependem do grau de compactação dos resíduos ou do seu peso específico, podem ser atribuídos conforme a seguir (IPT/CEMPRE, 2000):

- para aterros pouco compactados, com o resíduo aterrado apresentando um peso específico entre 4 kN/m<sup>3</sup> e 7 kN/m<sup>3</sup>, espera-se que 25 a 50% da precipitação média anual que incide sobre a área do aterro transforme-se em lixiviado;
- para aterros mais compactados, com peso específico maior que 7 kN/m<sup>3</sup>, espera-se que 15 a 25% da precipitação média anual que incide sobre a área do aterro transforme-se em lixiviado.

O balanço hídrico consiste na soma das parcelas de água que entram e na subtração das que deixam a célula do aterro mensalmente, sendo esta a forma mais adequada de se estimar a geração de lixiviado (IPT/CEMPRE, 2000). A Equação 3.2 mostra a fórmula algébrica do balanço hídrico.

$$\text{PERC} = P - \text{ET} - E - C + U \quad (3.2)$$

onde,

PERC = Percolação;

P = Precipitação;

ET = Evapotranspiração;

E = Escoamento;

C = Capacidade de campo dos resíduos;

U = Umidade natural.

### 3.1.2 Características do lixiviado

O lixiviado pode conter matéria orgânica dissolvida ou solubilizada, nutrientes, produtos intermediários da digestão anaeróbia dos resíduos (ex.: ácidos orgânicos voláteis), substâncias inorgânicas, como metais pesados (ex.: cádmio, zinco, mercúrio ou organoclorados), além de microrganismos (GOMES *et al.*, 2009).

De acordo com Castilhos Jr. *et al* (2006), o lixiviado pode conter cinco grupos de poluentes:

- Matéria Orgânica dissolvida expressa pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) ou pela Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou ainda pelo Carbono Orgânico Total (COT);
- Macrocomponentes inorgânicos:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ ;
- Metais pesados: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn;
- Compostos orgânicos xenobióticos (COXs), presentes em baixas concentrações, incluído hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados, e;
- Outros componentes como boro, arsênio, bário, selênio, mercúrio e cobalto, que são encontrados em baixíssimas concentrações.

A composição do lixiviado pode variar bastante de um local para o outro, bem como no mesmo local, em diferentes épocas do ano. Essa diferença em sua composição se dá devido à dependência de suas características físicas, químicas e biológicas em relação ao tipo de resíduo aterrado, grau de decomposição, clima, estação do ano, idade do aterro e tipo de operação.

No processo de decomposição dos resíduos de um aterro sanitário, a degradação anaeróbia é a predominante, sendo esta um processo bioquímico complexo composto de várias reações sequenciais, cada uma com sua população bacteriana específica. Pohland e Harper (1986) definem cinco fases distintas para avaliar a estabilização dos resíduos sólidos em aterros sanitários:

- **Fase I (Fase de ajustamento inicial)** - Esta fase está associada com a disposição recente dos resíduos e o início do acúmulo de umidade no interior do aterro, tem curta duração e se caracteriza pela presença de microrganismos aeróbios e facultativos. Os compostos orgânicos biodegradáveis começam a sofrer degradação em condições aeróbias.
- **Fase II (Fase de transição)** - Nesta fase há a transição do ambiente aeróbio para o anaeróbio. Uma tendência para condições redutoras é estabelecida de acordo com a mudança dos aceptores de elétrons, de oxigênio para nitratos e sulfatos, e substituição do oxigênio pelo dióxido de carbono. Ao final desta fase observam-se concentrações de DQO e ácidos graxos voláteis no lixiviado.
- **Fase III (Fase de formação de ácidos)** - A contínua hidrólise dos resíduos, seguida pela conversão microbiológica dos compostos orgânicos biodegradáveis, resulta na produção dos ácidos graxos voláteis em concentrações bastante elevadas. Uma diminuição do pH é nitidamente observada, o que aumenta a solubilização de compostos inorgânicos. Há o consumo de nutrientes (nitrogênio e fósforo) em função do crescimento dos microrganismos associados à produção de ácidos.
- **Fase IV (Fase de fermentação)** - Durante esta fase, os ácidos intermediários são consumidos pelas arqueias metanogênicas, sendo convertidos a metano e dióxido de carbono. A carga orgânica do lixiviado decresce e a produção de gases aumenta proporcionalmente. O valor do pH é elevado, sendo controlado pela capacidade tampão do sistema bicarbonato, que, conseqüentemente, suporta o crescimento das arqueias metanogênicas. O potencial de oxirredução do sistema encontra-se em valores baixos e há um importante consumo de nutrientes. Sulfatos e nitratos são reduzidos a sulfeto e amônia, respectivamente. Os metais são removidos do lixiviado por complexação e precipitação.
- **Fase V (Fase de maturação final)** - Nesta fase a concentração de substrato e nutrientes disponíveis torna-se limitante e a atividade microbiológica reduz significativamente. A produção de gases entra em queda acentuada e o lixiviado apresenta baixa carga orgânica.

O oxigênio e espécies oxidadas podem lentamente reaparecer, observando-se um aumento do potencial redox. A degradação de matérias orgânicas resistentes a biodegradação pode ocorrer lentamente e haver formação de moléculas e ácidos húmicos.

A composição do lixiviado e sua taxa de geração variam de uma fase para a outra e refletem a atividade microbiológica que ocorre na massa de resíduos. Em função das contínuas descargas de resíduos nos aterros é comum observarmos a ocorrência simultânea das fases de estabilização, tornando complexa a identificação do estágio de degradação dos resíduos através das características do lixiviado gerado.

Segundo Gomes *et al.* (2009), se a coleta de lixiviado for realizada durante a fase ácida (Fase III), o pH será baixo, porém parâmetros como DBO, COT, DQO, nutrientes e metais pesados deverão ser altos. Já no caso de a coleta ser realizada durante a fase metanogênica (Fase IV), o valor de pH variará entre 6,5 e 7,5 e os valores de DBO, COT, DQO e nutrientes serão significativamente menores.

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam características típicas dos lixiviados de aterros brasileiros na fase ácida e na fase metanogênica, respectivamente, compilados por Souto (2009). O autor ainda ressalta o real significado das probabilidades ali constantes. O percentil 10%, por exemplo, indica que em 90% do aterros, os valores da variável em questão estarão acima deste limite. Isso não é o mesmo que dizer que num dado aterro, em 90% do tempo, os valores estarão acima daquele limite.

A composição tóxica e recalcitrante do lixiviado o torna um problema ambiental devido ao seu potencial de contaminação do solo e dos recursos hídricos. Assim, torna-se fundamental o estudo de tecnologias capazes de reduzir a sua geração e/ou fornecer um tratamento adequado a este efluente segundo parâmetros de qualidade da água determinados pela legislação pertinente.

**Tabela 3.1 - Características típicas dos lixiviados de aterros brasileiros na fase ácida**

Variável	Mínimo	10%	20%	80%	90%	Máximo
pH	4,4	4,8	5,1	8,3	8,3	8,4
Alcalinidade total (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	170		460	25.000		32.000
Turbidez (UNT)	100					540
Condutividade (μS/cm)	230					45.000
DBO (mg/L O <sub>2</sub> )	1	15	35	25.400	29.800	55.000
DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	90	180	540	53.700	74.000	100.000
NTK (mg/L N)	1,7					3.000
NAT (mg/L N)	0,07		10	1.800		2.000
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L N)	-	-	-	-	-	-
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L N)	nd					45
P-total (mg/L P)	nd		nd	107		260
Cloreto (mg/L)	275					4.700
ST (mg/L)	400		1.000	39.300		45.000
STV (mg/L)	78		260	21.800		26.700
STF (mg/L)	40					28.400
SST (mg/L)	10					7.000
Fe total (mg/L)	nd		0,004	500		1.400
Cd total (mg/L)	nd		nd	0,09		0,1
Cu (mg/L)	nd		nd	0,5		0,8
Cr (mg/L)	nd		nd	0,6		1,2
Mn total (mg/L)	nd					115
Ni (mg/L)	nd					6,5
Zn (mg/L)	nd		nd	7		27
Pb total (mg/L)	nd		nd	1,3		1,5
CT (NMP/100 mL)	200					5x10 <sup>7</sup>

OBS.: nd = abaixo do limite de detecção; CT = coliformes termotolerantes

Fonte: Souto (2009)

**Tabela 3.2 - Características típicas dos lixiviados de aterros brasileiros na fase metanogênica**

Variável	Mínimo	10%	20%	80%	90%	Máximo
pH	5,9	6,8	7,1	8,7	8,8	9,2
Alcalinidade total (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	125	200	425	11.900	15.800	20.200
Turbidez (UNT)	0,02	4,5	6	540	550	620
Condutividade (µS/cm)	100	1.850	2.520	25.600	29.400	45.000
DBO (mg/L O <sub>2</sub> )	3	30	60	6.000	9.300	17.200
DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	20	400	700	13.500	18.600	35.000
NTK (mg/L N)	0,6	20	90	3.000	3.200	5.000
NAT (mg/L N)	0,03	20	50	2.400	2.800	3.000
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L N)	nd	nd	nd	20	40	70
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L N)	nd	nd	nd	60	100	270
P-total (mg/L P)	nd	0,1	0,2	40	50	80
Cloreto (mg/L)	20	50	330	4.100	4.700	6.900
ST (mg/L)	200	900	1.450	19.100	20.000	29.000
STV (mg/L)	75	400	600	8.700	10.600	20.000
STF (mg/L)	100	650	900	12.300	13.800	17.000
SST (mg/L)	7	10	15	2.600	2.900	12.400
Fe total (mg/L)	0,01	0,25	0,40	80	100	720
Cd total (mg/L)	nd	nd	nd	0,1	0,2	0,6
Cu (mg/L)	nd	nd	nd	1,1	1,5	2,9
Cr (mg/L)	nd	nd	0,006	0,8	0,9	1,0
Mn total (mg/L)	nd	0,01	0,0025	10	20	30
Ni (mg/L)	nd	nd	nd	0,8	1,0	1,4
Zn (mg/L)	nd	0,01	0,01	2	5	35
Pb total (mg/L)	nd	nd	nd	1,1	2,1	6,7
CT (NMP/100 mL)	nd	nd	1,6	2 x 10 <sup>7</sup>	6 x 10 <sup>7</sup>	2 x 10 <sup>8</sup>

OBS.: nd = abaixo do limite de detecção; CT = coliformes termotolerantes

Fonte: Souto (2009)

Os lixiviados de aterro sanitário quando são produzidos nos estágios iniciais de decomposição dos resíduos, possuem elevada concentração de materiais biodegradáveis expressos em demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e ácidos graxos voláteis (BASHIR *et al.*, 2010a). Por outro lado, o lixiviado de aterro sanitário antigo possui elevadas concentrações de substâncias orgânicas não-biodegradáveis, tais como ácidos húmicos e fúlvicos, expressos em DQO. Além disso, o lixiviado de aterro sanitário antigo contém elevadas concentrações de substâncias inorgânicas, principalmente N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (BASHIR *et al.*, 2010b).

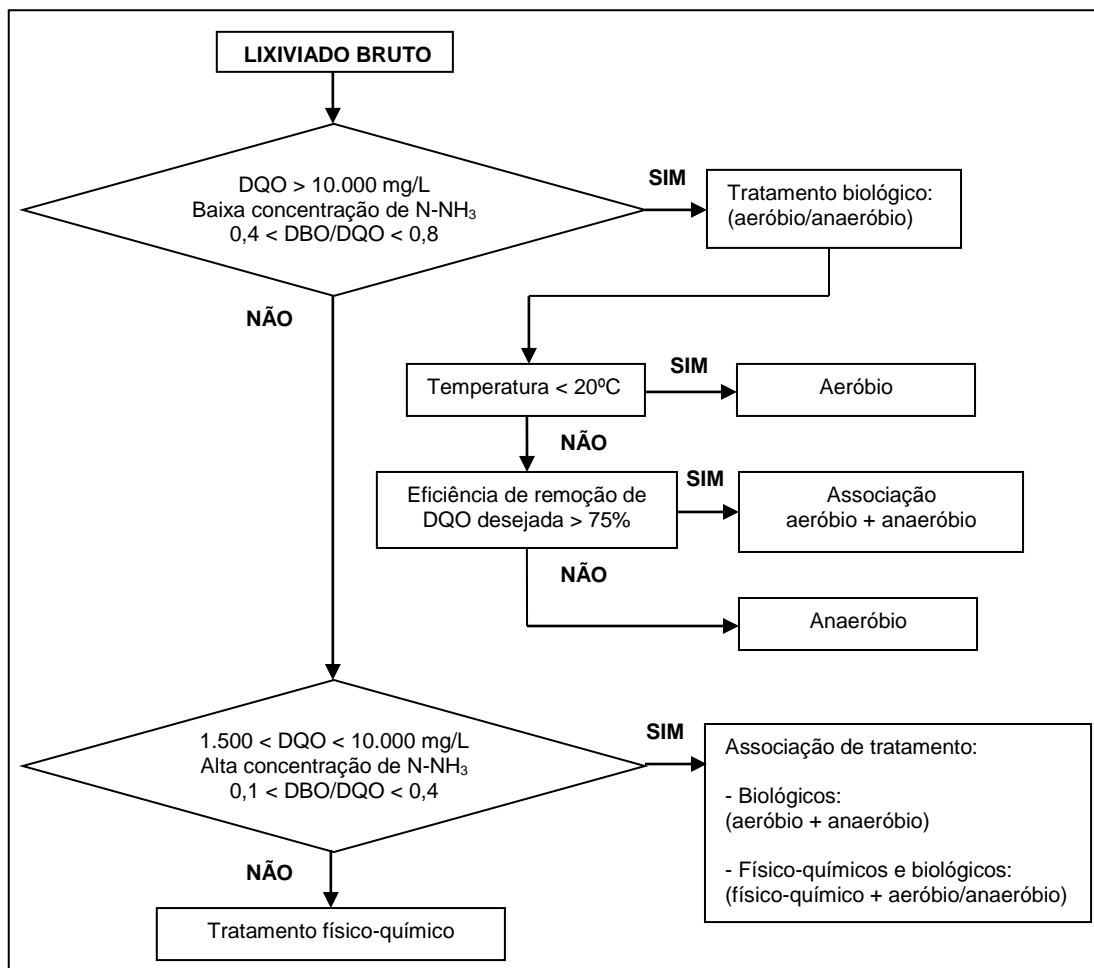
Segundo Kulikowska e Klimiuk (2008) o aumento da idade do aterro sanitário diminui a concentração de componentes orgânicos no lixiviado, expressos em DQO, e aumenta a concentração de nitrogênio amoniacal.

### **3.1.3 Tratamento de lixiviado de aterro sanitário**

O lixiviado proveniente de aterro sanitário possui altas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas e possui um grande potencial poluidor de águas subterrâneas e superficiais. Estudos demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo, mesmo a grandes distâncias do local de contaminação, assim como alterações na biota aquática, principalmente nos locais de descarga (KJELDSEN *et al.*, 2002; BAUN *et al.*, 2004). Por essa razão, a implementação de sistemas de tratamento para este efluente é uma medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e uma forma de garantir melhores condições sanitárias para a população.

Um dos principais desafios no tratamento de lixiviado é a variabilidade da composição deste efluente. Dessa forma, devido a essa característica, o processo de tratamento do lixiviado é reconhecidamente complexo, oneroso e geralmente envolve diferentes tecnologias e várias etapas de tratamento até que se obtenha um efluente final na qualidade exigida pelas normas legais.

Geralmente, os processos biológicos são os mais indicados para tratar lixiviado com alta relação DBO/DQO devido a sua simplicidade e baixo custo operacional. Os métodos físico-químicos têm sido sugeridos para tratamento de lixiviado antigo e diluído com baixa biodegradabilidade, que necessitam de tratamento químico mais agressivo para redução do teor de matéria orgânica dissolvida (MARTTINEN *et al.*, 2002). A Figura 3.1 sugere um critério de seleção do tipo de tratamento de lixiviados de acordo com alguns parâmetros do efluente.



**Figura 3.1** - Parâmetros de decisão para a seleção do tipo de tratamento de lixiviados  
 Fonte: Adaptado de Kurniawan *et al.* (2006); Jordão e Pessoa (2005); Forgie (1988); Moravia (2010)

O lixiviado característico de um aterro novo apresenta disponibilidade de compostos orgânicos biodegradáveis de fácil remoção pelos microrganismos envolvidos no tratamento biológico, baixa concentração de nitrogênio amoniacal (substância tóxica à biomassa ativa quando encontrada em altas concentrações), e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixa massa molecular, sendo o tratamento biológico neste caso o mais adequado.

De forma geral, não há disponibilidade de tecnologia que consiga tratar o lixiviado de forma isolada. Dessa forma, as soluções convencionais são baseadas em sistemas combinados, cujas preocupações fundamentais estão associadas principalmente à eficiência e ao custo do tratamento.

### 3.1.3.1 Tratamento biológico

Os tratamentos biológicos são os processos mais utilizados no tratamento de efluentes em geral e são baseados na nutrição dos microrganismos com substrato poluente, podendo ser



divididos em aeróbios e anaeróbios, dependendo do aceptor de elétrons utilizado. A principal aplicação desse processo está orientada à remoção da matéria orgânica presente. Dependendo da característica do lixiviado a ser tratado, o tratamento biológico permite tratar grandes volumes de efluente, transformando compostos complexos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (processo aeróbio) ou CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (processo anaeróbio) com custos relativamente baixos.

No Brasil, em se tratando de tratamento biológico de lixiviado são mais usuais os sistemas de lodos ativados, variações de lagoas de estabilização, filtros biológicos e reatores anaeróbios (CASTILHOS JR. *et al.*, 2006). Os lixiviados de aterros sanitários contêm altas concentrações de compostos inorgânicos de nitrogênio, como amônia, nitrito e nitrato, tendo a amônia como a principal causa de toxicidade do lixiviado (KIM *et al.*, 2006; MANGIMBULUDE *et al.*, 2009). Esses compostos podem causar problemas ao meio ambiente, como: a toxicidade para a biota existente no solo ou a comunidades aquáticas; diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, favorecendo o processo de eutrofização nos corpos d'água receptores; se estes forem lançados na natureza sem tratamento. Entretanto, altas concentrações de amônia influenciam negativamente na eficiência de tratamento de lixiviado por meio de processos biológicos, pois a alta toxicidade da amônia presente no lixiviado afeta o crescimento microbiano, diminuindo a sua atividade no processo de decomposição da matéria orgânica (LI *et al.*, 1999).

### 3.1.3.2 Tratamento físico-químico

Os tratamentos baseados em processos físico-químicos são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização do componente refratário, e podem ser empregados de forma associada como técnicas de pré e pós-tratamento de lixiviado. No entanto, os tratamentos físico-químicos convencionais, geralmente necessitam de adição de compostos químicos ao meio reacional, aumentando assim a carga química do efluente, além de apresentarem um maior custo operacional quando comparados aos tratamentos biológicos.

No Brasil, os processos de tratamento físico-químico mais empregados são: a coagulação-floculação, a precipitação química, a adsorção, a evaporação e a remoção por arraste (JUCÁ, 2002). Além desses processos, já existem vários estudos no Brasil que utilizam processos de separação por membranas no tratamento de lixiviado (MORAVIA, 2010; DACANAL *et al.* 2010; BRITO, 2013). Esses métodos de tratamento são selecionados com base na

caracterização do lixiviado, investimento e custo operacional (HASAR *et al.*, 2009; RENOUE *et al.*, 2008).

O processo de coagulação-floculação é utilizado para remover matéria orgânica não biodegradável e metais pesados no lixiviado de aterro sanitário (KURNIAWAN *et al.*, 2006) e apresenta algumas desvantagens, como o volume de lodo produzido e o aumento na concentração de alumínio ou ferro.

A precipitação química é uma técnica comumente usada para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. A desvantagem do emprego desta técnica é a produção do lodo, que deve ser tratado como resíduo perigoso devido ao seu conteúdo de metais pesados (RENOUE *et al.*, 2008).

O processo de adsorção no tratamento de lixiviado de aterro sanitário integra os processos físicos, químicos e biológicos (ABBAS *et al.*, 2009). O adsorvente mais utilizado é pó de carvão ativado granular. O objetivo do processo de adsorção é remover metais pesados tóxicos e matéria orgânica. A principal desvantagem deste processo é a necessidade de regeneração frequente das colunas de carvão ativado (CECEN *et al.*, 2003).

A degradação de compostos orgânicos recalcitrantes pode ser conseguida por processos de oxidação avançada (POZNYAK *et al.*, 2008). O processo Fenton provou ser uma boa alternativa para o tratamento de uma ampla variedade de poluentes de forma mais eficiente, aumentando assim a biodegradabilidade dos efluentes. O radical hidroxila (OH•) é o principal intermediário reativo responsável pela oxidação do substrato orgânico. As principais dificuldades observadas durante o tratamento de lixiviados estão associadas com a alta concentração de nitrogênio como o amoníaco, composto orgânico tóxico e metais pesados (VEDRENNE *et al.*, 2012).

#### **3.1.4 Legislação pertinente**

A Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA dispõe sobre: “as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA”, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Esta Resolução influi em âmbito federal e fixa normas gerais sobre os

assuntos nela tratados, deixando a cargo dos órgãos ambientais estaduais e municipais suplementá-la de acordo com suas necessidades e peculiaridades.

Na Resolução nº 430 estão listados vários padrões de lançamento de efluentes, como alguns parâmetros inorgânicos (arsênio, boro, chumbo, cobre, ferro, mercúrio, nitrogênio amoniacal total, zinco, etc) e parâmetros orgânicos (benzeno, clorofórmio, fenóis, etc). Dentre os parâmetros inorgânicos citados, destaca-se o nitrogênio amoniacal total (NAT), substância de estudo deste trabalho, cuja concentração máxima permitida em efluentes para lançamento em corpos de água é de 20,0 mg.L<sup>-1</sup>. Essa concentração é muito baixa se comparada aos valores encontrados em lixiviados de aterros sanitários no Brasil, que variam de 1.000 a 2.000 mg.L<sup>-1</sup>. Dessa forma, na maioria dos casos, uma única tecnologia é insuficiente para atingir níveis aceitáveis de descarte de lixiviado em um corpo d'água receptor, devido ao efeito de inibição de alguns contaminantes presentes nesse efluente, havendo a necessidade de integração dos processos biológicos, físicos e químicos (CABEZA *et al.*, 2007; BERGE *et al.*, 2005; KULIKOWSKA, 2008).

## **3.2 Amônia**

### **3.2.1 Características gerais**

A amônia é uma molécula polar, devido ao arranjo assimétrico dos seus átomos, na forma de uma pirâmide trigonal. Isto provoca um acúmulo de carga elétrica junto ao átomo de nitrogênio, tornado esta extremidade da molécula negativa enquanto os átomos de hidrogênio constituem a extremidade positiva da molécula (RUSSEL, 1994).

A amônia (NH<sub>3</sub>) é um gás incolor a temperatura ambiente e possui um odor extremamente forte. Esta substância é consideravelmente mais leve que o ar (densidade relativa ao ar igual a 0,5963) e seus pontos de fusão e ebulição são iguais a -77,7 °C e -33,35 °C, respectivamente. Seu caráter polar é a principal razão para a sua grande solubilidade em água (a 20 °C e 1 atmosfera, um volume de água dissolve 702 volumes de amônia) (MELLOR, 1952; BARROS, 1992). Dissolvida em água, a amônia recebe um íon hidrogênio e se converte no íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), que, por possuir carga, contribui para a condutividade do meio em que se encontra.

### 3.2.2 Amônia na atmosfera

Na atmosfera, a amônia ( $\text{NH}_3$ ) é a substância gasosa mais importante com propriedade alcalina. No ambiente atmosférico, a amônia possui um tempo de residência que varia entre uma e duas semanas (FREEDMAN, 1978; SEINFELD, 1978), podendo ser retirada deste ambiente por processos físicos de deposições seca e úmida ou por processos químicos. As principais reações que levam ao consumo da amônia gasosa envolvem a oxidação com formação de  $\text{NO}_x$  e reação com espécies ácidas, como os ácidos sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), dando origem a partículas finas de sais de amônio - bissulfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), sulfato de amônio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] e o nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Nestas partículas, a amônia está presente como sal de amônio e dependendo das condições de umidade e temperatura, que atuam no equilíbrio químico, pode ocorrer interconversão entre essas espécies. Uma pequena parcela do  $\text{NH}_3$  (~1%) reage com o radical livre hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), formando  $\text{NH}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (FINLAYSON-PITTS *et al*, 2000).

Atualmente, somente cerca de 20% das emissões globais de  $\text{NH}_3$  provêm de fontes naturais (e.g., solos e oceanos), e o restante (~80%) tem como origem as atividades agrícolas (uso de fertilizantes nitrogenados) e pecuárias, a queima de biomassa, a queima de combustíveis fósseis, excreções humanas e os catalisadores de veículos (FINLAYSON-PITTS *et al*, 2000; FELIX *et al*, 2004). Do mesmo modo, as indústrias têm sintetizado cada vez mais fertilizantes baseados em nitrogênio amoniacal, visando atender o desenvolvimento e a produção da agricultura. Como a vegetação consegue reter apenas parte do material incorporado ao solo, o restante é perdido para o ambiente por processos de erosão, ou através de emissão para a atmosfera, criando-se um sistema aberto que requer frequente adição de material.

Grande parte da amônia liberada na atmosfera também é proveniente de lagoas de estabilização/equalização de lixiviados de aterros sanitários, que são abertas para a atmosfera, bem como de tanques de *air stripping*, cuja recuperação de amônia não é realizada, sendo liberada diretamente para o ar sem nenhum tratamento prévio. O impacto ambiental pelo lançamento da amônia na atmosfera é um dos maiores problemas da aplicação do *air stripping*, pois como se sabe, essa substância é tóxica ao ambiente, especialmente aos recursos hídricos e também ao homem. Nessas condições, devem ser estudadas formas de retenção ou mesmo recuperação da amônia, evitando-se sua disseminação na atmosfera e possíveis interferências no meio ambiente.

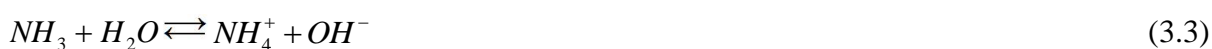
Em ambientes fechados, o maior problema da amônia para o homem é causado pelo vazamento nos sistemas de refrigeração, o que pode representar perigos aos trabalhadores do local. De acordo com a Norma Regulamentadora de nº 15 (NR-15) da Portaria nº 3.214/78 do Ministério do Trabalho e Emprego, o valor limite de amônia que uma pessoa pode ser exposta durante 48 horas de trabalho semanal sem causar danos à saúde é de 20 ppm. Como é comum a perda da sensibilidade específica do olfato após algum tempo de permanência em ambiente contaminado por amônia, torna-se indispensável, além de uma boa ventilação nesses locais, sistemas de detecção química fáceis de operar, de baixo custo e resposta rápida, que permitam avaliar os níveis deste gás em uma ampla faixa de concentrações.

### 3.2.3 Amônia nos corpos d'água

Nos ambientes aquáticos naturais, o nitrogênio amoniacal (representado por  $NH_x$ ) compreende as formas do íon amônio ( $NH_4^+$ ) e da amônia ( $NH_3$ ) dissolvidos, e a proporção entre elas depende da temperatura, salinidade e, principalmente, do pH do meio (STUMM *et al*, 1981; BAUMGARTEN *et al*, 1996). Em corpos d'água não impactados pelo ser humano, as concentrações de nitrogênio amoniacal variam entre 0,0085 e 0,043  $mg.L^{-1}$ . Em rios e baías a concentração normalmente fica abaixo de 6  $mg.L^{-1}$ . Em cursos d'água contaminados, as concentrações podem chegar a 16  $mg.L^{-1}$ . A partir da água, a amônia pode volatilizar para a atmosfera, ser removida por processos microbianos ou adsorver a sedimentos e matéria orgânica suspensa (ATSDR, 2004).

#### 3.2.3.1 Ionização da amônia em corpos d'água

Em meio aquoso a amônia sofre ionização, dando origem ao íon amônio, de acordo com a Equação 3.3:



A forma  $NH_3$  é chamada de amônia livre, amônia molecular ou amônia não ionizada. Já a forma  $NH_4^+$  é chamada de íon amônio ou amônia ionizada. Essas duas formas da amônia estão em equilíbrio químico, sendo que a proporção entre elas irá depender do pH do meio (USEPA, 1975). A equação de equilíbrio entre elas é dada pela Equação 3.4 abaixo:

$$K_{bN} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} \quad (3.4)$$

onde,

$K_{bN}$  = constante de ionização da amônia;

$[NH_4^+]$  = concentração de amônia ionizada;

$[NH_3]$  = concentração de amônia não ionizada;

$[OH^-]$  = concentração de íon hidroxila.

No laboratório, as concentrações de nitrogênio na forma de amônia livre (N-NH<sub>3</sub>) e nitrogênio na forma de íon amônio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) são determinadas em conjunto, não havendo uma metodologia que permita a sua separação para fins de análise. O valor medido, que corresponde à soma das concentrações das duas formas, recebe o nome de nitrogênio amoniacal ou nitrogênio amoniacal total (NAT). A determinação do percentual de nitrogênio amoniacal que corresponde a cada uma dessas formas é feita com base no pH do meio.

A Equação 3.3 também pode ser escrita segundo a Equação 3.5 (BARNES e BLISS, 1983), cuja equação de equilíbrio é dada pela Equação 3.6:



$$K_{aN} = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} \quad (3.6)$$

onde,

$K_{aN}$  = constante de dissociação do íon amônio;

$[NH_4^+]$  = concentração de amônia ionizada;

$[NH_3]$  = concentração de amônia não ionizada;

$[H^+]$  = concentração de íon hidrogênio.

O valor de  $K_{aN}$  depende da temperatura do meio líquido (Tabela 3.3).

**Tabela 3.3** - Variação das constantes de dissociação do íon amônio e da amônia não ionizada com a temperatura

T (°C)	K <sub>aN</sub>	pK <sub>aN</sub>	K <sub>bN</sub>	pK <sub>bN</sub>
0	8,299x10 <sup>-11</sup>	10,083	1,374x10 <sup>-5</sup>	4,862
5	1,250x10 <sup>-10</sup>	9,903	1,479x10 <sup>-5</sup>	4,830
10	1,862x10 <sup>-10</sup>	9,730	1,570x10 <sup>-5</sup>	4,804
15	2,729x10 <sup>-10</sup>	9,562	1,652x10 <sup>-5</sup>	4,782
20	3,972x10 <sup>-10</sup>	9,401	1,710x10 <sup>-5</sup>	4,751
25	5,675x10 <sup>-10</sup>	9,245	1,774x10 <sup>-5</sup>	4,751
30	8,056x10 <sup>-10</sup>	9,094	1,820x10 <sup>-5</sup>	4,740
35	1,128x10 <sup>-09</sup>	8,948	1,849x10 <sup>-5</sup>	4,733
40	1,562x10 <sup>-09</sup>	8,806	1,862x10 <sup>-5</sup>	4,730
45	2,141x10 <sup>-09</sup>	8,537	1,892x10 <sup>-5</sup>	4,723
50	2,906x10 <sup>-09</sup>	8,537	1,892x10 <sup>-5</sup>	4,723

Fonte: Souto (2009)

Emerson *et al.* (1975) *apud* USEPA (1999) descreveram a relação entre o pK<sub>aN</sub> (igual a - log K<sub>aN</sub>) e a temperatura através da Equação 3.7:

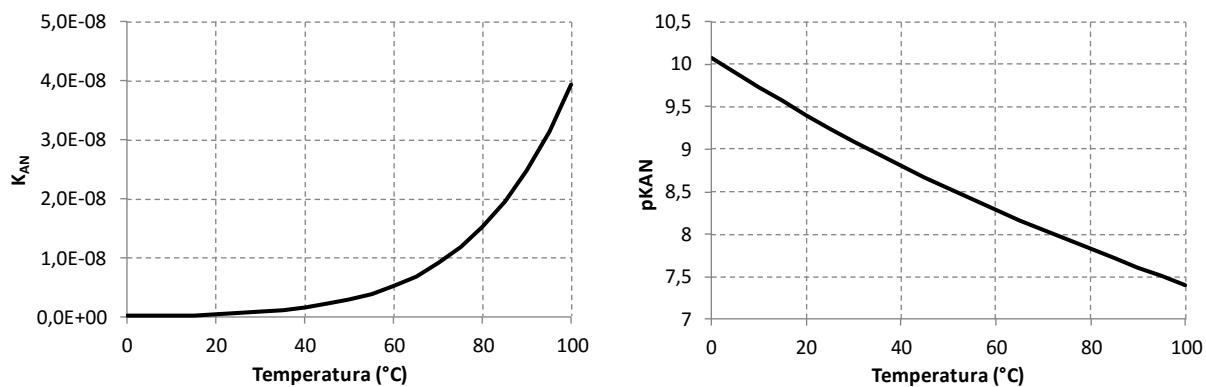
$$pK_{aN} = 0,09018 + \frac{2729,92}{273,2 + T} \quad (3.7)$$

onde,

pK<sub>aN</sub> = constante de dissociação ou constante de acidez;

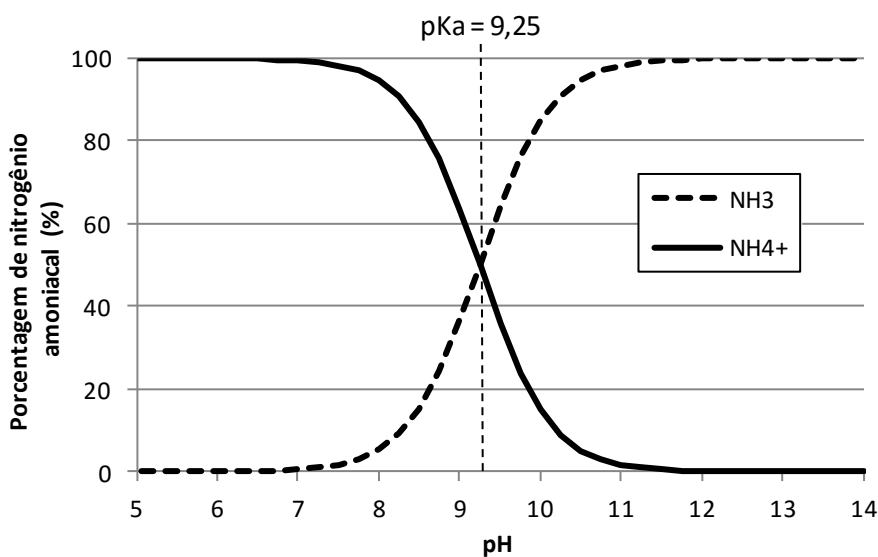
T = temperatura, K.

A Figura 3.2 apresenta a variação de K<sub>aN</sub> e pK<sub>aN</sub> com a temperatura, de acordo com a Equação 3.7.



**Figura 3.2** - Variação de K<sub>aN</sub> e pK<sub>aN</sub> com a temperatura

A Figura 3.3 apresenta a proporção entre as duas formas de nitrogênio amoniacal, em função do pH do meio.

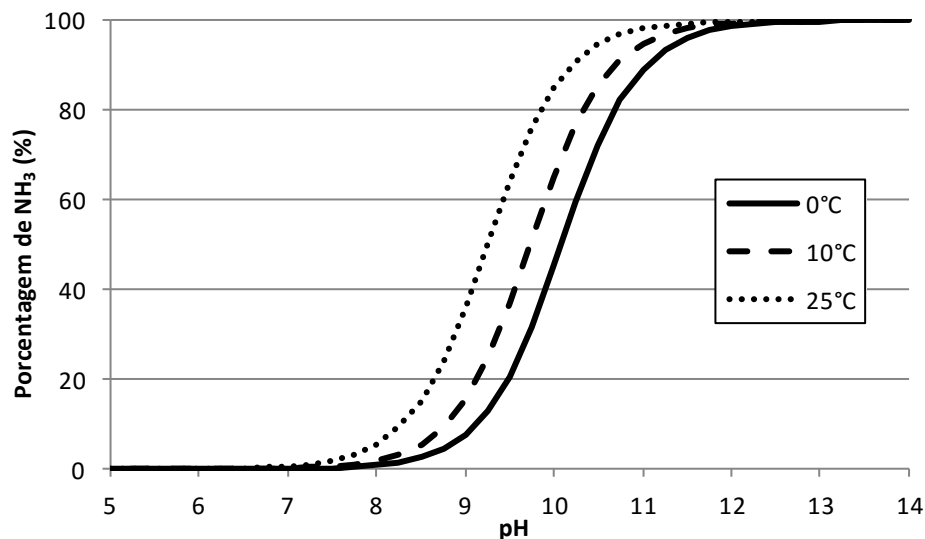


**Figura 3.3** - Proporção entre a amônia gasosa e o íon amônio em função do pH do meio, a uma temperatura de 25 °C. Gráfico construído a partir das equações de equilíbrio da amônia, considerando  $\text{pK}_{\text{aN}} = 9,25$

Entretanto, segundo Lide (2014), os valores de  $\text{pK}_{\text{aN}}$  também dependem da força iônica da solução. Em particular, o valor de  $\text{pK}_{\text{aN}}$  igual a 9,25 para a amônia a 25 °C só é válido quando a força iônica for igual a zero. Nota-se que o pH no qual as duas formas estão na mesma concentração é igual ao  $\text{pK}_{\text{aN}}$  correspondente à temperatura em questão. Também cabe observar que, a esta temperatura, em pH abaixo de 7,0 praticamente todo o nitrogênio amoniacal se encontra na forma de íon amônio, ao passo que em pH acima de 12,0 praticamente só se encontra na forma de amônia livre.

A Figura 3.4 mostra o efeito da temperatura sobre o equilíbrio químico entre amônia livre e íon amônio. Para um mesmo valor de pH, a proporção de amônia livre será maior quanto maior for a temperatura do meio líquido. Esta informação é importante ao se analisar a toxicidade de um efluente que contenha nitrogênio amoniacal. O aumento da temperatura provoca aumento da toxicidade por amônia, pois desloca o equilíbrio no sentido de favorecer o desprendimento de amônia na forma gasosa ( $\text{NH}_3$ ), sendo esta a forma mais tóxica que a amônia ionizada.





**Figura 3.4** - Porcentagem correspondente à amônia livre no nitrogênio amoniacal, em função do pH e da temperatura

### 3.2.4 Amônia no lixiviado de aterro sanitário

Os aterros sanitários, por serem ambientes predominantemente anaeróbios, produzem efluentes com baixíssimas concentrações de nitritos e nitratos. A grande atividade biológica presente tanto na massa de resíduo quanto no sistema de drenagem, no entanto, faz com que a quase totalidade do nitrogênio orgânico seja convertida em nitrogênio amoniacal. Assim, elevadas concentrações de amônia e pouco nitrogênio orgânico estão presentes no lixiviado.

Os principais compostos orgânicos nitrogenados que servem como fonte para produção da amônia são as proteínas. As proteínas são macromoléculas orgânicas formadas pela união de um grande número de aminoácidos. Na decomposição biológica, as proteínas são primeiro quebradas nos seus aminoácidos, os quais sofrem desaminação (remoção do grupo amina) (PAINTER, 1970). Parte da amônia produzida é incorporada no crescimento celular e o seu excesso é liberado na forma de íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) (BARNES e BLISS, 1983).

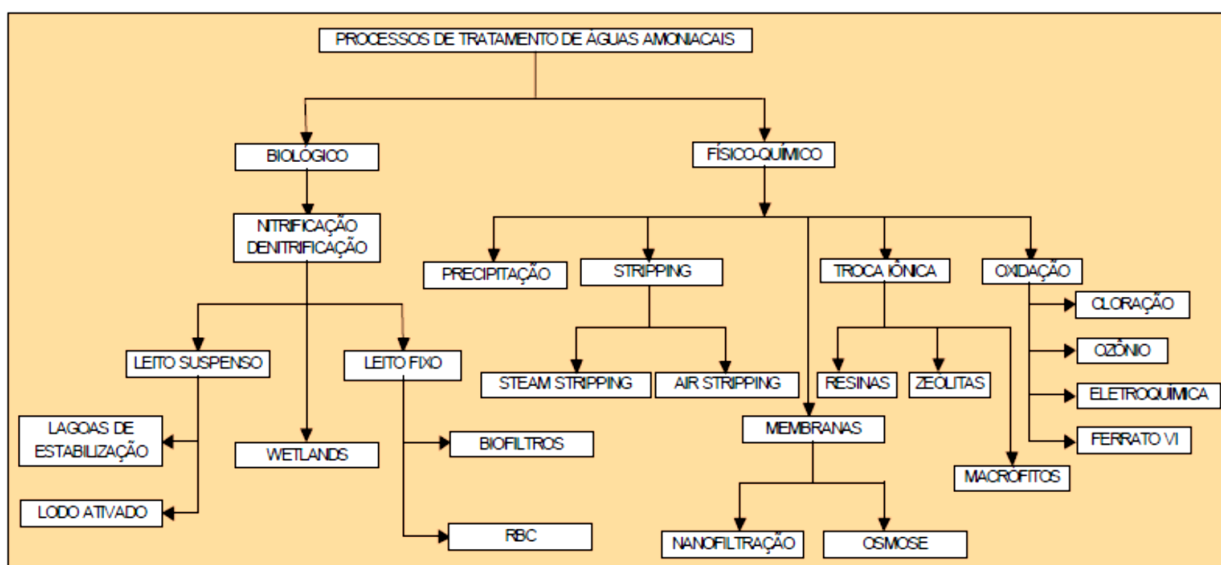
### 3.2.5 Aplicações

A amônia apresenta grande aplicação como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, agente neutralizador na indústria do petróleo e gás de refrigeração em sistemas industriais, pois seu alto poder refrigerante e baixo potencial de destruição do ozônio estratosférico tornam este gás adequado para ser usado em grandes máquinas de refrigeração industrial, evitando a utilização de compostos orgânicos clorofluorcarbonos (CFCs).

### 3.3 Processos convencionais de remoção de amônia

Em plantas modestas de tratamento de efluentes, geralmente são utilizados tratamentos biológicos, onde o nitrogênio amoniacal é oxidado aerobicamente a nitrato. Em algumas plantas mais modernas, este processo é seguido por um processo anaeróbio onde ocorre a formação de nitrogênio. Nos casos em que a concentração de nitrogênio amoniacal do efluente final excede o exigido pelas normas de descarte, o mesmo deve ser removido utilizando outras tecnologias conhecidas e estabelecidas (HARTINGER, 1994).

A Figura 3.5 mostra um fluxograma da classificação geral dos processos estudados para remoção de nitrogênio amoniacal presente em meios líquidos.



**Figura 3.5** - Classificação geral dos diferentes processos estudados nos últimos 10 anos em tratamento de águas efluentes amoniacais

Fonte: Costa (2003)

A partir do fluxograma apresentado, pode-se perceber que existem várias tecnologias com o intuito de remover o nitrogênio amoniacal presente em diversos efluentes que necessitam de tratamento antes do descarte em corpos d'água. Dentre tantos processos existentes para a remoção de amônia, poucos são citados para a sua recuperação. A amônia possui várias características físico-químicas que são indesejáveis aos efluentes sanitários e industriais, por isso a necessidade da sua remoção. Entretanto, ela também possui propriedades importantes que podem ser aproveitadas em outras aplicações, como produção de fertilizantes, gás de refrigeração, etc. Uma das aplicações desta substância é proposta neste estudo: transformar a amônia, que antes era vista como rejeito, um contaminante, em matéria-prima para a produção de um subproduto, o sulfato de amônio, utilizado como fertilizante de adubos e plantações.

### 3.3.1 *Air stripping*

O processo de *air stripping* será relatado neste estudo por ser uma das tecnologias mais utilizadas como pré-tratamento para remoção de amônia de lixiviado de aterro sanitário, além de ser uma técnica de baixo custo e simplicidade operacional. Essa tecnologia associada com lavadores de gases proporciona a remoção e posterior recuperação da amônia do lixiviado, que são objetivos primordiais deste estudo, cujos resultados serão comparados com os resultados obtidos a partir da utilização de uma nova tecnologia: a de membranas contactoras.

#### 3.3.1.1 Definição

LaGrega *et al.* (2001) afirmam que arraste com ar (*air stripping*) é um processo de transferência de massa que acelera a volatilização de compostos, tais como amônia, ácido sulfídrico ou outros compostos orgânicos voláteis, de uma fase líquida para uma fase gasosa fazendo-se passar ativamente o ar (fase gasosa) através da água (fase líquida). Metcalf e Eddy (2003) apresentam uma definição semelhante, porém generalizam para qualquer gás (chamando de *gas stripping*) e enfatizam que esse gás não deve conter o composto a ser removido.

#### 3.3.1.2 Sistemas de arraste

Os sistemas de arraste com ar podem ser divididos em dois grandes grupos: sistemas com a fase líquida contínua, havendo a dispersão da fase gasosa; e sistemas nos quais a fase gasosa é contínua, havendo a dispersão da fase líquida.

Os sistemas em que a fase líquida é contínua recebem o nome de tanques de arraste. Os tanques de arraste consistem em reservatórios dotados de aeradores/difusores, cujo borbulhamento de ar ou a ação de agitadores mecânicos aumentam a superfície de contato gás/líquido e com isso aumentam a transferência de massa através dessa interface (LaGREGA *et al.*, 2001). As vantagens deste tipo de sistema são: não há necessidade de construção de equipamento, simplicidade e baixo custo do processo.

Os sistemas em que a fase gasosa é contínua recebem o nome de torres de arraste. Nas torres de arraste, o aumento da superfície de contato gás/líquido é alcançado fazendo-se com que a fase líquida escoe na forma de um filme fino sobre a superfície de um material de recheio, ao mesmo tempo em que se faz passar uma corrente de gás através desse recheio, normalmente em sentido contrário ao do escoamento líquido (LaGREGA *et al.*, 2001). Este tipo de sistema,

no entanto, envolve alguns custos de construção da torre de arraste, se comparado ao sistema de fase líquida contínua.

Há três tipos de torres de arraste: as torres com recheio (*packed towers*), as torres com pratos (*trayed towers*) e as torres de nebulização (*sprayed towers*) (LaGREGA *et al.*, 2001). As torres recheadas são as mais usadas na engenharia sanitária e ambiental, principalmente para a remoção de NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e VOCs (HAND *et al.*, 1999). Com relação à direção e ao sentido dos escoamentos de gás e de líquido, os sistemas de arraste podem ser divididos em três categorias: escoamento em contracorrente, escoamento co-corrente e escoamento cruzado (HAND, HOKANSON e CRITTENDEN, 1999).

### 3.3.1.3 Remoção de amônia de lixiviado de aterro sanitário

Para que a remoção de amônia presente no lixiviado de aterro sanitário seja realizada pelo processo de *air stripping*, a amônia em sua forma iônica (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) deve ser convertida à forma gasosa (NH<sub>3</sub>), conforme apresentado na Equação 3.5. Esta conversão é dependente de dois equilíbrios termodinâmicos: o equilíbrio da amônia no gás/líquido e o equilíbrio de dissociação da amônia no líquido.

O equilíbrio da amônia em solução aquosa depende do pH e da temperatura. Quando este equilíbrio é deslocado através da elevação do pH, por meio da adição de íons hidroxila (OH<sup>-</sup>) ao meio aquoso, a concentração dos íons H<sup>+</sup> é reduzida, deslocando o equilíbrio químico no sentido de produção do gás amônia. Outra forma de deslocamento do equilíbrio químico é provocado pela elevação da temperatura, que diminui a solubilidade da amônia no lixiviado e favorece o seu desprendimento para o ar (EDEN, 2011). A turbulência do meio líquido, provocada através de um aumento na vazão de ar, favorece um aumento do contato do gás de arraste com o lixiviado, porque, na medida em que o gás retira do líquido certa quantidade de NH<sub>3</sub>, uma mesma quantidade de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> deverá ser consumida para manutenção do equilíbrio da reação.

Segundo Collivignarelli *et al.* (1998), a vazão específica de ar é um parâmetro muito importante no processo de remoção da amônia usando o arraste com ar. Os autores ainda afirmam que altas vazões de ar levam a altas eficiências de remoção. Entretanto, segundo Liao *et al.*, (1995) vazões muito altas de ar podem ocasionar em um efeito de resfriamento, o que pode reduzir a volatilidade da amônia presente no efluente. Dessa forma, há a necessidade

da otimização destes parâmetros (pH, temperatura e vazão de ar) no processo de *air stripping* para a obtenção do melhor percentual de remoção de amônia.

Qasim e Chiang (1994) afirmam que o arraste de amônia é um processo confiável, que ocupa pouca área e tem uma capacidade razoável de se adaptar a variações de vazão e qualidade do afluente. Sua operação e manutenção são relativamente fáceis, além de não apresentar riscos aos operadores. Porém, é extremamente dependente das condições climáticas e pode causar poluição atmosférica pela emissão de compostos orgânicos voláteis e de amônia, contemplando assim a sua associação com processos de absorção que recolham estes gases de forma a minimizar a contaminação do ar.

#### 3.3.1.4 Influência do pH

Segundo Collivignarelli *et al.* (1998), o pH ótimo para o processo de arraste da amônia é aproximadamente de 10,0 a 10,5. Na Tabela 3.4, são apresentados as condições operacionais empregadas em diversos trabalhos realizados com o objetivo de remover amônia de lixiviados de aterros sanitários utilizando tanques de arraste. A maioria dos trabalhos que obtiveram uma eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal igual ou superior a 87%, apontam para um valor de pH próximo a 11, que chega bem próximo ao valor de pH ótimo de 10,5.

De fato, baixos valores de pH levam a baixas eficiências, enquanto que altos valores levam a altas eficiências, mas com o inconveniente de um aumento significativo no consumo de alcalinizante.

Algumas desvantagens podem ser citadas em relação ao ajuste de pH no processo de *air stripping*:

- Em condições de alcalinidade elevada, típicas do lixiviado, a correção do pH requer dosagens grandes de cal hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) porque esta reage com o carbono inorgânico formando e precipitando carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Esta reação possibilita o aumento do pH pelo consumo dos íons hidrogênio, não pela liberação dos íons hidroxila;
- O pH elevado na saída do sistema pode ser prejudicial a uma eventual etapa biológica localizada a jusante. Nesse caso, é preciso prever um modo de diminuir esse pH, o que normalmente envolve a adição de produtos químicos (ácidos), o que encarece ainda mais o processo;

O controle da dosagem é dificultado pela variabilidade das características físico-químicas do lixiviado, entre as quais se encontra a alcalinidade. Não é possível calcular antecipadamente o consumo necessário de cal, devendo ser determinada experimentalmente durante a operação (METCALF e EDDY, 2003).

**Tabela 3.4** - Parâmetros de operação e eficiências de remoção de amônia pelo processo de *air stripping* em tanques de arraste identificados em trabalhos da literatura

Sistema	Volume de lixiviado (L)	Vazão de ar (L.h <sup>-1</sup> )	pH	T (°C)	TDH (h)	Eficiência de remoção (%)	Referências
Tanque	3,0	300	11 12	ambiente	24	90 93	Cheung, Chu e Wong (1997)
Torre recheada	1,1	2-10	11	20	24	89	Marttinen <i>et al.</i> (2002)
Tanque (béquer)	1	456	10 11 12	ambiente	24	20 20 72	Ozturk <i>et al.</i> (2003)
Tanque	10	17	11	ambiente	120	99,5	Silva <i>et al.</i> (2004)
Tanque	2	aerador de aquário	s/ ajuste 11	65	7	96 87	Campos <i>et al.</i> (2007),
Torre recheada	2	105	-	ambiente	1,5	86,4	Leite <i>et al.</i> (2007)
Tanque (béquer)	1	aerador de aquário	s/ ajuste 11	ambiente	48	78 98	Moravia (2007)
Tanque	15	agitação	-	ambiente	480	80	Silva <i>et al.</i> (2007)
Tanque	10	70.000	11	50	-	89,4	Pi <i>et al.</i> (2009)
Tanque (béquer)	2,5	240	11	ambiente 60	-	36,6 98	Yokoyama <i>et al.</i> (2009)
Tanque	10	6.300	11	ambiente	7	90	Leite <i>et al.</i> (2009)
Torre recheada	12 10	3.600	s/ ajuste 12	ambiente	168 60	100	Souto (2009)

\* CTC = contracorrente e CC = co-corrente

### 3.3.1.5 Influência da temperatura

A temperatura influencia em dois aspectos em relação à remoção de amônia no processo de arraste com ar: na razão  $[NH_3]/([NH_3] + [NH_4^+])$  que é influenciada pelo pH e, também, pela temperatura, como visto anteriormente; e na constante de Henry, cujo valor influencia na remoção de amônia.

A constante de Henry (H) varia com a temperatura de acordo com a equação de van't Hoff (CHAGAS, 1999), que pode ser simplificada na Equação 3.8 a seguir:

$$\log H = -\frac{A}{T} + B \quad (3.8)$$

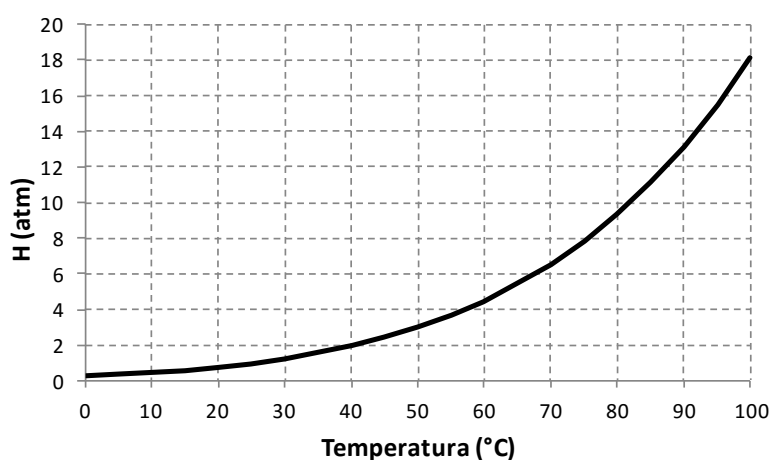
onde,

H = constante de Henry;

T = temperatura;

A e B = coeficientes empíricos de ajuste.

A Figura 3.6 apresenta a variação do valor da constante de Henry da amônia em função da temperatura. A curva foi construída a partir da Equação 3.8, considerando  $A = 1.887,12$  e  $B = 6,315$  (METCALF e EDDY, 2003). Observa-se que quando o sistema opera em temperaturas mais elevadas, o valor da constante de Henry é maior. Dessa forma, à medida que a temperatura aumenta, a amônia vai se tornando mais volátil.

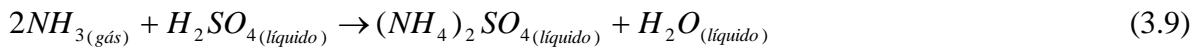


**Figura 3.6** - Variação do valor da constante de Henry para a amônia em função da temperatura

Nos experimentos realizados por Collivignarelli *et al.* (1998), quando a temperatura foi variada de 20°C para 40°C, observou-se que a eficiência de remoção triplicou, aumentando de 26% para 80%, com os mesmos valores de pH (12) e vazão específica de ar (120 L/h.L). Em um dos experimentos em que a temperatura foi mantida em 70°C, a eficiência de remoção foi de 90%, sem a necessidade de ajuste de pH.

### 3.3.2 Absorção

A amônia removida pelo arraste com ar pode ser recuperada pela absorção da mesma em uma solução ácida. Quando a absorção ocorre por meio de reação química na fase líquida, o processo denomina-se absorção química. Caracteriza-se como irreversível e espontânea a reação entre amônia e ácido sulfúrico, podendo ser representada pela Equação 3.9:



As reações irreversíveis são reações que ocorrem apenas no sentido de formação dos produtos, não havendo interação suficiente entre os produtos para formação dos reagentes (FELDER e ROUSSEAU, 2005). A espontaneidade de uma reação química está relacionada à energia livre de Gibbs (G). A variação dessa energia ( $\Delta G$ ) é dada pela Equação 3.10.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.10)$$

onde,

$\Delta G$  = variação da energia livre de Gibbs;

$\Delta H$  = variação de entalpia;

T = temperatura;

$\Delta S$  = variação da entropia do sistema.

Por definição, denominam-se reações espontâneas aquelas cujos valores de  $\Delta G$  sejam negativos, portanto, aquelas com valores de  $\Delta G$  positivos não ocorrem espontaneamente (SNOEYINK e JENKINS, 1980).

A variação molar da energia livre no estado padrão ( $\Delta G^\circ$ ) para a formação do sulfato de amônio é - 903,1 kJ mol<sup>-1</sup> (LIDE, 2014). Dessa forma, a neutralização da amônia pelo ácido sulfúrico é favorecida pela termodinâmica e torna viável o seu processo de recuperação como etapa complementar ao tratamento do lixiviado por *air stripping*.

O processo de absorção da amônia é influenciado por diversos parâmetros: solubilidade, temperatura, concentração, velocidade da reação, superfície de contato gás/líquido e tempo de contato entre a amônia e a solução absorvente. Assim, para uma maior eficiência de recuperação de amônia através do borbulhamento do gás em solução absorvente, há a necessidade da utilização de vários lavadores ou colunas de absorção em série, permitindo o aumento do tempo de contato entre o gás e a solução. Minocha e Rao (1988) conseguiram uma recuperação total de 90% de amônia ao utilizar um sistema de duas colunas de absorção em série após o processo de *air stripping* para recuperação de amônia presente na água residuária de uma indústria produtora de ureia.



O uso dos chamados lavadores de gases é recomendado pela USEPA como instrumento de controle da emissão de amônia. O mecanismo de funcionamento desses lavadores é a absorção da amônia em um líquido no qual ela é solúvel (USEPA, 1995).

As torres recheadas com fluxo em contracorrente (*wet packed tower scrubbers*) são os exemplos mais comuns e bem sucedidos dessas unidades, proporcionando eficiências de até 99 % quando a água é usada como absorvente (USEPA, 1995). Os lavadores conseguem reduzir as concentrações de amônia nos gases de saída para cerca de 20 ppm, embora não se indique qual a concentração de entrada. Para garantir a eficiência, a temperatura máxima do ar de entrada deve ser de 30°C (USEPA, 1995). Os lavadores de gases que trabalham com amônia apresentam um elevado potencial de corrosão, devendo por isso ser construídos em material resistente à corrosão, como aço inoxidável (USEPA, 1995).

Algumas vantagens e desvantagens podem ser citadas na utilização de lavadores de gases para a recuperação de amônia, segundo a Tabela 3.5:

**Tabela 3.5** - Vantagens e desvantagens na utilização de lavadores de gases na recuperação de amônia

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"><li>• Requisitos de espaço relativamente pequeno</li><li>• Capacidade de lidar com fluxos de gás a alta temperatura e alta umidade</li><li>• Baixo custo</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Problemas com a eliminação de água</li><li>• Elevada queda de pressão e potência</li><li>• Corrosão do aparelho</li></ul>

Fonte: USEPA (1995)

A USEPA (1995) fez uma avaliação dos custos de implantação dos lavadores de gases para a indústria norte-americana. O custo de instalação é função principalmente da vazão de gás a ser tratada. Para uma vazão de gás de 470 L.s<sup>-1</sup>, os sistemas custavam entre US\$5.000 e US\$70.000 dólares. Para uma vazão de 24 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, os sistemas custavam entre US\$35.000 e US\$175.000 dólares. Os custos de operação dependem da potência das bombas e sopradores, dos compostos químicos adicionados e do suprimento de água, devendo, assim, ser avaliado caso a caso.

### **3.4 Processos de separação por membranas**

No início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação por membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT *et al.*, 2006), que sob a ação de uma força motriz podem promover a separação de determinados componentes de uma solução ou suspensão. Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido utilizados nos mais diferentes setores da atividade industrial, tais como indústria química, alimentícia, farmacêutica, médica e de biotecnologia. Exemplos de aplicação são a dessalinização da água do mar e salobra, tratamento de efluentes industriais, concentração e purificação de produtos farmacêuticos e alimentícios.

Em membranas, o material que permeia através dela é denominado permeado e a fração retida é denominada concentrado. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são parâmetros importantes na escolha da membrana adequada para cada processo de separação. Neste sentido, do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser classificadas em densas ou porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, e são consideradas porosas quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana.

Do ponto de vista do material constituinte e da sua simetria, as membranas são divididas em (HABERT *et al.*, 2006):

- *Homogêneas ou Integrais*: constituídas por um único material;
- *Compostas ou Heterogêneas*: constituídas por mais de um material;
- *Simétricas ou Isotrópicas*: apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura;
- *Assimétricas ou Anisotrópicas*: apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular à superfície.

### 3.4.1 Membranas contactoras

O termo "contactor de membrana" é usado para identificar os sistemas de membrana que são empregados para "manter contato" entre duas fases. Ao contrário da ideia mais "tradicional" de membranas como meios para a realização de separações, graças à sua seletividade, contactores de membrana não oferecem qualquer seletividade para uma espécie particular no que diz respeito a outra, mas simplesmente atua como uma barreira entre as fases envolvidas, permitindo seu contato em correspondência com uma área interfacial bem definida. As espécies são transferidas de uma fase para a outra apenas por difusão. As membranas são geralmente microporosas e simétricas, podendo ser tanto hidrofóbica como hidrofílica (DRIOLI *et al.*, 2006). As principais vantagens e desvantagens que as membranas contactoras oferecem em relação aos processos tradicionais são listadas na Tabela 3.6 a seguir:

**Tabela 3.6** - Vantagens e desvantagens da utilização de membranas contactoras em relação aos processos convencionais

VANTAGENS		DESVANTAGENS	
<b>Flexibilidade operacional</b>	As duas fases fluem em lados opostos (lúmen das membranas e casco do módulo) com o contato apenas na interface na membrana. Desta forma, ambos os fluxos podem ser operados independentemente, evitando problemas de inundações.	<b>Resistência da membrana</b>	Para o componente de interesse ser transferido de uma fase para outra, deverá passar pela membrana. Desta forma as membranas causam uma resistência adicional na transferência de massa, embora essa resistência nem sempre seja significativa e muitas soluções podem ser tomadas para minimizar esse efeito.
<b>Processo modular</b>	A capacidade de produção poderá ser alterada em uma ampla faixa de operação simplesmente pela adição de mais módulos.	<b>Fluxo laminar</b>	Devido ao pequeno diâmetro das fibras e os poucos espaços ao redor das fibras ambos os fluxos de gás e líquido são laminares, resultando em uma perda na eficiência. Embora o fluxo turbulento possa ser obtido, na prática é economicamente e operacionalmente inviável.
<b>Área interfacial conhecida</b>	A área interfacial de membranas é conhecida e constante, sendo fácil de determinar seu desempenho. No caso de coluna de bolhas, a área interfacial é difícil de ser determinada pelo fato do tamanho e da quantidade de bolhas serem dependentes das condições operacionais e propriedades do fluido.	<b>Caminho preferencial</b>	Nos módulos, dependendo da colocação do feixe de fibras, poderão existir caminhos preferenciais do fluido, diminuindo a eficiência do processo. Neste caso, um projeto do módulo é necessário para eliminar este efeito.
<b>Maior área de contato</b>	Uma vez que as membranas podem ser confeccionadas na forma de fibras ocas, o aumento na área superficial é relativamente maior, proporcionando uma maior eficiência de transferência de massa por volume de dispositivo.	<b>Tempo de operação</b>	Membranas têm um tempo de vida finito, então o custo periódico por troca de membranas precisa ser considerado. No caso de módulo para produção industrial o projeto proporciona apenas a troca das fibras, sem necessidade da troca do módulo por completo.

Fonte: Li e Chen (2005), Gabelman e Hwang (1999)

Na Tabela 3.7 consta uma relação das áreas superficiais de alguns processos. Nota-se que a área superficial específica do processo de membranas contactoras chega a ser de 150 a 300 vezes maior que a dos processos convencionais.

**Tabela 3.7 - Área superficial específica de alguns processos**

Processos	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
Coluna de bolhas	1 ~ 10
Coluna recheada	100 ~ 800
Coluna agitada mecanicamente	50 ~ 150
Coluna de bandejas	10 ~ 100
Membranas contactoras	1.500 ~ 3000

Fonte: Yan *et al.* (2007)

As membranas contactoras tem sido empregadas para diversas finalidades como apresentado na Tabela 3.8.

**Tabela 3.8 - Relação de trabalhos da literatura que utilizaram membranas contactoras com diferentes finalidades**

Interface	Material da membrana	Componente de interesse	Gás/solução absorvente	Referências
Gás/líquido	PVDF	H <sub>2</sub> S	solução aquosa de carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	WANG <i>et al.</i> (2002)
Gás/líquido	PVDF	CO <sub>2</sub>	solução aquosa de dietanolamina (DEA) e mistura de aminas (MEA/DEA)	YEON <i>et al.</i> (2005)
Líquido/líquido	PP/PC	NH <sub>3</sub>	solução aquosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZHU <i>et al.</i> (2005)
Líquido/líquido	PVDF	NH <sub>3</sub>	solução aquosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TAN <i>et al.</i> (2006)
Gás/líquido	PVDF	H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	solução aquosa de DEA e outra de NaOH	AMARAL (2009)
Líquido/líquido	PTFE	NH <sub>3</sub>	solução aquosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HASANÖGLU <i>et al.</i> (2010)
Líquido/líquido	PP	NH <sub>3</sub>	solução aquosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	REZAKAZEMI <i>et al.</i> (2012)

Dentre essas finalidades, destaca-se o processo de remoção e recuperação de amônia, no qual a tecnologia de membranas contactoras vem sendo muito empregada. Essa tecnologia oferece uma grande área superficial, que facilita a separação rápida da amônia a partir de águas residuárias; baixo consumo de energia e baixo custo, quando comparada com os processos convencionais de separação, tais como *air stripping* e osmose inversa, pois a força motriz

deste processo é a diferença do potencial químico da reação de neutralização que consome muito menos energia. Além disso, o subproduto é uma solução aquosa de sulfato de amônio de elevada pureza e elevada concentração que podem ser utilizados como nutrientes durante a produção de antibióticos por fermentação e como matéria-prima para fertilizante. O uso do processo de membranas contactoras também evita a poluição secundária de amônia para o ar, como ocorre durante a remoção por *air stripping*.

### **3.5 Fertilizantes nitrogenados**

O nitrogênio é encontrado de forma abundante na natureza, no entanto, apesar da abundância, apresenta-se inerte, pois na sua forma molecular (N<sub>2</sub>) é inaproveitável à maioria dos organismos vivos. Dessa forma, torna-se necessário transformá-lo em outras formas que sejam assimiláveis às plantas. Na agricultura em geral, o nitrogênio é fornecido na forma de alguns compostos químicos, os fertilizantes nitrogenados, os quais passaram a ser a principal forma de “fixar” o nitrogênio e torná-lo disponível para os vegetais (CEKINSKI *et al.*, 1990).

#### **3.5.1 Mercado brasileiro de fertilizantes**

O Brasil é hoje um importante produtor e exportador mundial de produtos agrícolas, sendo o maior produtor mundial de suco de laranja, café, açúcar e o segundo maior produtor de soja em grãos. O agronegócio brasileiro representa aproximadamente 40% das exportações do Brasil.

##### 3.5.1.1 Visão geral

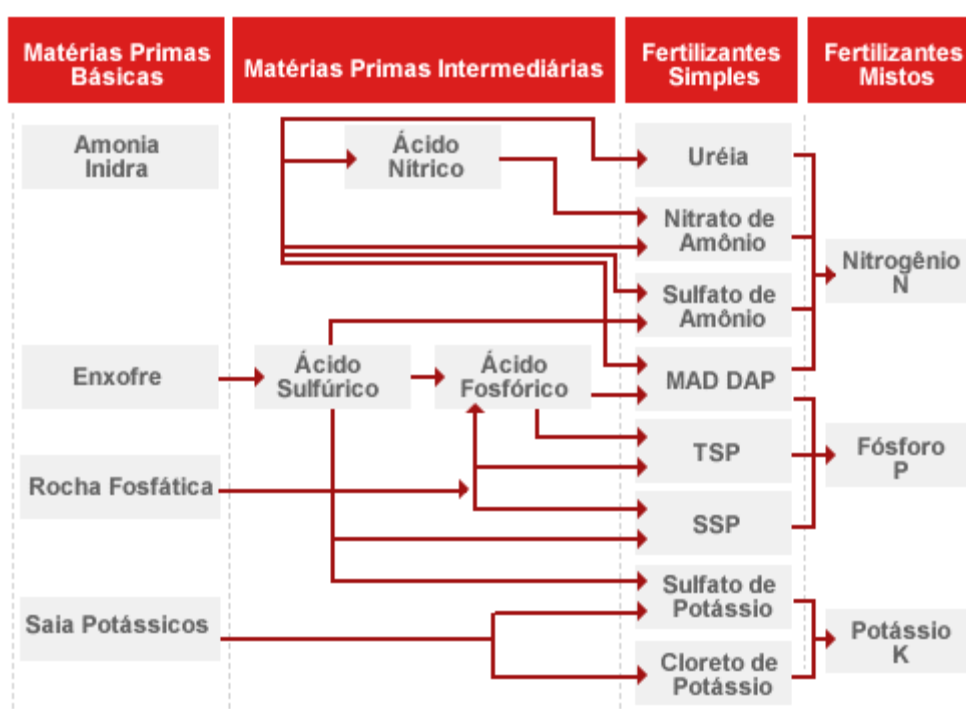
A indústria de fertilizantes destina-se basicamente à produção e comercialização de complementos aos nutrientes minerais encontrados no solo, indispensáveis ao crescimento e desenvolvimento das plantas, os quais atuam no crescimento dos vegetais juntamente com a luz solar, gás carbônico e água. A produção de fertilizantes está diretamente ligada à produção agrícola, e à disponibilidade de matérias-primas básicas produzidas a custos economicamente viáveis.

- *Nutrientes Essenciais*: Nutrientes essenciais são aqueles que são imprescindíveis para que uma determinada planta complete seu ciclo de vida, afetando diretamente a sua produtividade. Dentre os nutrientes mais importantes encontrados na natureza e necessários ao desenvolvimento de plantas destacam-se: (i) macronutrientes primários: N (nitrogênio), P (fósforo) e K (potássio), os quais, quando misturados, passam a ser também conhecidos como

fórmulas NPK; (ii) macronutrientes secundários: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S); e (iii) micronutrientes: Boro (B), Cloro (Cl), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Zinco (Zn), Cobalto (Co), Silício (Si).

- *Classificação dos Fertilizantes*: Os fertilizantes são classificados quanto à natureza da sua composição, à quantidade de nutrientes que o compõem e quanto ao tipo de macronutriente primário que o caracteriza.

A Figura 3.7 abaixo mostra um fluxograma sobre a produção de fertilizantes desde a extração das matérias-primas básicas:



**Figura 3.7** - Fluxograma demonstrativo sobre a produção de fertilizantes  
Fonte: Heringer Fertilizantes (2014)

### 3.5.1.2 Indústria brasileira de fertilizantes

Na década de 40, as recém fundadas indústrias brasileiras de fertilizantes tinham seu foco voltado à mistura nitrogênio-fósforo-potássio (NPK) a partir de fertilizantes importados. Na década de 90, investimentos gerados com a privatização do setor permitiram avanços e melhorias nessas indústrias.

Segundo dados da ANDA, o mercado de fertilizantes brasileiro foi de 29,5 milhões de toneladas em 2012. Os Estados de Mato Grosso, São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Goiás foram responsáveis por 17,8%, 13,7%, 11,8%, 12,3%, 12,0% e 8,9%,

respectivamente, de suas vendas em termos de volume de mercado em 2012. O Brasil é o 4º maior consumidor mundial de nutrientes para a formulação de fertilizantes, representando cerca de 5,9% do consumo mundial, ficando atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos.

Apesar disso, a aplicação do produto nas lavouras ainda é baixa em relação aos países com agricultura desenvolvida. No entanto, a velocidade de crescimento da demanda brasileira tem superado a taxa de crescimento mundial, mas o seu atendimento tem ocorrido via aumento das importações desse insumo dado que a indústria nacional não consegue suprir a demanda nacional que tem crescido a altas taxas, conforme pode ser observado na Tabela 3.9. Observa-se que os cinco produtos que possuem maior percentual de importação em relação a sua demanda no país são, nesta ordem, o fosfato diamônio (DAP), o cloreto de potássio, o sulfato de amônio, o enxofre e a ureia.

**Tabela 3.9** - Dependência externa: produção, importação, e consumo de matérias-primas e fertilizantes intermediários em 2008

Produtos (10 <sup>3</sup> produto)	Produção nacional	Importação	Demanda	Imp/Demanda (%)
Enxofre	490	2.243	2.733	82,1
Rocha fosfática	6.343	1.666	8.009	20,8
Sulfato de amônio	218	1.411	1.629	86,6
Ureia	793	2.118	2.911	72,8
Nitrato de amônio	284	714	998	71,5
Fosfato diamônio (DAP)	0	494	494	100,0
Fosfato monoamônico (MAP)	1.130	1.053	2.183	48,2
Superfosfato simples (SSP)	4.702	2.301	7.003	32,9
Superfosfato triplo (TSP)	760	1.011	1.771	57,1
Cloreto de potássio	607	6.639	7.246	91,6

Fonte: Saab e Paula (2008)

O fato da demanda por fertilizantes crescer mais do que a capacidade produtiva nacional aumenta a vulnerabilidade do Brasil em relação às variações dos preços no mercado internacional, das taxas de câmbio, dos fretes e dos problemas logísticos dos portos brasileiros.

### 3.5.2 Sulfato de amônio

O sulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , é um importante fertilizante que pode ser obtido como subproduto de processos industriais (por exemplo, purificação de gases) ou sintetizado pela reação entre amônia anidra com ácido sulfúrico (SLACK, 1967) de acordo com a Equação 3.9.

Uma das vantagens desse fertilizante em relação aos demais é o teor de enxofre, 24 %, e a simplicidade de produção. Quando sua finalidade é o uso na agricultura, o sulfato de amônio é produzido como subproduto de processos industriais, especialmente porque a presença de impurezas nos reagentes não impede sua utilização e ainda implica na redução de custos (SLACK, 1967).

De acordo com a Tabela 3.9 a produção nacional desse fertilizante representa apenas 13,4 % da demanda nacional, enquanto que a dependência de importações chega a 86,6 %. Esse fato reflete a importância de novos estudos que viabilizem a produção nacional deste fertilizante para suprimento da demanda existente.

Dessa forma, este trabalho reflete a importância da remoção e recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário, transformando este componente, que se encontra em excesso no lixiviado e é tóxico ao tratamento biológico, em um subproduto de alto valor comercial, o fertilizante sulfato de amônio, agregando valor ao lixiviado de aterro sanitário e aumentando o know-how de possíveis tecnologias disponíveis para o suprimento da demanda de fertilizantes no Brasil.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Amostragem

Para a realização dos testes com *air stripping*, o lixiviado bruto foi coletado na lagoa de equalização localizado no aterro da CTR Macaúbas - Central de Tratamento de Resíduos Macaúbas, aterro sanitário localizado no município de Sabará-MG (Figura 4.1 (a)), enquanto que para a realização dos testes com membranas contactoras, o lixiviado bruto foi coletado no tanque de equalização presente no aterro sanitário do município de Belo Horizonte-MG, localizado às margens da rodovia BR-040 (Figura 4.1 (b)). Para ambos, bombonas de 50 L foram completadas com o efluente equalizado.



**Figura 4.1** - (a) Lagoa de estabilização localizada no aterro sanitário de Sabará-MG (CTR Macaúbas); (b) tanque de equalização localizado no aterro sanitário de Belo Horizonte-MG (BR-040)

### 4.2 Caracterização do lixiviado bruto

O lixiviado bruto utilizado nos testes de remoção e recuperação de amônia foi caracterizado em relação aos parâmetros citados abaixo:

- Cor aparente;
- DQO total;
- DBO;
- Carbono orgânico total (COT);
- pH;
- Substâncias húmicas;
- Nitrogênio total (NT) e nitrogênio amoniacal total (NAT);
- Nitrito e nitrato;

- Condutividade;
- Alcalinidade;
- Fósforo;
- Sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV).

Todas as análises físico-químicas citadas, com exceção de cor, COT, NT e substâncias húmicas, foram realizadas segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

As análises de cor foram realizadas através do equipamento Espectrofotômetro Hach DR 2800. As análises de COT e NT foram realizadas através dos equipamentos Analisador de TOC Shimadzu TOC-V CNP e Analisador de NT Shimadzu TNM-1. Para isso, as amostras foram diluídas até que fossem obtidas concentrações de COT no intervalo de 30 a 1.000 mg.L<sup>-1</sup> e concentrações de NT no intervalo de 100 a 300 mg.L<sup>-1</sup>, além de terem tido o valor de pH ajustado para a faixa do neutro (entre 6,0 e 8,0) e filtradas por filtro AP40 (marca Millipore), para evitar contaminação ou entupimento do equipamento por algum precipitado ou material em suspensão presente na amostra.

A análise de substâncias húmicas foi realizada de acordo com o método de Lowry modificado, validado por Frolund *et al.* (1995). Este método foi adaptado para o lixiviado de aterro sanitário em estudo.

### **4.3 Remoção e recuperação de amônia**

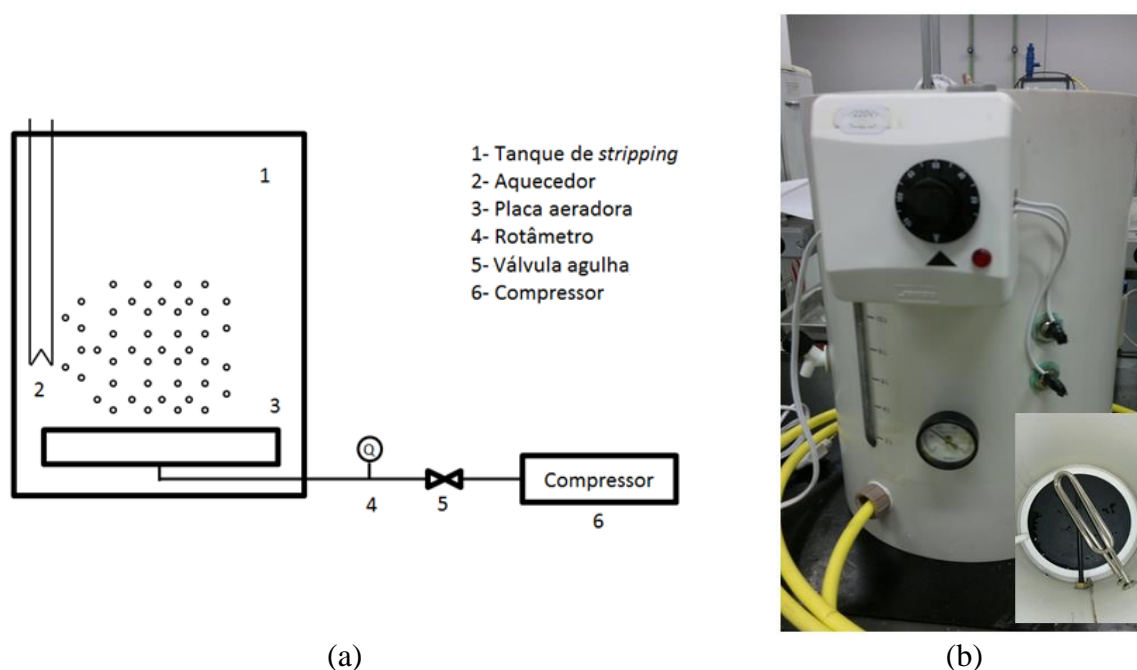
#### **4.3.1 Air Stripping e absorção**

Nesta etapa da pesquisa, utilizou-se a associação de dois processos convencionais (*air stripping* e absorção) para a avaliação e otimização dos parâmetros operacionais envolvidos no processo de remoção e recuperação de amônia: pH, temperatura e vazão de aeração.

##### **4.3.1.1 Avaliação e otimização da remoção de amônia por *air stripping***

Para a realização desta etapa da pesquisa foi implementado um tanque de arraste (*air-stripping*) de PVC sem recheio (altura efetiva = 31,5 cm, diâmetro interno = 29,0 cm, volume total = 20 L), de bancada e em regime de batelada, para a determinação dos fatores principais do processo de remoção de amônia e otimização das condições ótimas de operação. A seguir, na Figura 4.2, é ilustrado o esquema do aparato experimental e o reator de bancada utilizado.

Além do tanque de arraste, o sistema era composto por um aquecedor, uma placa aeradora de bolhas finas (diâmetro = 25,0 cm), um rotômetro para ar, uma válvula agulha e um compressor de ar.



**Figura 4.2** - (a) Esquema do reator de arraste; (b) Fotografia do reator de arraste (bancada) e em detalhe a vista interior do reator.

A avaliação e otimização das condições operacionais do processo de remoção de amônia por *air stripping* foi realizada através da ferramenta estatística Delineamentos Experimentais. No tratamento estatístico dos dados foi utilizado o MINITAB® *Release 15 Statistical Software da Minitab Inc.*

a) Etapa de avaliação:

Nesta etapa, o reator foi alimentado com 15 L de lixiviado bruto e submetido à aeração por 9 horas, onde alíquotas foram retiradas no decorrer do ensaio e avaliadas em relação à DQO total, pH, alcalinidade e NAT, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Esta etapa consistiu de 8 ensaios empregando a técnica de delineamento fatorial  $2^3$  como ferramenta de análise. Os fatores condicionantes do processo avaliados foram: pH, temperatura e vazão de aeração. A variável resposta estudada foi a eficiência de remoção de NAT. Os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1) das condições operacionais de cada fator

avaliado foram: pH (mínimo 8,0 e máximo 11,0), sendo 8,0 o valor do pH do lixiviado à temperatura ambiente; temperatura (mínimo 30°C e máximo 60°C) e vazão de ar (mínimo 19,5 L.min<sup>-1</sup> e máximo 38,9 L.min<sup>-1</sup>). As configurações adotadas em cada ensaio estão resumidas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Sinais algébricos para construção do delineamento fatorial 2<sup>3</sup> utilizado na etapa de avaliação dos parâmetros operacionais na remoção de amônia por *air stripping*

Ensaio	pH	Temperatura	Vazão de aeração
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

b) Etapa de otimização:

Nesta etapa de otimização dos parâmetros do processo de *air stripping*, optou-se por realizar em duas fases:

*FASE I - Otimização dos fatores pH e vazão de aeração considerando constante o fator temperatura ambiente (30°C)*

Nesta fase, o reator foi alimentado com 15 L de lixiviado bruto e submetido à aeração por 9 horas, onde alíquotas foram retiradas no decorrer do ensaio e avaliadas quanto à DQO total, pH, alcalinidade e NAT, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Esta etapa consistiu de 6 ensaios empregando a técnica de delineamento composto central rotacional 2<sup>3</sup> como ferramenta de análise. Dados da etapa de avaliação foram aproveitados na complementação desta fase. Os fatores condicionantes do processo nessa etapa foram: pH e vazão de aeração. A variável resposta estudada foi a eficiência de remoção de NAT. Os níveis fatoriais mínimo (-1), máximo (+1) e ponto central (0) das condições operacionais de cada fator avaliado foram: pH (mínimo 7,4, central 9,5 e máximo 11,6) e vazão de ar (mínimo 13,0 L.min<sup>-1</sup>, central 29,2 L.min<sup>-1</sup> e máximo 45,4 L.min<sup>-1</sup>). As configurações adotadas em cada ensaio estão resumidas nas Tabelas 4.2 e 4.3.

**Tabela 4.2** - Valores dos parâmetros na fase I de otimização do processo de *air stripping*

Parâmetros	Valores dos parâmetros		
	mínimo	central	máximo
pH	7,4	9,5	11,6
Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	13,0	29,2	45,4

**Tabela 4.3** - Sinais algébricos para construção do delineamento composto central rotacional 2<sup>3</sup> utilizado na etapa de otimização (fase I) dos parâmetros operacionais na remoção de amônia por *air stripping*

Ensaio	pH	Vazão de aeração
9	+	0
10	-	0
11	0	-
12	0	+
13	0	0
14	0	0

*FASE II - Otimização dos fatores temperatura e vazão de aeração considerando constante o fator pH do lixiviado bruto (8,0)*

Nesta fase, o reator foi alimentado com 15 L de lixiviado bruto e submetido à aeração por 9 horas, onde alíquotas foram retiradas no decorrer do ensaio e avaliadas quanto à DQO total, pH, alcalinidade e NAT, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Esta etapa consistiu de 6 ensaios empregando a técnica de delineamento composto central rotacional 2<sup>3</sup> como ferramenta de análise. Dados da etapa de avaliação foram aproveitados na complementação desta fase. Os fatores condicionantes do processo nessa etapa foram: temperatura e vazão de aeração. A variável resposta estudada foi a eficiência de remoção de NAT. Os níveis fatoriais mínimo (-1), máximo (+1) e ponto central (0) das condições operacionais de cada fator avaliado foram: temperatura (mínimo 24°C, central 45°C e máximo 66°C) e vazão de ar (mínimo 13,0 L.min<sup>-1</sup>, central 29,2 L.min<sup>-1</sup> e máximo 45,4 L.min<sup>-1</sup>). As configurações adotadas em cada ensaio estão resumidas nas Tabelas 4.4 e 4.5.

**Tabela 4.4** - Valores dos parâmetros na fase II de otimização do processo de *air stripping*

Parâmetros	Valores dos parâmetros		
	mínimo	central	máximo
Temperatura (°C)	24	45	66
Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	13,0	29,2	45,4

**Tabela 4.5** - Configurações dos ensaios da fase II de otimização dos parâmetros operacionais na remoção de amônia por *air stripping*

Ensaio	Temperatura	Vazão de aeração
15	+	0
16	-	0
17	0	-
18	0	+
19	0	0
20	0	0

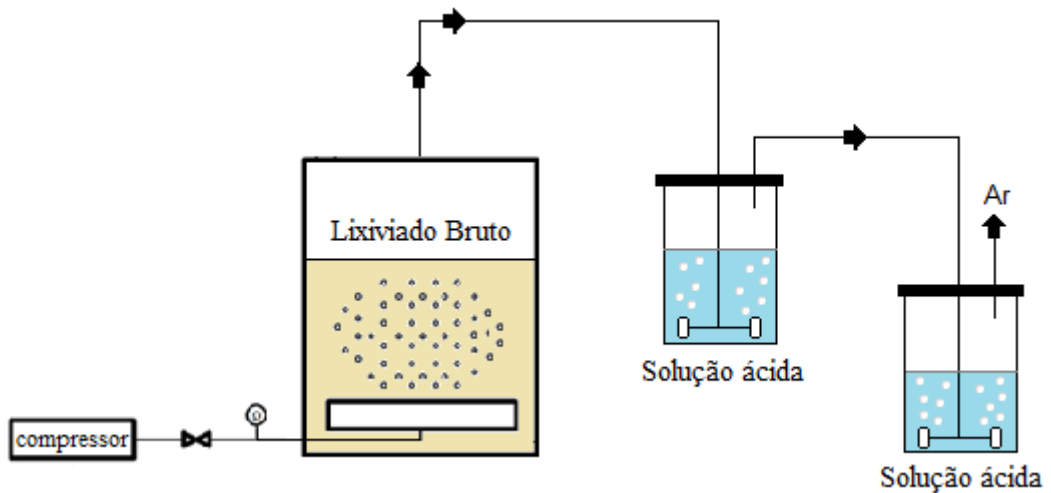
#### 4.3.1.2 Avaliação da recuperação de amônia por absorção em lavadores de gases

Nesta etapa, o gás de arraste do tanque de *air stripping* foi conduzido continuamente para dois tanques de recuperação ligados em série, cujas características podem ser visualizadas na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6** - Características dos tanques de *air stripping* e lavadores de gases utilizados para a recuperação de amônia

Tanque	Características	Valor
<i>Air Stripping</i>	Altura efetiva	31,5 cm
	Diâmetro interno	29,0 cm
	Volume total	20 L
Lavador de gás	Altura efetiva	66, cm
	Diâmetro interno	15,0 cm
	Volume total	11,7 L

A montagem do sistema contou com dois lavadores de gases de material PVC bem vedados (para que não houvesse escape de gás durante os ensaios); um tanque fechado com difusor de gás (aerador), também de PVC; um compressor de ar; três manômetros (para a medição de pressão na entrada de cada tanque); dois rotômetros para ar (para ajuste de vazão de ar do tanque aerador e do primeiro lavador de gás); válvulas; conexões e acessórios, como mostra o esquema da Figura 4.3 e a ilustração da Figura 4.4.



**Figura 4.3** - Esquema da coluna de *air stripping* com saída do gás de arraste para os tanques de recuperação por absorção.



**Figura 4.4** - Ilustração do sistema de *air stripping* associado a dois lavadores de gases para recuperação de amônia

Nesta etapa foram realizados 2 ensaios com duração de 6 horas cada utilizando os valores ótimos dos parâmetros avaliados na etapa de otimização do processo de *air stripping* para remoção de amônia. No tanque de *air stripping* foram adicionados 9,0 L de lixiviado bruto e em cada tanque lavador de gás foram adicionados 6,0 L de solução ácida (foram dois tanques em série com o objetivo de garantir que toda a amônia carregada pelo gás de arraste fosse recuperada na solução ácida). Logo, a razão utilizada entre o volume de lixiviado e o volume de solução absorvente foi de 1,5. A concentração da solução ácida foi mantida constante (0,1 M) e o valor do pH do lixiviado bruto foi de 10 e 12 para cada ensaio. Ambos foram

realizados à temperatura ambiente do lixiviado. O gás de arraste, após ser borbulhado nos lavadores em série, foi liberado para atmosfera.

Após a passagem da amônia pelos tanques de recuperação e rápida reação com o líquido absorvente, a solução ácida final foi analisada em termos de pH, cor aparente, condutividade, NAT, NT e COT (alíquotas inicial e final). Alíquotas do lixiviado no interior do tanque de *air stripping* foram retiradas ao longo dos ensaios e monitoradas em termos de pH, cor aparente, condutividade, NAT, alcalinidade, DQO total e COT (APHA, 2005).

#### 4.3.2 Membranas contactoras

Nesta etapa, os processos de remoção e recuperação da amônia foram realizados em apenas uma etapa: no interior do módulo de membranas contactoras. Para isso, o módulo de membranas contactoras utilizado foi o Minimodule X50 da Liqui-Cel<sup>®</sup> (1.0 x 5.5) (Figura 4.5), cujas características estão listadas na Tabela 4.7.



**Figura 4.5** - Módulo de membranas contactoras X50 da LiquiCel<sup>®</sup>  
Fonte: Arquivo pessoal

**Tabela 4.7** - Características do módulo de membranas contactoras utilizado nos testes de remoção e recuperação de amônia

<b>Características do Minimodule X50 da LiquiCel<sup>®</sup> (1.0 x 5.5)</b>	
Tipo de membrana	Fibra oca
Material do casco do módulo	Policarbonato (PC)
Material da membrana	Polipropileno (PP)
Área superficial da membrana	0,18 m <sup>2</sup>
Nº de fibras	2.300
Diâmetro interno da fibra	0,22 mm
Diâmetro externo da fibra	0,30 mm
Comprimento do módulo	17,8 cm
Porosidade	40%

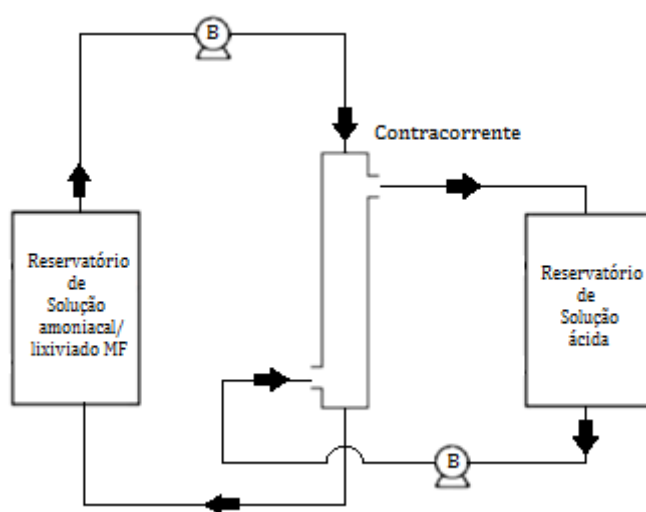


A configuração do escoamento das fases líquidas foi em paralelo e contracorrente, onde a corrente da fase líquida rica em amônia passou pelo lúmen (interior) das fibras e a fase líquida absorvente passou pelo casco do módulo. Esta configuração foi utilizada em todos os ensaios com o módulo de membranas contactoras.

Após cada ensaio, o módulo de membranas foi submetido a uma limpeza física com água corrente a uma vazão de  $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , passando pelo lúmen e pelo casco simultaneamente, de forma a minimizar qualquer contaminação entre um ensaio e outro.

#### 4.3.2.1 Avaliação e otimização

Para a realização destas etapas da pesquisa, avaliação e otimização, foi implementado o aparato experimental ilustrado nas Figuras 4.6 e 4.7. Para a montagem deste sistema foram utilizados: o módulo de membranas X50 da Liqui-Cel<sup>®</sup> na posição vertical, dois tanques de PVC para armazenamento das fases líquidas, cujas características se encontram na Tabela 4.8; duas bombas de recalque; dois manômetros, cujas instalações foram realizadas nas entradas do casco do módulo e do lúmen das fibras; dois rotâmetros (para medição das vazões das linhas das fases líquidas) e tubulações de PVC, além de válvulas, conexões e outros acessórios de ajuste. O tanque contendo a fase líquida rica em amônia possuía um termômetro fixado em sua parede interna para monitoramento da temperatura do líquido e foi colocado dentro de outro tanque com água e bolsas de gelo para a manutenção da temperatura em  $25^{\circ}\text{C}$ , de forma a não ocorrer a influência da variação de temperatura ao longo do período dos ensaios.



**Figura 4.6** - Esquema da montagem realizada com membranas contactoras



**Figura 4.7** - Ilustração do sistema de remoção e recuperação de amônia utilizado com membranas contactoras

Fonte: Arquivo pessoal

**Tabela 4.8** - Características dos tanques utilizados no processo de remoção e recuperação por membranas contactoras

Tanque	Características	Valor
Solução amoniacal/ Lixiviado	Altura efetiva	36,5 cm
	Diâmetro interno	19,0 cm
	Volume total	10 L
Solução ácida	Altura efetiva	31,5 cm
	Diâmetro interno	29,0 cm
	Volume total	20 L

A avaliação e otimização das condições operacionais do processo de remoção e recuperação de amônia por membranas contactoras foi realizada através da ferramenta estatística Delineamentos Experimentais. No tratamento estatístico dos dados foi utilizado o MINITAB® *Release 15 Statistical Software da Minitab Inc.*

a) Etapa de avaliação:

Na etapa de avaliação, teve-se como meta verificar o comportamento do módulo de membranas contactoras em relação a sua eficiência de remoção e recuperação de amônia em uma solução amoniacal (a solução simulava a mesma concentração de NAT analisada em lixiviado bruto). Dessa forma, preparou-se uma solução amoniacal a partir de cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) cuja concentração variou em torno de  $1.300 \text{ mg.L}^{-1}$ , pois esta foi a concentração encontrada para o lixiviado bruto.

Nesta etapa, o módulo de membranas contactoras foi alimentado com 2 L de solução amoniacal e 2 L de solução ácida (com valores de pressões nas linhas iguais a 0,1 bar e 0,0 bar, respectivamente) com TDH igual a 8 horas. As análises físico-químicas realizadas segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) foram pH e NAT para a solução amoniacal e para a solução ácida. A solução amoniacal foi monitorada ao longo de toda a duração dos testes e a solução ácida apenas no início e no final de cada ensaio.

Esta etapa consistiu de 8 ensaios empregando a técnica de delineamento fatorial  $2^3$  como ferramenta de análise. Os fatores condicionantes do processo avaliados foram: pH, concentração da solução ácida e vazão das fases líquidas. A variável resposta estudada foi a eficiência de remoção de NAT. Os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1) das condições operacionais de cada fator avaliado foram: pH (mínimo 8,0 e máximo 11,5), concentração da solução ácida (mínimo 0,1 M e máximo 0,4 M) e vazões das fases líquidas (mínimo 0,1 L.min<sup>-1</sup> e máximo 0,5 L.min<sup>-1</sup>). As configurações adotadas em cada ensaio estão resumidas na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9** - Sinais algébricos para construção do delineamento fatorial  $2^3$  utilizado na etapa de avaliação dos parâmetros operacionais na remoção e recuperação de amônia por membranas contactoras

Ensaio	pH	Concentração da solução ácida (M)	Vazão das fases líquidas (L.min <sup>-1</sup> )
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

b) Etapa de otimização:

Na etapa de otimização, utilizou-se o lixiviado microfiltrado para a otimização do processo e dos parâmetros operacionais. O lixiviado foi pré-tratado com microfiltração (MF) para que os sólidos em suspensão presentes no lixiviado bruto não incrustassem na superfície das fibras durante os ensaios. Este fenômeno poderia ocasionar o entupimento dos poros da membrana, diminuindo a área superficial da interface líquido/gás/líquido e conseqüentemente diminuindo

a eficiência do módulo de membrana. O módulo de membranas de microfiltração utilizado (tipo fibra oca, material da membrana de poliéterimida e área superficial igual a 0,1 m<sup>2</sup>) foi submerso em um tanque contendo o lixiviado bruto e uma pressão negativa de 0,8 bar foi aplicada para a geração de permeado (lixiviado MF).

Em cada ensaio foram utilizados 3,0 L de lixiviado microfiltrado e 2,0 L de solução ácida (razão entre o volume de lixiviado MF e o volume de solução ácida igual a 1,5, a mesma razão utilizada para os processos combinados de *air stripping* e absorção na etapa de recuperação de amônia). As análises físico-químicas realizadas foram: pH, cor aparente, condutividade, NAT, alcalinidade, DQO total e COT para o lixiviado MF; e pH, cor aparente, condutividade, NAT e COT para a solução ácida (APHA, 2005). O lixiviado MF foi monitorado ao longo de toda a duração dos testes e a solução ácida apenas no início e no final de cada ensaio.

Esta etapa consistiu de 4 ensaios com duração de 6 horas empregando a técnica de delineamento fatorial 2<sup>2</sup> como ferramenta de análise. Os fatores condicionantes do processo avaliados foram: pH e concentração da solução ácida. As vazões das fases líquidas foram mantidas constantes (0,5 L.min<sup>-1</sup>) A variável resposta estudada foi a eficiência de remoção de NAT. Os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1) das condições operacionais de cada fator avaliado foram: pH (mínimo 10,0 e máximo 12,0), baseado nos resultados obtidos na etapa de avaliação, e concentração da solução ácida (mínimo 0,1 M e máximo 0,4 M). As configurações adotadas em cada ensaio estão resumidas na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10** - Sinais algébricos para construção do delineamento fatorial 2<sup>2</sup> utilizado na etapa de otimização dos parâmetros operacionais na remoção e recuperação de amônia por membranas contactoras

Ensaio	pH	Concentração da solução ácida (mol.L <sup>-1</sup> )
1	-	+
2	-	-
3	+	+
4	+	-

#### **4.4 Avaliação da pureza do subproduto sulfato de amônio**

Nos dois processos estudados, membranas contactoras e associação de *air stripping* e absorção, houve a produção do sulfato de amônio a partir da reação entre o gás amônia (proveniente do lixiviado) e a solução de ácido sulfúrico (em excesso). Após a realização de cada ensaio em ambos os processos, uma alíquota da solução ácida final foi retirada para a investigação da presença de contaminantes neste subproduto.

Esta avaliação teve como objetivo identificar os possíveis compostos orgânicos e inorgânicos que possam ter sido carreados do lixiviado durante o processo de remoção de amônia, tanto pela passagem através dos poros da membrana contactora quanto pelo arraste ocasionado no processo de *air stripping*. Dessa forma, foi possível avaliar em qual processo de recuperação obteve-se um subproduto (sulfato de amônio) de maior pureza e, conseqüentemente, maior valor comercial.

A identificação de compostos orgânicos contaminantes foi realizada através de duas metodologias: extração líquido-líquido (APHA, 2005) e análise no Infravermelho (Espectroscopia por transformada de Fourier - FTIR), além de análises de COT (Carbono Orgânico Total) e NT (Nitrogênio Total).

*i) Extração líquido-líquido:* uma alíquota de 500 mL da solução ácida final de cada ensaio foi transferida para um funil de separação de 1L onde foram adicionados 25 mL de clorofórmio (dentre os solventes testados - metanol, acetato de etila, diclorometano, clorofórmio e hexano - o clorofórmio foi o que apresentou melhor separação das duas fases no processo de extração). O funil foi agitado vigorosamente por 2 minutos. Após 10 minutos drenou-se a fase aquosa para proveta de 500 mL. Novamente o funil foi agitado para assegurar a separação da fase aquosa. Após drenar a água, transferiu-se a fase orgânica para erlenmeyer de 250 mL. A fase aquosa retornou para o funil e repetiu-se a extração por mais duas vezes seguidas. As fases orgânicas obtidas foram reunidas em um único frasco que foi deixado em repouso para evaporação do solvente até o volume final de 2 mL. Após a redução de volume, os extratos obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS). O equipamento utilizado foi um CG/MS Varian 3800.

A extração líquido-líquido utilizando clorofórmio como solvente foi realizada com cinco amostras no total, sendo quatro amostras provenientes da etapa de recuperação de amônia a

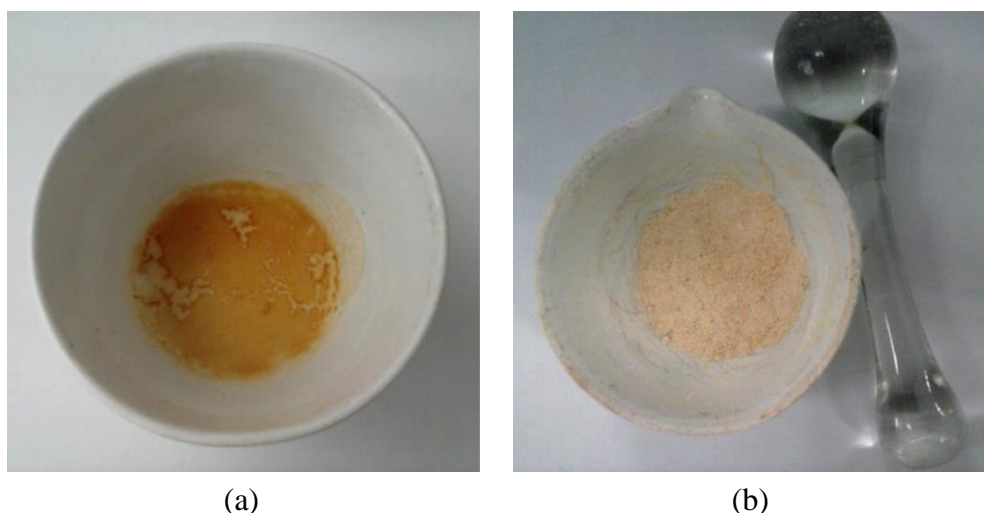
partir de *air stripping* conjugado com absorção utilizando lavadores de gás, e uma amostra proveniente da etapa de otimização da remoção e recuperação de amônia utilizando membranas contactoras, conforme descrito na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11** - Amostras e suas respectivas nomenclaturas utilizadas na extração líquido-líquido para identificação de compostos orgânicos

Processo		Amostra	Nomenclatura
<i>Air stripping</i> e absorção (Recuperação de amônia)	Ensaio 1	Lavador de gás 1	E1-L1
		Lavador de gás 2	E1-L2
	Ensaio 2	Lavador de gás 1	E2-L1
		Lavador de gás 2	E2-L2
Membranas contactoras (Etapa de otimização)	Ensaio 1	Tanque de solução ácida	ME1

Após a extração, todas as cinco amostras mais um “branco”, contendo apenas o solvente utilizado para extração (clorofórmio) foram caracterizados no CG-MS.

ii) *Infravermelho*: As quatro amostras provenientes da etapa de otimização da remoção e recuperação de amônia utilizando membranas contactoras (ME1, ME2, ME3 e ME4) foram submetidas à ajuste de pH (até o neutro, em torno de 7,0) e secagem em banho-maria. O sólido resultante da secagem foi moído em um pilão de cerâmica (Figura 4.8) e submetido à análise no Infravermelho (Espectroscopia por transformada de Fourier - FTIR), cujo equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da marca *Shimadzu*, modelo IR *Prestigie* 21.



**Figura 4.8** - (a) Amostra seca e (b) moída em pilão para ser submetida à análise em FTIR para identificação de compostos orgânicos e inorgânicos

iii) *Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total*: As análises de COT e NT foram realizadas através do equipamento Analisador de TOC Shimadzu TOC-V CNP. Para isso, as amostras foram diluídas até que fossem obtidas concentrações de COT no intervalo de 30 a 1.000 mg.L<sup>-1</sup>, além de terem tido o valor de pH ajustado para a faixa do neutro (entre 6,0 e 8,0) e filtradas por filtro AP40 (marca Millipore), para evitar contaminação ou entupimento do equipamento por algum precipitado ou material em suspensão presente na amostra.

#### **4.5 Avaliação econômica preliminar**

A análise econômica desta pesquisa foi proposta como forma de avaliar os custos necessários ao tratamento do lixiviado, em cada condição operacional ótima encontrada para o processo que utiliza membranas contactoras (associada à microfiltração como pré-tratamento do lixiviado) e para o processo combinado (*air stripping* e absorção). Em cada caso, além das estimativas de custo com energia elétrica, foram também determinados os custos com a alcalinização do lixiviado (utilizando cal hidratada comercial), custos com o consumo de ácido sulfúrico e água para produção da solução de recuperação da amônia, custo de pessoal (um engenheiro e dois técnicos) e o investimento inicial em equipamentos, instrumentação, bombas, trabalho civil e gerenciamento de projeto. A manutenção dos equipamentos foi calculada considerando o seu valor equivalente a 5% do valor do investimento inicial. Na avaliação econômica do processo que utiliza MF e membranas contactoras, foi considerado o custo da vida útil das membranas com reposição a cada 3 anos.

A receita de cada processo, quando há recuperação de amônia, foi obtida a partir da venda do sulfato de amônio, cujo valor foi obtido no mercado agrônômico (R\$ 0,95/kg de sulfato de amônio, com 20% de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fertilizante Heringer), e a valoração ambiental é referente à amônia removida além do requerido pela legislação. Neste caso, foi considerada uma valoração de €8,06 euros/kg (MOLINOS-SENANTE, 2010).

Para os processos estudados, foram adotadas as seguintes condições operacionais ótimas avaliadas:

- *Air stripping* e absorção: pH = 12, Vazão de 2,6 m<sup>3</sup><sub>ar</sub>/m<sup>3</sup><sub>lixiviado</sub>, Razão V<sub>lixiviado</sub>/V<sub>sol. ácida</sub> de 1,5 e concentração da solução ácida de 0,1 M;
- MF e membranas contactoras: pH = 10, vazão das fases líquidas de 0,5 L.min<sup>-1</sup>, Razão V<sub>lixiviado</sub>/V<sub>sol. ácida</sub> de 1,5 e concentração de 0,1 M.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do lixiviado bruto

Os resultados da caracterização dos lixiviados de cada um dos aterros sanitários pode ser visualizada nas Tabelas 5.1 e 5.2 abaixo.

**Tabela 5.1** - Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário da CTR-Macaúbas

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	3.520
COT	mg.L <sup>-1</sup>	1.175
DBO	mg.L <sup>-1</sup>	418
Substâncias húmicas	mg.L <sup>-1</sup>	1.639
Cor	uC	1.069
Nitrogênio total	mg.L <sup>-1</sup>	1.810
Nitrogênio amoniacal total	mg.L <sup>-1</sup>	1.311
Nitrito	mg.L <sup>-1</sup>	0,2
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	3,3
Fósforo	mg.L <sup>-1</sup>	26,1
Alcalinidade	mg.L <sup>-1</sup>	7.758
Condutividade	mS.cm <sup>-2</sup>	19
Cloretos	mg.L <sup>-1</sup>	2.463
ST	g.L <sup>-1</sup>	8,54
STF	g.L <sup>-1</sup>	6,27
STV	g.L <sup>-1</sup>	2,27

**Tabela 5.2** - Caracterização físico-química do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte-MG (BR-040)

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	1.563
COT	mg.L <sup>-1</sup>	461
Nitrogênio total	mg.L <sup>-1</sup>	2.837
Nitrogênio amoniacal total	mg.L <sup>-1</sup>	1.057
Alcalinidade	mg.L <sup>-1</sup>	5.093

Além de terem apresentado valores de DQO (1.563 a 3.520 mg.L<sup>-1</sup>), COT (461 a 1.175 mg.L<sup>-1</sup>), alcalinidade (5.093 a 7.758 mg.L<sup>-1</sup>) e substâncias húmicas (1.639 mg.L<sup>-1</sup>) elevados, os lixiviados também apresentaram grande concentração de nitrogênio amoniacal total, entre 1.057 e 1.311 mg.L<sup>-1</sup>. Segundo Clement e Merlin (1995), um efluente que apresenta nitrogênio amoniacal em concentrações acima de 500 mg.L<sup>-1</sup>, juntamente com valores de



DQO acima de 2.000 mg.L<sup>-1</sup> e alta alcalinidade, é considerado como de difícil tratamento por processo biológico, principalmente devido à alta toxicidade da amônia. Por este motivo, existe a necessidade da remoção da amônia previamente a um tratamento biológico, para evitar que os microrganismos que degradam a matéria orgânica não tenham seu metabolismo afetado pelo efeito tóxico da amônia, diminuindo a eficiência do processo biológico. O alto valor deste parâmetro físico-químico também destaca a importância de se tratar este efluente e, conseqüentemente, adequá-lo à legislação vigente. O processo de tratamento utilizado para este fim deve garantir essa adequação de forma que a sua eficiência não seja afetada pelas variações de carga e composição do lixiviado.

Dessa forma, os resultados encontrados neste estudo irão contribuir na escolha da melhor tecnologia para a remoção de NAT de lixiviado de aterro sanitário garantindo a sua adequação a um posterior tratamento biológico e às normas vigentes.

## 5.2 Remoção e Recuperação de amônia

### 5.2.1 Air stripping e absorção

#### 5.2.1.1 Avaliação e otimização

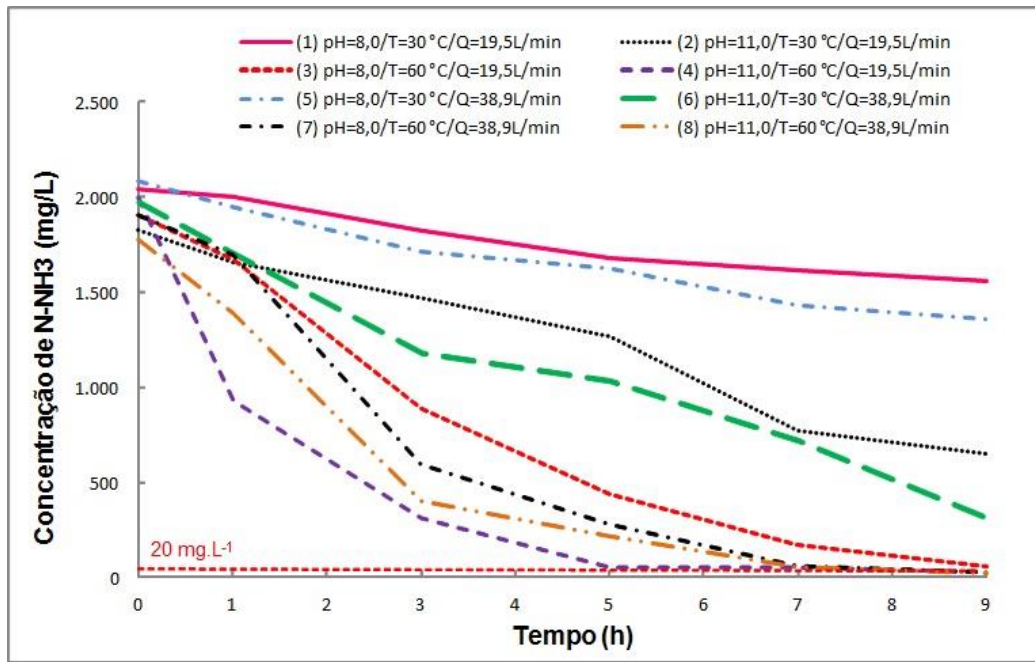
a) Etapa de avaliação:

A Tabela 5.3 mostra os valores dos parâmetros operacionais utilizados bem como os valores de remoção e concentração final de amônia obtidos em cada ensaio. A Figura 5.1 apresenta os gráficos de efeitos e interações entre os fatores condicionantes avaliados nos ensaios de 1 a 8 realizados utilizando o processo de *air stripping*. Os gráficos com as análises físico-químicas realizadas em cada ensaio podem ser encontrados no Apêndice A.

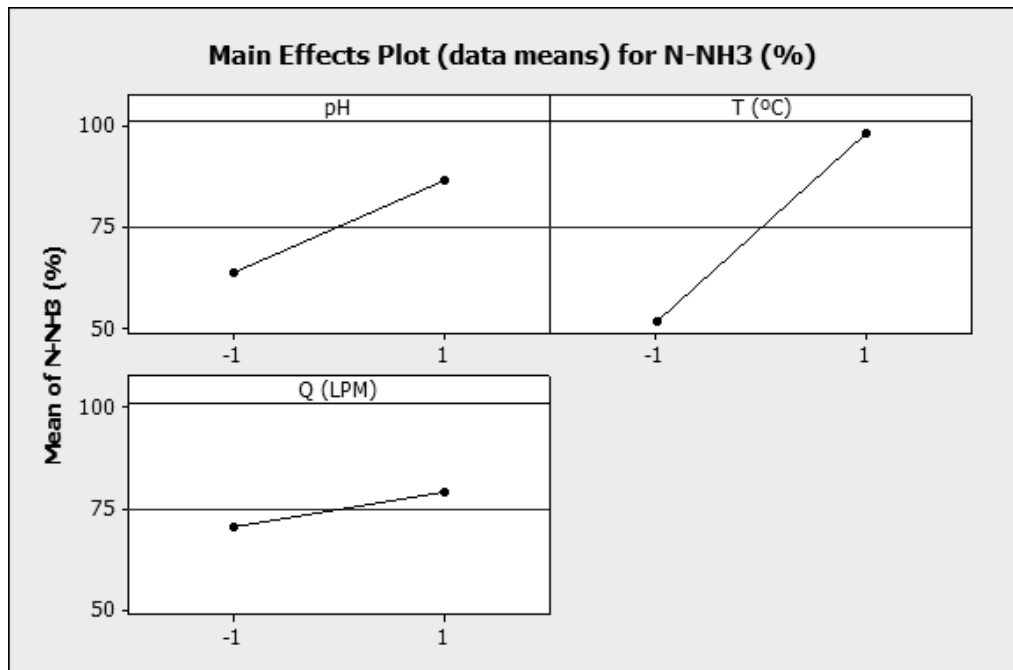
**Tabela 5.3** - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado utilizando *air stripping* para avaliação da remoção de amônia

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> .L <sup>-1</sup> <sub>lixiviado</sub> )	Remoção de NAT (%)	Conc. final NAT (mg.L <sup>-1</sup> )
1	8,0	30	19,5	1,3	23,65	1.563
2	11,0	30	19,5	1,3	63,98	658
3	8,0	60	19,5	1,3	96,97	58
4	11,0	60	19,5	1,3	98,42	32
5	8,0	30	38,9	2,6	35,01	1.357
6	11,0	30	38,9	2,6	84,23	310
7	8,0	60	38,9	2,6	98,54	28
8	11,0	60	38,9	2,6	98,67	24

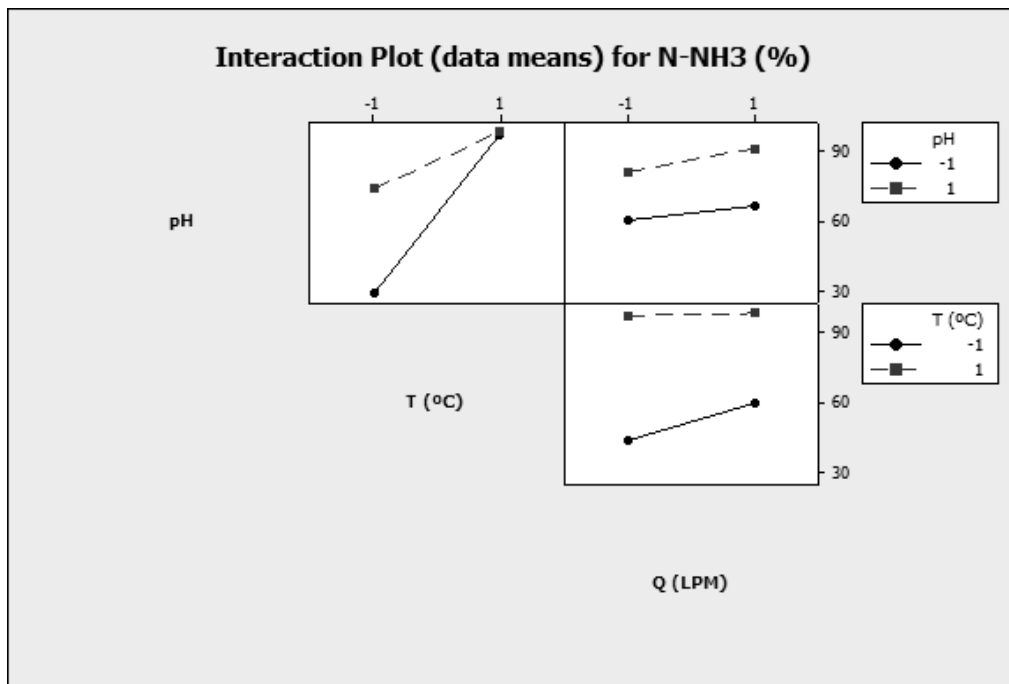
Obs.: Duração dos ensaios = 9 horas



(a)



(b)



(c)

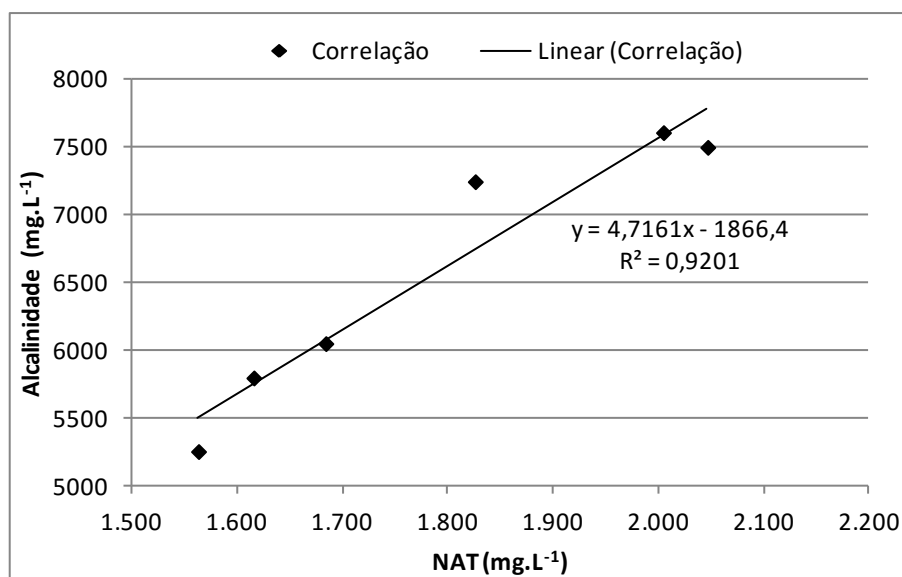
**Figura 5.1** - (a) Remoção de N-NH<sub>3</sub> obtida para os ensaios de 1 a 8 por *air stripping*; (b) Efeitos principais e (c) Interações entre os efeitos para os fatores condicionantes em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub>

Observa-se pela Figura 5.1 (a) e pela Tabela 5.3 que para resultados eficientes de remoção de amônia, superiores a 98%, como os valores encontrados nos ensaios 4, 7 e 8, é necessário atuar na correção de pH ou na elevação de temperatura do efluente. Pelos ensaios 5 (pH 8, temperatura 30°C e vazão de ar 38,9 L.min<sup>-1</sup>) e 1 (pH 8, temperatura 30°C e vazão de ar 19,5 L.min<sup>-1</sup>) observou-se que a contribuição da vazão de aeração é importante como complementação mas insuficiente para uma elevada remoção de amônia quando aplicada de forma isolada.

De acordo com os gráficos de “efeitos principais” pode-se observar que os fatores com maior potencial de influência sobre a resposta em questão foram, respectivamente, a elevação do pH e da temperatura. A elevação da temperatura de 30°C para 60°C praticamente dobrou a eficiência de remoção de amônia (~80%). Entretanto, nos gráficos de interações entre os fatores, observou-se que tanto a associação do pH com a vazão de ar quanto a temperatura com a vazão de ar, quando avaliados nos seus valores máximos, atingem eficiências de remoção de NAT superiores a 90%.

Já a interação entre pH e temperatura, quando esta última avaliada no seu valor máximo, atingiu uma eficiência de remoção de NAT próxima a 100%. A interação entre os efeitos dos fatores pH e temperatura é observada uma vez que estes fatores estão relacionados com o equilíbrio químico da amônia na forma livre/ionizada. Quando o pH se encontra acima de 11,0, quase que a totalidade da amônia se encontra na forma livre (favorável ao desprendimento para atmosfera), e abaixo de 5,0, na forma ionizada (dissolvida na massa líquida). Já a temperatura está associada ao deslocamento do equilíbrio da reação (sentido de formação de  $\text{NH}_3$  na forma livre) uma vez que proporciona a diminuição da solubilidade do gás  $\text{NH}_3$  no meio líquido. Entretanto, do ponto de vista operacional, é mais atrativo economicamente a atuação em um destes fatores operacionais quando se tem como foco a eficiência do processo de remoção de amônia.

A partir dos resultados no Apêndice A, observou-se que nos ensaios 1, 3, 5 e 7, cujo pH inicial foi igual a 8,0, o valor desse parâmetro aumentou ligeiramente no decorrer de cada ensaio. O esperado seria um decréscimo nos valores de pH e não o aumento, porém, vários autores observaram a mesma situação em experimentos com remoção de amônia do lixiviado por *air stripping* (YOKOYAMA et al, 2009; SOUTO, 2009, FERRAZ, 2010). O comportamento do pH, neste caso, pode ser explicado pela remoção do  $\text{CO}_2$ , juntamente com a amônia, pelo gás de arraste (o ar). Assim, se o  $\text{CO}_2$  é retirado do lixiviado junto com a amônia, pode haver consumo de carbonato e bicarbonato para manutenção do equilíbrio químico do sistema carbonato. O consumo de carbonato e bicarbonato pode contribuir com a queda da alcalinidade total. Logo, a remoção de amônia (e de  $\text{CO}_2$ ) seria acompanhada pelo decréscimo da alcalinidade, resultando na forte relação entre essas variáveis. Esta verificação pode ser feita a partir da observação do gráfico da Figura 5.2, que é a curva de correlação entre a alcalinidade e a concentração de NAT obtida para o ensaio 1.



**Figura 5.2** - Curva de correlação entre a alcalinidade e NAT obtida no ensaio 1 na etapa de avaliação dos parâmetros operacionais utilizando *air stripping*

Vale ressaltar que nos ensaios realizados a 60°C, a concentração de DQO foi elevada em função da evaporação acentuada ocasionada pela alta temperatura de ensaio. Dessa forma, deve-se levar em consideração o efeito que a variação deste parâmetro causaria em uma planta de escala maior. O aumento na concentração de DQO pode prejudicar a eficiência de um tratamento biológico posterior do lixiviado, tornando inviável o processo de remoção de amônia por *air stripping*. Além disso, o aumento de temperatura para tratamento de vazões elevadas de efluente aumenta os custos do projeto, pois haveria a necessidade de instalações apropriadas para tubulações e conexões de forma a minimizar a perda de calor do efluente e de um alto investimento em equipamentos.

Dessa forma, optou-se por otimizar os parâmetros pH e temperatura de acordo com a vazão de aeração e verificar a influência de cada parâmetro no processo de remoção de amônia.

b) Etapa de otimização:

*FASE I - Otimização dos fatores pH e vazão de aeração considerando constante o fator temperatura ambiente (30°C)*

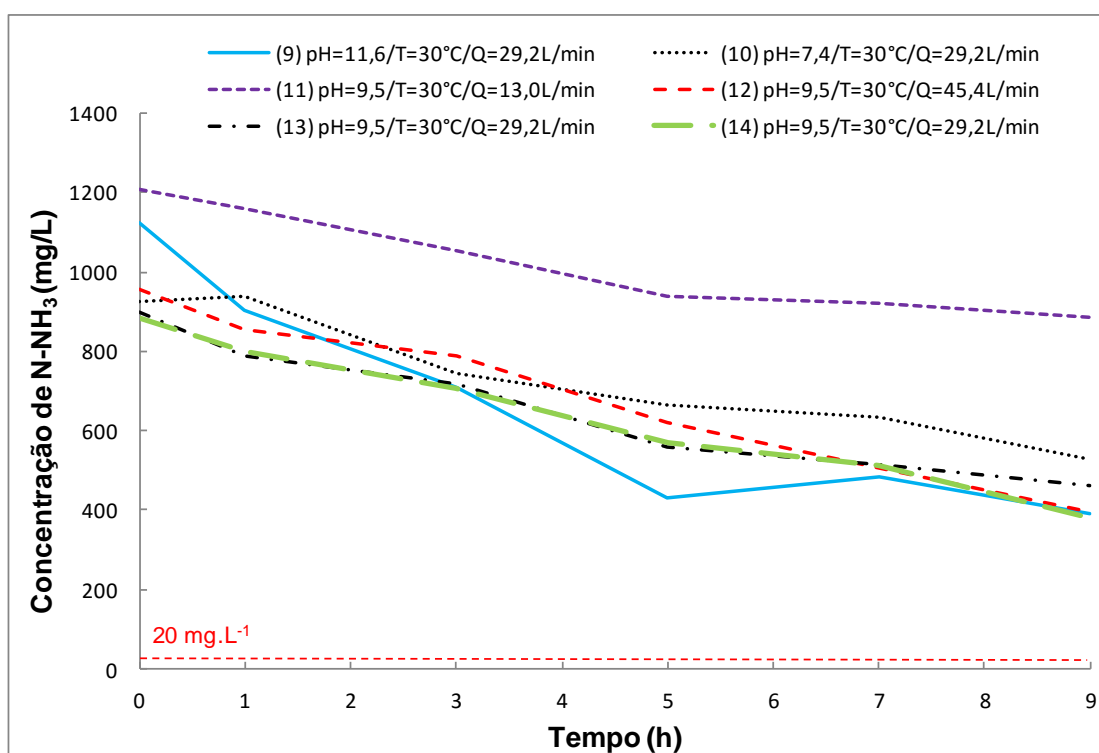
Os resultados obtidos das análises físico-químicas (NAT, pH, DQO total e alcalinidade) em cada ensaio realizado nesta etapa de otimização podem ser visualizados no Apêndice B. A Tabela 5.4 apresenta um resumo dos fatores e seus respectivos valores de cada um dos 6

ensaios realizados nesta etapa. A Figura 5.3 apresenta o decaimento da concentração de NAT observado nos ensaios de 9 a 14 realizados utilizando o processo de *air stripping*.

**Tabela 5.4** - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado utilizando *air stripping* para otimização (Fase I) da remoção e recuperação de amônia

Ensaio	pH	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> .L <sup>-1</sup> lixiviado)	Remoção de NAT (%)	Conc. final NAT (mg.L <sup>-1</sup> )
9	11,6	29,2	1,95	65,1	392
10	7,4	29,2	1,95	42,9	529
11	9,5	13,0	0,87	26,9	885
12	9,5	45,4	3,03	58,5	397
13	9,5	29,2	1,95	48,8	461
14	9,5	29,2	1,95	56,8	381

Obs.: Duração dos ensaios = 9 horas, temperatura constante = 30°C



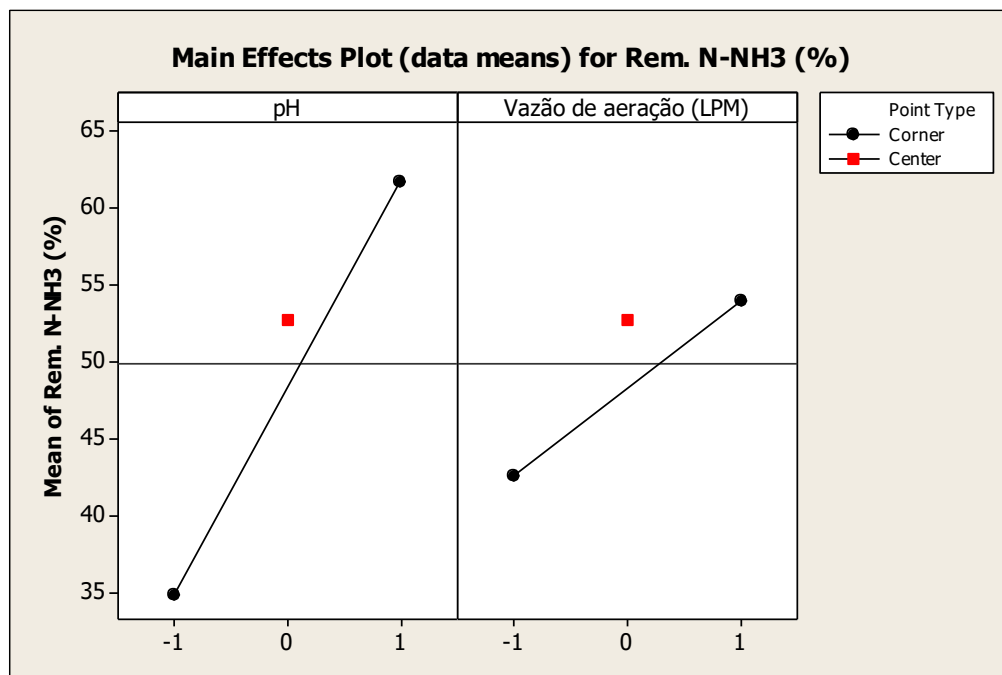
**Figura 5.3** - Remoção de N-NH<sub>3</sub> obtida para os ensaios de 1 a 8 na remoção de amônia por *air stripping*

Os resultados apresentados na Tabela 5.4 e Figura 5.3 mostram que em nenhum dos ensaios realizados obteve-se uma remoção de NAT superior a 70%, atingindo-se uma remoção máxima de 65,1% no ensaio 9, único ensaio com ajuste de pH igual a 11,5, evidenciando a influência deste parâmetro na eficiência de remoção de amônia no processo de *air stripping*.

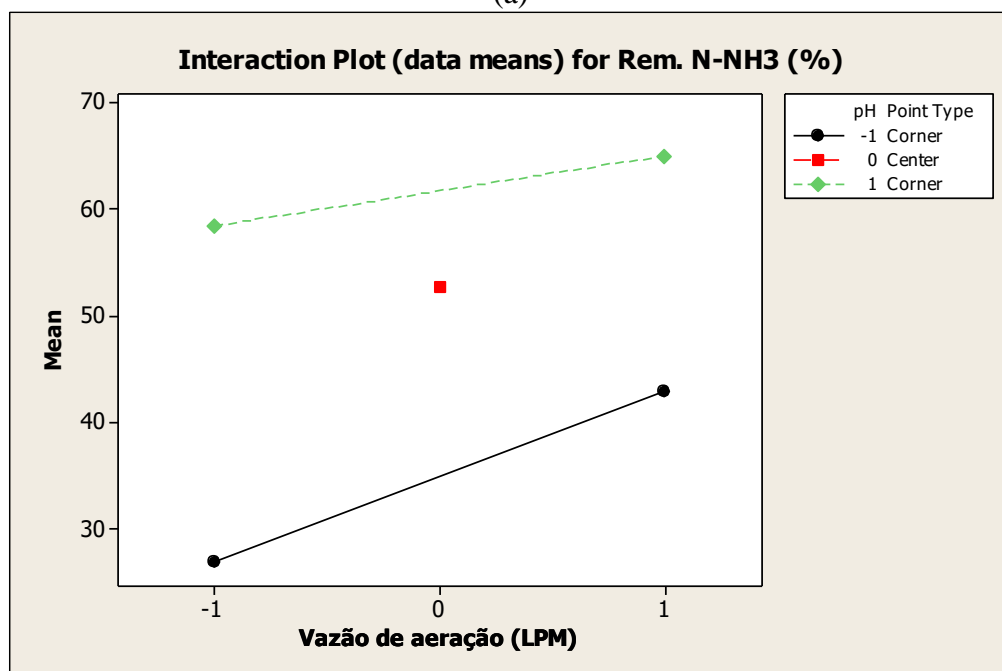
Estes resultados são similares aos resultados de Collivignarelli *et al.* (1998), onde em alguns de seus experimentos, em temperatura ambiente, quando se aumentou o pH de 8,5 para 10,5 a

eficiência do processo aumentou de 14% para 46%. Neste estudo, ao se elevar o pH de 7,4 para 11,6, à mesma temperatura e mesma vazão de ar, a remoção de NAT aumentou de 42,9% para 65,1%.

Os gráficos de efeitos principais e interações entre os fatores pH e vazão de aeração podem ser visualizados na Figura 5.4.



(a)



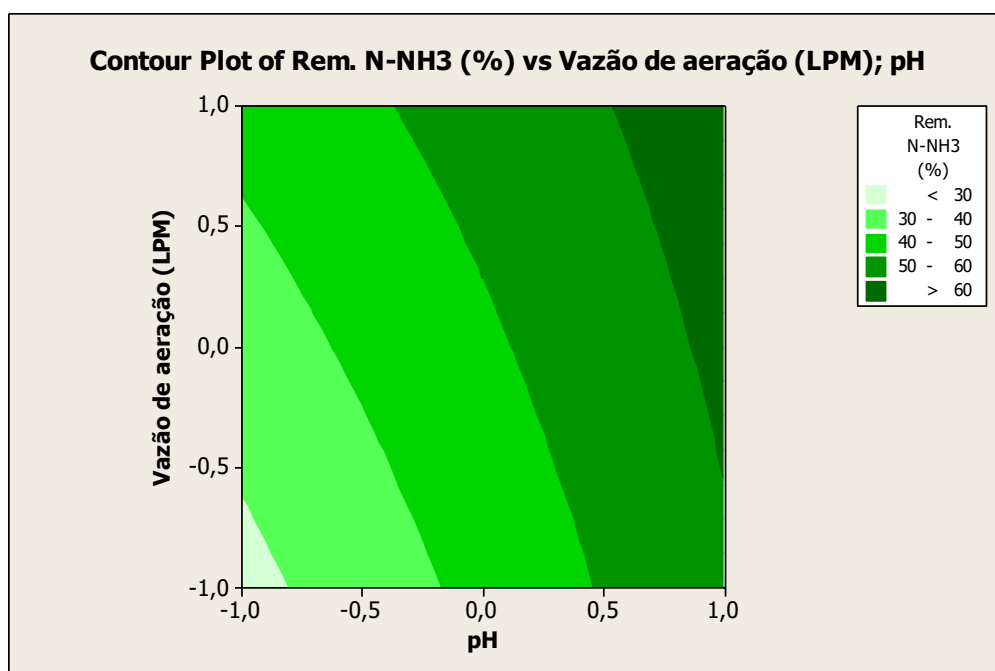
(b)

**Figura 5.4** - (a) Efeitos principais e (b) interações entre os fatores pH e vazão de aeração em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub>

A partir dos resultados visualizados nos gráficos de feitos principais, observou-se que o fator pH influenciou de forma mais expressiva a remoção de amônia do que o fator vazão de aeração, pois a variação do valor do pH do lixiviado de 7,4 para 11,6 resultou em um aumento de aproximadamente 28% na eficiência de remoção de NAT. Já a variação no valor da vazão de aeração provocou um aumento de apenas 12,5% na eficiência de remoção de NAT. Quando ambos os fatores atuam juntos na remoção de amônia, verificou-se que o efeito da variação no valor do pH é ligeiramente influenciado pela variação da vazão de aeração, favorecendo uma eficiência de remoção em torno de 60% a 65%.

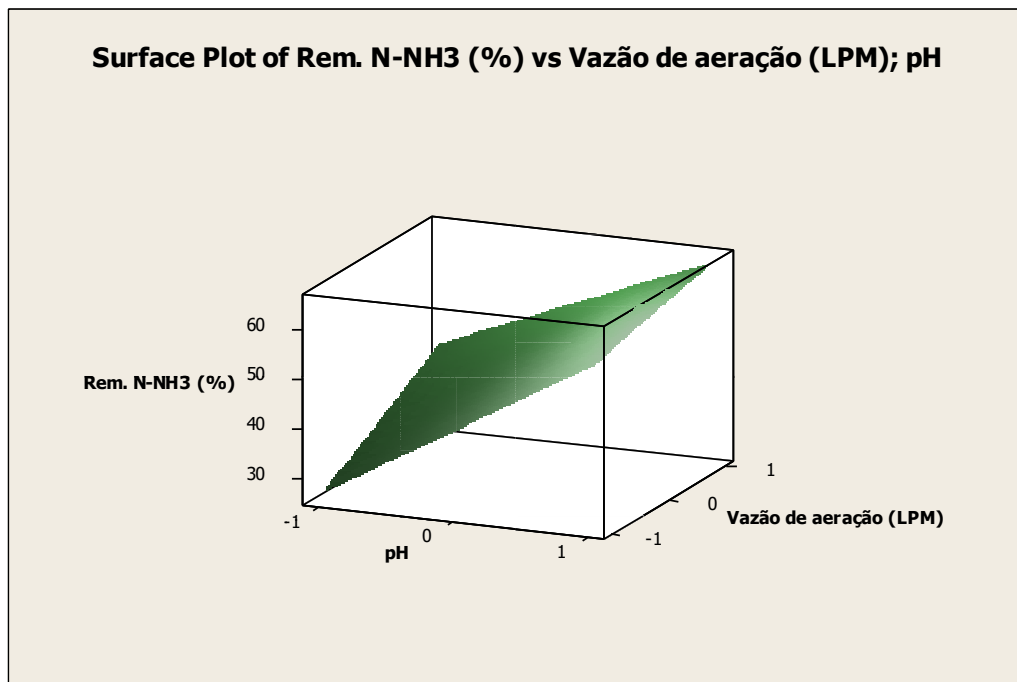
Os gráficos de contorno e de superfície gerados com os resultados obtidos na Fase I de otimização podem ser visualizados na Figura 5.5. Observou-se que para uma eficiência de remoção de NAT acima de 60%, os valores ótimos de pH e vazão de aeração devem ser os máximos avaliados (11,0 e 45,4 L.min<sup>-1</sup>, respectivamente).

Dessa forma, em relação à vazão de aeração, os resultados mostraram que uma maior turbulência no meio condiciona melhor o processo de arraste da amônia livre. Na vazão de ar testada de 38,9 L.min<sup>-1</sup>, na etapa de avaliação, os melhores resultados de remoção de N-NH<sub>3</sub> foram obtidos. Nota-se que para esta vazão de ar, a remoção de amônia é máxima quando o pH do meio é próximo à 11,5. Nesse contexto, a faixa de pH sugerido para operação do processo de *air-stripping*, considerando a vazão de ar adotada, é entre 11 e 11,5.



(a)





(b)

**Figura 5.5** - (a) Gráfico de contorno e (b) gráfico de superfície gerados em função dos efeitos dos fatores pH e vazão de aeração tendo como variável resposta a eficiência de remoção de amônia no processo de *air stripping*

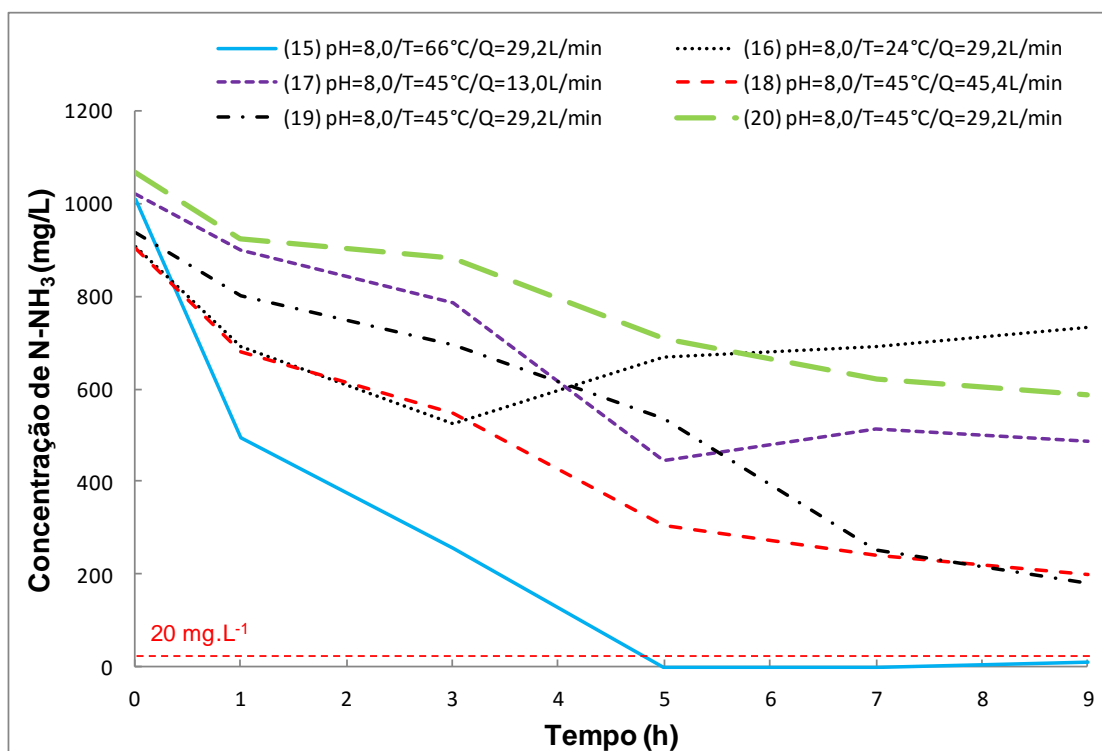
*FASE II - Otimização dos fatores temperatura e vazão de aeração considerando constante o fator pH do lixiviado bruto (8,0)*

Os resultados obtidos das análises físico-químicas (NAT, pH, DQO e alcalinidade) em cada ensaio realizado nesta etapa de otimização podem ser visualizados no Apêndice C. A Tabela 5.5 apresenta um resumo dos fatores e seus respectivos valores de cada um dos 6 ensaios realizados nesta etapa. A Figura 5.6 apresenta o decaimento da concentração de NAT observado nos ensaios de 15 a 20 realizados utilizando o processo de *air stripping*.

**Tabela 5.5** - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado utilizando *air stripping* para otimização (*Fase II*) da remoção e recuperação de amônia

Ensaio	Temperatura (°C)	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> .L <sup>-1</sup> <sub>lixiviado</sub> )	Remoção de NAT (%)	Conc. final NAT (mg.L <sup>-1</sup> )
15	66	29,2	1,95	98,9	11
16	24	29,2	1,95	18,9	734
17	45	13,0	0,87	52,5	486
18	45	45,4	3,03	77,8	200
19	45	29,2	1,95	80,7	181
20	45	29,2	1,95	44,8	587

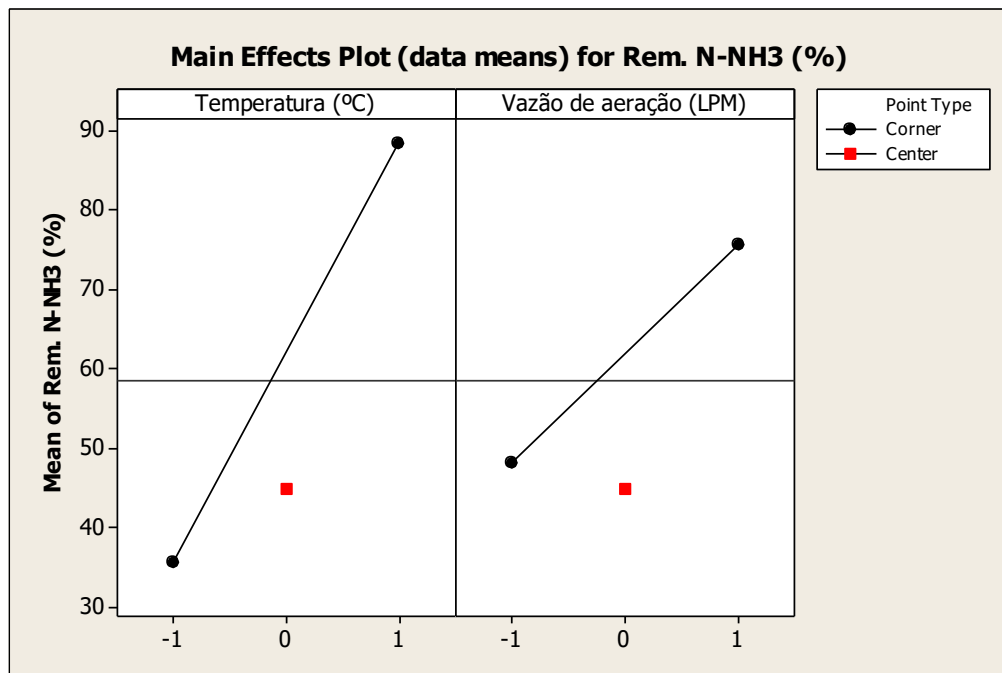
Obs.: Duração dos ensaios = 9 horas, pH constante = 8,0



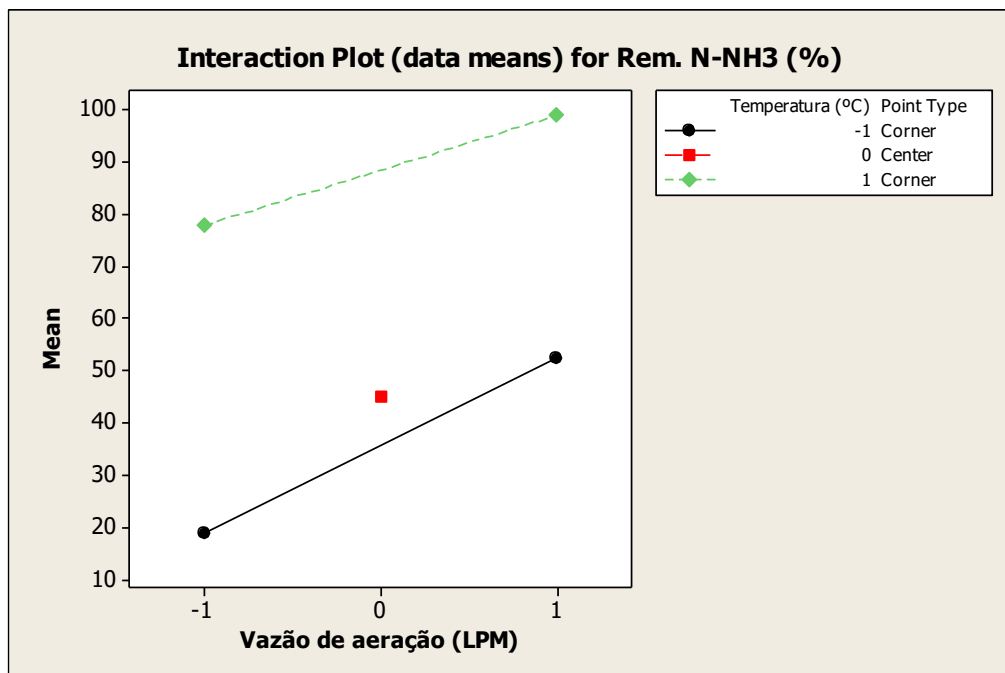
**Figura 5.6** - Remoção de N-NH<sub>3</sub> obtida para os ensaios de 15 a 20 na remoção de amônia por *air stripping*

Nesta fase, os mesmos efeitos foram observados para a vazão de aeração. Nota-se que para a vazão de ar de 29,2 L.min<sup>-1</sup> tem-se os maiores valores de remoção de amônia quando associada a temperaturas mais elevadas, 66°C e 45 °C (ensaios 15 e 19, respectivamente). Resultados semelhantes puderam ser observados no trabalho de Moura (2008), que realizou testes com variação nos valores de pH e temperatura de 2,5 L de lixiviado de aterro sanitário, sem a presença de aeração. A autora observou que a um pH de 8,3 (pH do lixiviado a temperatura ambiente) e temperatura de 60°C atingiu-se uma eficiência de remoção de 95,9% de NAT em 7 horas de ensaio. Dessa forma, verifica-se a importância da utilização do arraste com o ar no processo de liberação de amônia, já que nesse estudo o tempo de duração do ensaio 15 foi reduzido a 5 horas, momento em que se obteve 98,9% de remoção de NAT, 2 horas a menos do que o observado por Moura (2008).

Os gráficos de efeitos principais e interações entre os fatores temperatura e vazão de aeração podem ser visualizados na Figura 5.7.



(a)



(b)

**Figura 5.7** - (a) Efeitos principais e (b) interações entre os fatores temperatura e vazão de aeração em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub>

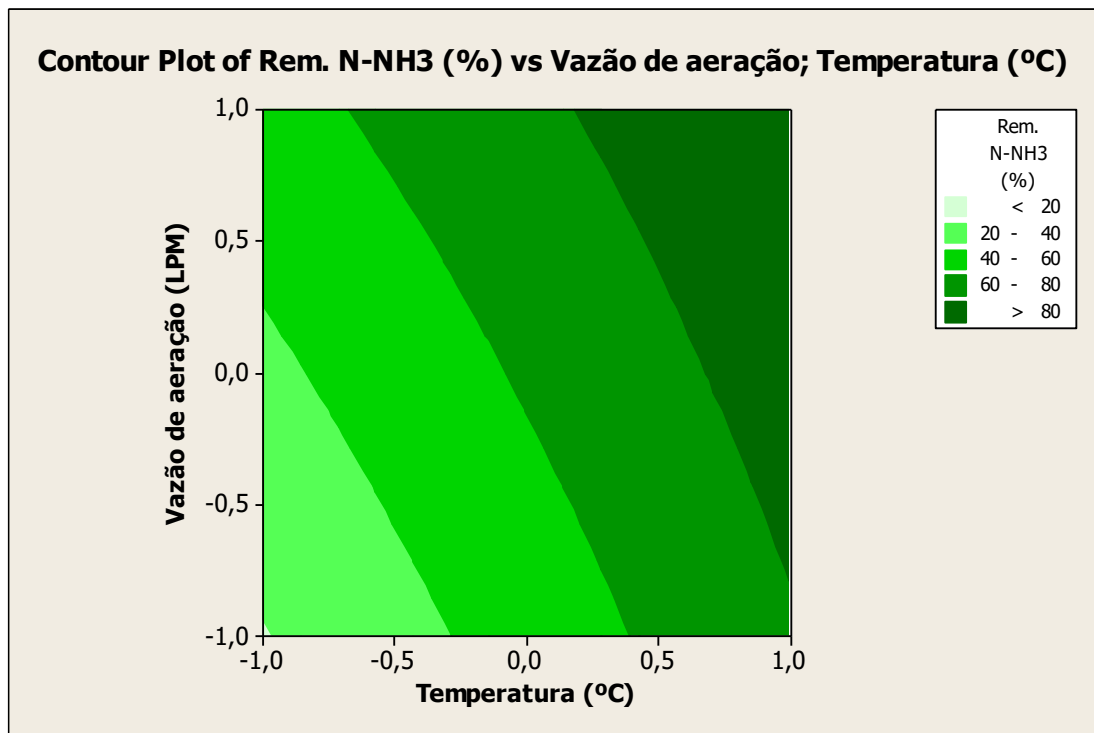
A partir dos resultados visualizados nos gráficos de efeitos principais, observou-se que o fator temperatura influenciou de forma mais expressiva a remoção de amônia do que o fator vazão de aeração, pois a variação do valor de temperatura do lixiviado de 24°C para 66°C resultou em um aumento de aproximadamente 55% na eficiência de remoção de NAT. Já a variação no

valor da vazão de aeração provocou um aumento de apenas 25% na eficiência de remoção de NAT. Quando ambos os fatores atuam juntos na remoção de amônia, verificou-se que o efeito da variação no valor da temperatura é bastante influenciado pela variação da vazão de aeração, favorecendo uma eficiência de remoção de até 100%, ao se utilizar valores máximos de temperatura e vazão de ar.

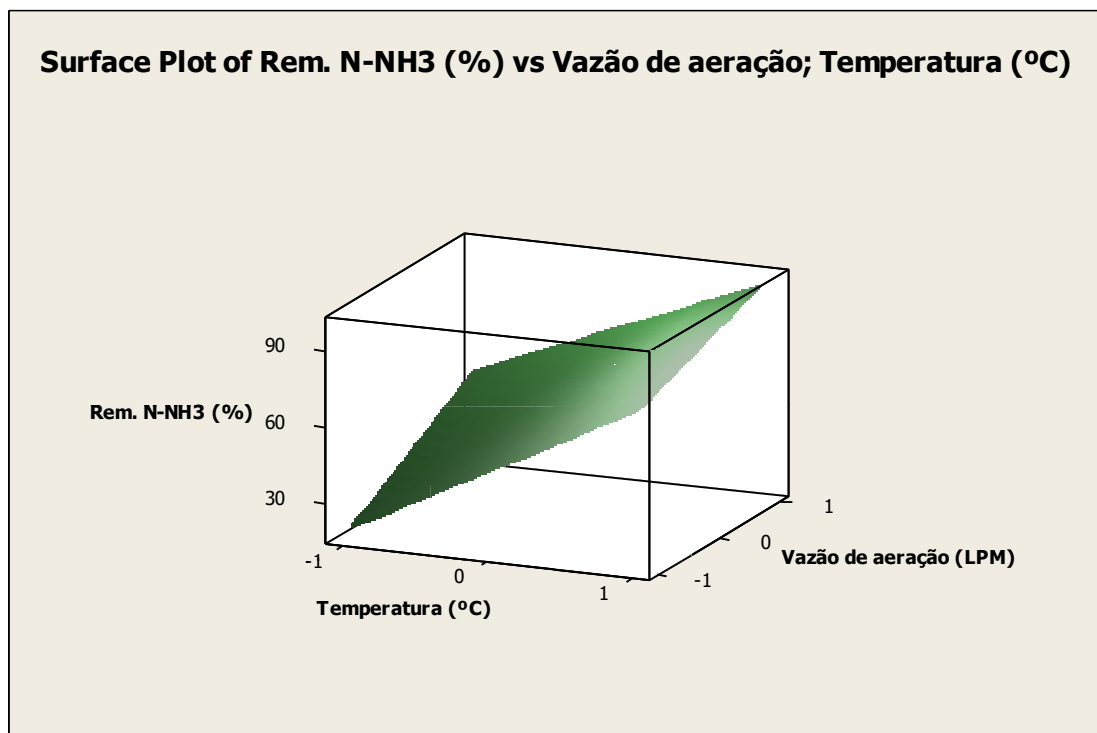
Os gráficos de contorno e de superfície gerados com os resultados obtidos na Fase II de otimização podem ser visualizados na Figura 5.8. Observou-se que para uma eficiência de remoção de NAT acima de 80%, os valores ótimos de temperatura e vazão de aeração devem ser próximos aos valores máximos avaliados (66°C e 45,4 L.min<sup>-1</sup>).

Dessa forma, em relação à temperatura, os resultados mostraram que quanto maior o valor da temperatura do lixiviado menor a solubilidade do gás amônia em solução, favorecendo o seu arraste no processo de *air stripping*. Entretanto, também foi observada a concentração de poluentes em função da evaporação nos ensaios em altas temperaturas, o que pode interferir no desempenho de uma possível etapa biológica de tratamento para o lixiviado. Nesse contexto, a faixa de temperatura sugerida para operação do processo de *air stripping*, considerando a vazão de ar de 38,9 L.min<sup>-1</sup>, é em torno de 60°C. Ressalta-se que o fator temperatura é alternativo ao fator pH. Deve-se observar que para a manutenção da temperatura de grandes volumes de lixiviado em 60°C, é necessário um projeto hidráulico eficiente e custos em equipamentos e tubulações de alta resistência e trocadores de calor eficientes, além dos custos com energia, o que elevaria o custo do tratamento tornando-o inviável.

Dessa forma, na etapa de recuperação de amônia a partir da associação do processo de *air stripping* com absorção, optou-se por verificar a eficiência de recuperação de amônia utilizando os valores de pH e vazão de ar otimizados.



(a)



(b)

**Figura 5.8** - (a) Gráfico de contorno e (b) gráfico de superfície gerados em função dos efeitos dos fatores temperatura e vazão de aeração tendo como variável resposta a eficiência de remoção de amônia no processo de *air stripping*

### 5.2.1.2 Avaliação de recuperação de amônia por absorção em lavadores de gases

Nesta etapa de avaliação da recuperação de amônia por absorção, foi utilizado o processo combinado de *air stripping* (para promover a remoção), utilizando os valores estudados na etapa de avaliação dos parâmetros, e absorção com lavadores de gases (para promover a recuperação).

No total, foram dois ensaios realizados, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.6. Ambos os ensaios foram realizados com duração de 6 horas, à temperatura ambiente (25°C) e a concentração da solução ácida utilizada foi de 0,1 M.

**Tabela 5.6** - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado utilizando *air stripping* associado a absorção na etapa de avaliação de recuperação de amônia

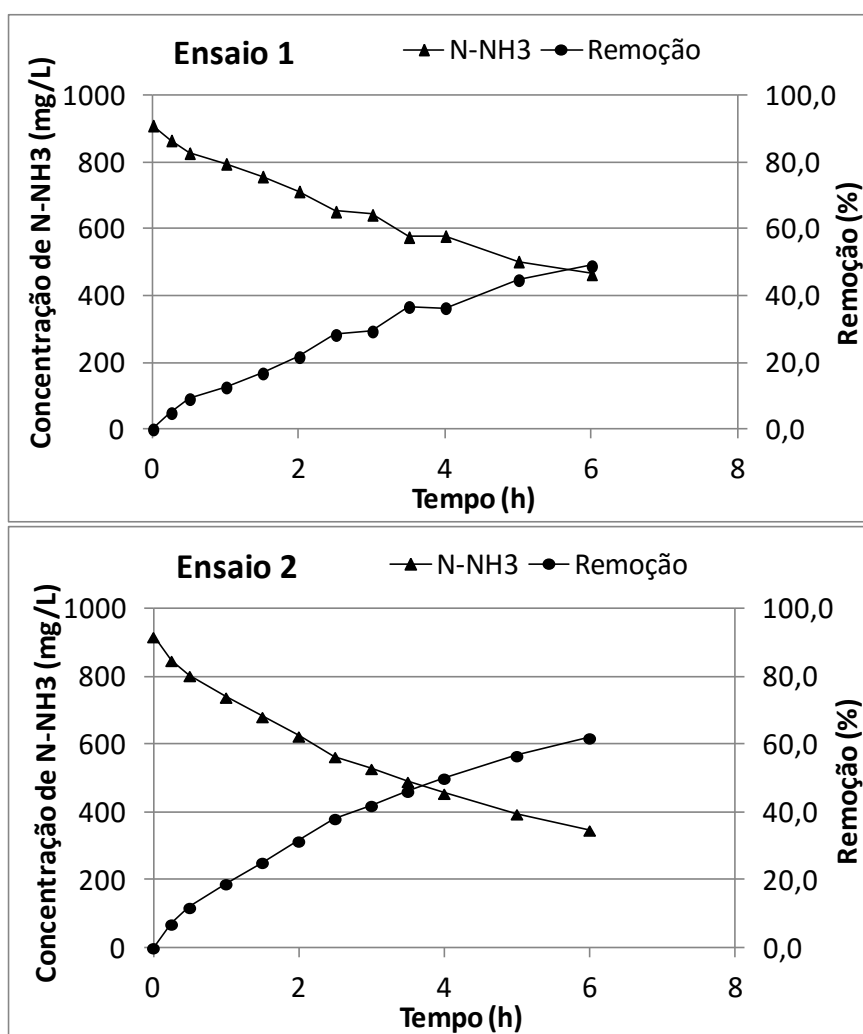
Ensaio	pH	Volume (L)			Remoção de NAT (%)	Recuperação de NAT (%)		Conc. final NAT (% m/m)	
		Lixiviado	Lavador 1	Lavador 2		Lavador 1	Lavador 2	Lavador 1	Lavador 2
1	10	9	6	6	50,7	44,3	0,57	25,9	0,4
2	12	9	6	6	62,9	52,7	0,05	29,9	0,03

OBS.: Vazão de ar = 4,32 L.min<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup><sub>lixiviado</sub> (tanque de lixiviado) e 6,48 L.min<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup><sub>absorvente</sub> (lavadores)

A partir dos resultados obtidos na Tabela 5.6 verificou-se que o ensaio 2, cujo valor de pH do lixiviado bruto foi de 12, apresentou maior eficiência de remoção e recuperação de amônia, 62,9% e 52,7%, respectivamente, se comparado ao ensaio 1.

No trabalho realizado por Albuquerque *et al.* (2012) foi obtida uma eficiência de recuperação de amônia de 80% a partir de lixiviado de aterro sanitário utilizando *air stripping* e absorção por lavadores de gases. Este valor foi obtido após 85 horas de ensaio, com uma solução de 0,4 M de ácido sulfúrico, além de um volume de 50 L de lixiviado. Dessa forma, os valores de eficiência de recuperação obtidos neste estudo são bastante expressivos, já que o período de duração de cada ensaio foi de apenas de 6 horas e a concentração da solução ácida utilizada foi de 0,1 M.

Na Figura 5.9 estão ilustradas as curvas de concentração e remoção de NAT em função do tempo. Observou-se que em ambas a remoção de amônia gira em torno de 60% e as concentrações finais de NAT presentes no lixiviado são superiores a 20,0 mg/L, não atendendo, assim, o enquadramento deste efluente de acordo com o exigido pela legislação. Entretanto, o valor de remoção (60%) foi suficiente para promover uma ótima recuperação de amônia nos lavadores de gases, permitindo a produção de uma solução de sulfato de amônio em concentrações superiores às encontradas em soluções comerciais, que possuem 21% de nitrogênio na forma amoniacal (N-NH<sub>3</sub>). Os percentuais massa/massa encontrados para os ensaios 1 e 2 foram, respectivamente, 25,9% e 29,9%.



**Figura 5.9** - Curvas de concentração e remoção de NAT em função do tempo dos ensaios 1 e 2 realizados utilizando *air stripping* e absorção por lavadores de gases

## 5.2.2 Membranas contactoras

### 5.2.2.1 Avaliação e otimização

a) Etapa de avaliação:

Nesta etapa do estudo, propôs-se a avaliação dos parâmetros operacionais pH da solução amoniacal, concentração da solução absorvente (solução ácida) e vazões das fases líquidas, principalmente em relação à variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal. Ao mesmo tempo, pode-se analisar a eficiência de recuperação de amônia após cada teste efetuado, verificando-se também o efeito destes parâmetros sobre a recuperação de amônia na forma de sulfato de amônio.

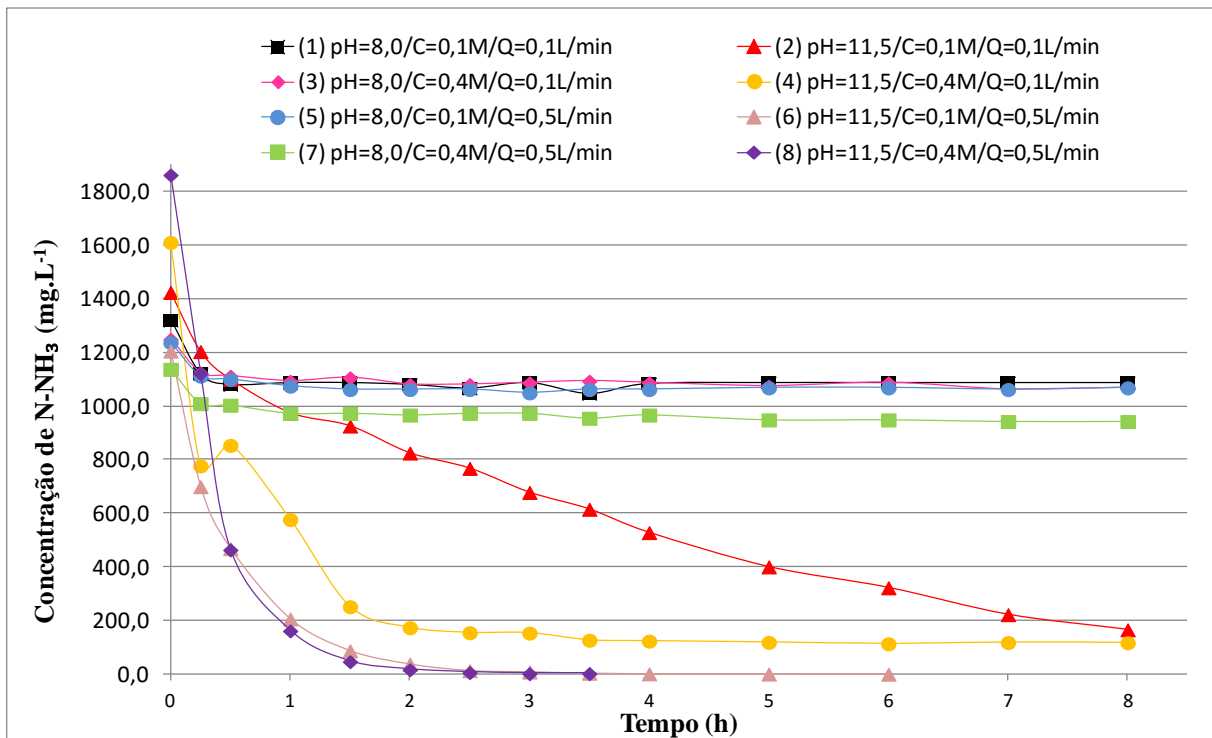
No total foram realizados 8 ensaios com duração de 8 horas cada ou até que fosse observada a remoção total de NAT. Os gráficos de concentração de NAT e pH, além dos gráficos de remoção de NAT, todos em função do tempo, obtidos para cada ensaio, são apresentados no Apêndice D. Na Tabela 5.7 apresentam-se todos os valores e parâmetros utilizados para cada ensaio e na Figura 5.10 estão representadas as curvas de decaimento de NAT em função do tempo de duração do ensaio. A partir dos resultados obtidos observou-se que a remoção de NAT foi mais elevada nos ensaios 2, 4, 6 e 8, cujo valor de pH ajustado para a solução amoniacal foi de 11,5. Se compararmos os valores de remoção de amônia destes 4 ensaios em relação à vazão das fases líquidas, percebeu-se que para os ensaios 6 e 8, cujas vazões foram de 0,5 L.min<sup>-1</sup>, a remoção de NAT chegou a 100%, enquanto que para os ensaios 2 e 4, cujas vazões eram de 0,1 L.min<sup>-1</sup>, a remoção de NAT foi de 88,4% e 92,7%, respectivamente.

**Tabela 5.7** - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado em módulo de membranas contactoras para avaliação da remoção e recuperação de amônia

Ensaio	Duração (h)	pH	Conc. sol. ácida (mol.L <sup>-1</sup> )	Vazão (L.min <sup>-1</sup> )	Remoção de NAT (%)	Recup. de NAT (%)
1	8	8,0	0,1	0,1	17,7	8,3
2	8	11,5	0,1	0,1	88,4	75,3
3	8	8,0	0,4	0,1	14,5	4,5
4	8	11,5	0,4	0,1	92,7	92,3
5	8	8	0,1	0,5	13,6	10,4
6	6	11,5	0,1	0,5	100	92,2
7	8	8	0,4	0,5	17,1	4,2
8	3,5	11,5	0,4	0,5	100	80,8

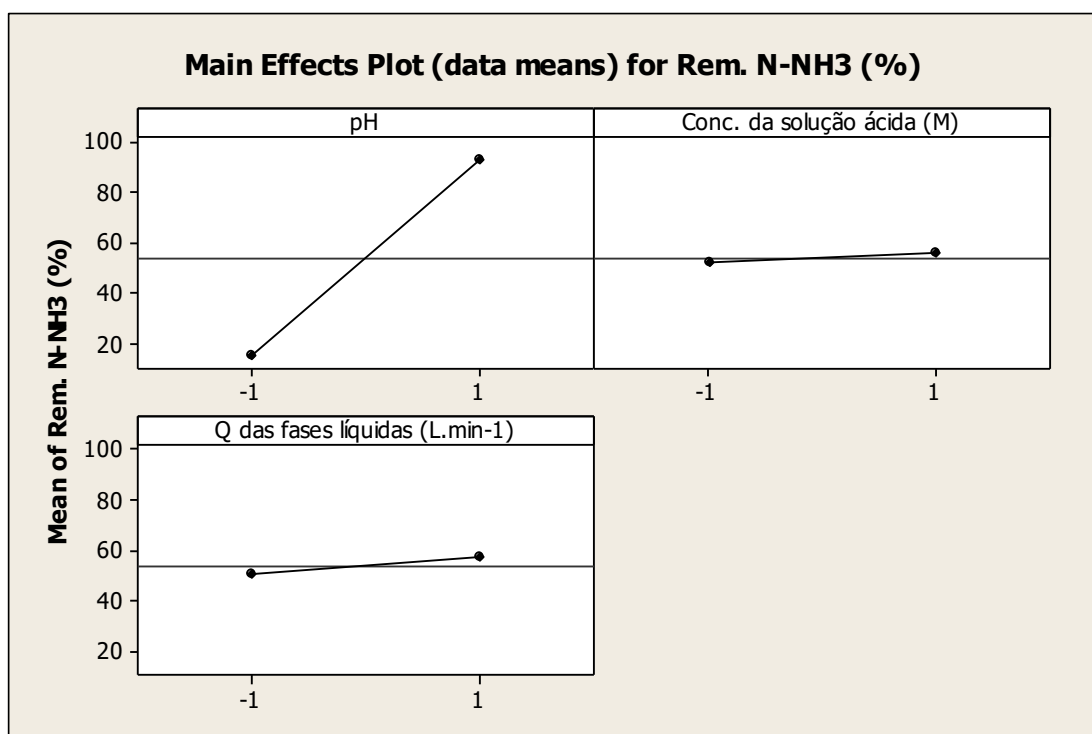
Obs.:  $V_{\text{sol. abs.}}/V_{\text{sol. ácida}} = 1$



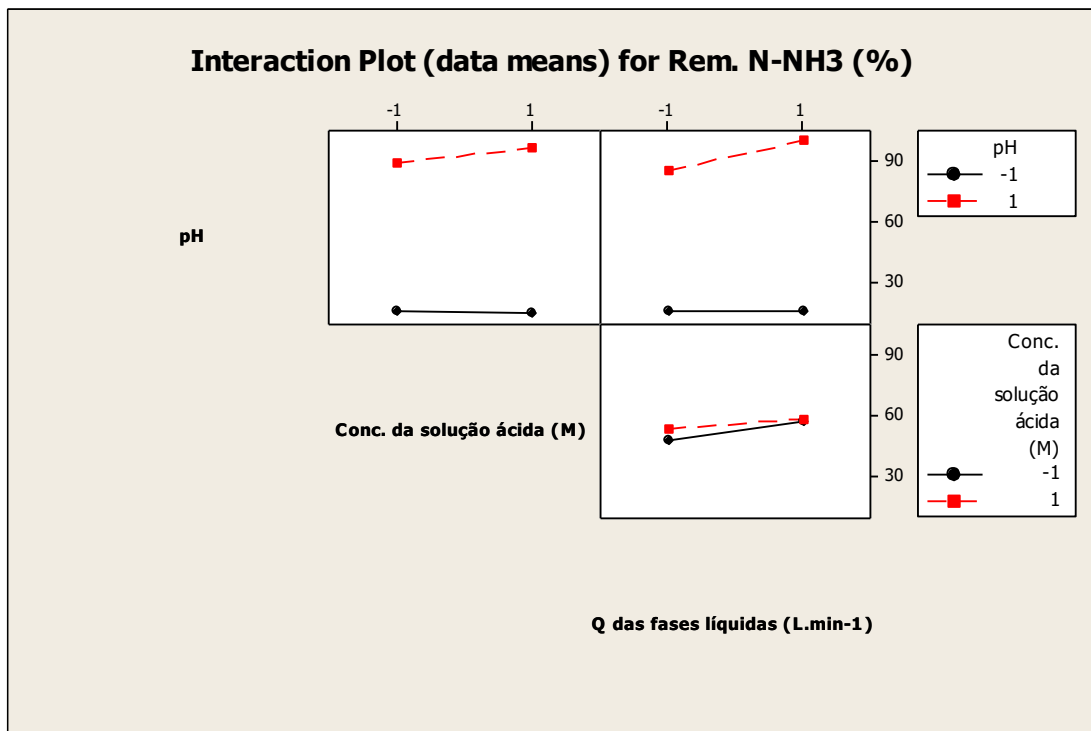


**Figura 5.10** - Curvas de concentração de NAT em função do tempo de duração para os 8 ensaios realizados na etapa de avaliação dos parâmetros de operação na recuperação e remoção de amônia utilizando membranas contactoras

Os gráficos de efeitos principais e interações entre os fatores pH, concentração da solução ácida e vazão das fases líquidas podem ser visualizados na Figura 11.



(a)



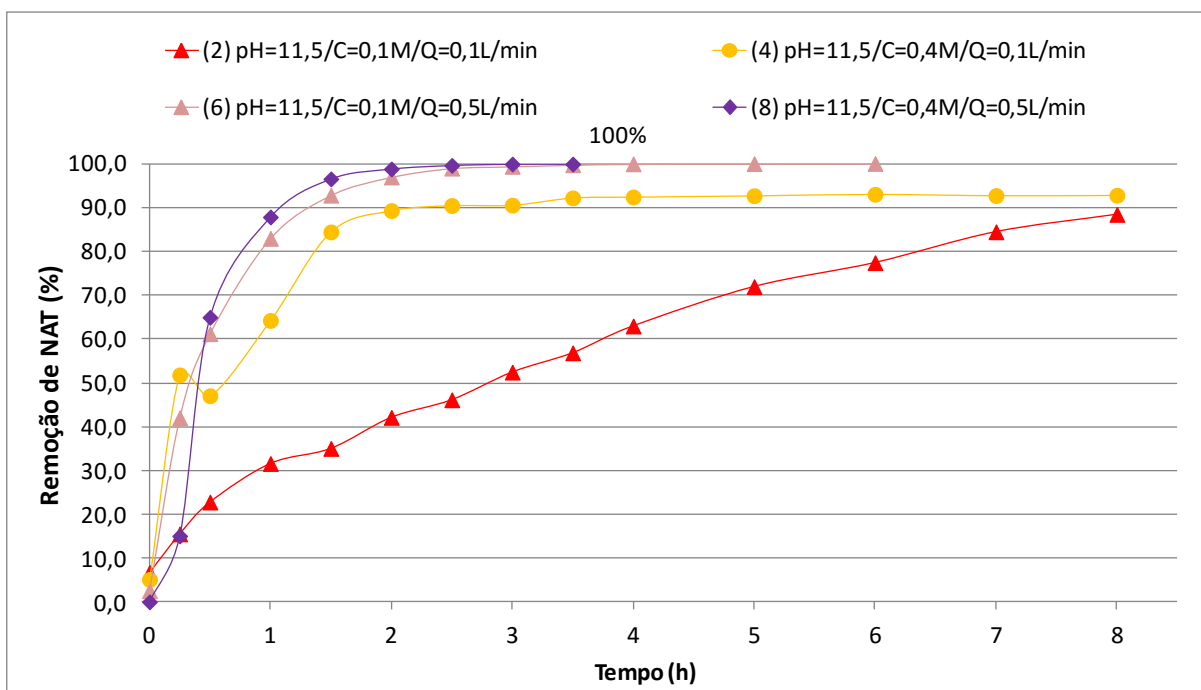
(b)

**Figura 5.11** - (a) Efeitos principais e (b) interações entre os fatores pH, concentração da solução ácida e vazão das fases líquidas em relação à resposta eficiência de remoção de  $\text{N-NH}_3$

De acordo com os resultados obtidos nos gráficos de efeitos e interações, observou-se que o efeito da variação do pH sobre a remoção de amônia foi bem superior em relação ao efeito provocado pela mudança nas vazões das fases líquidas, já que esta última apresentou apenas uma variação de 10%, enquanto que o efeito da mudança de pH apresentou uma variação de 70%.

Entretanto, pode-se perceber que ao se avaliar a remoção de NAT dos ensaios 2, 4, 6 e 8 ao longo do tempo, apenas os ensaios 6 e 8, cujas vazões das fases líquidas foram de  $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ , conseguiram remover eficientemente a concentração de NAT da solução de alimentação abaixo do valor permitido pela legislação ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em aproximadamente 2 horas de ensaio. Dessa forma, pode-se afirmar que o efeito da vazão de  $0,5 \text{ L.min}^{-1}$  foi superior em relação à vazão de  $0,1 \text{ L.min}^{-1}$ , já que tem-se como objetivo avaliar a melhor tecnologia para tratamento do lixiviado e adequação deste efluente às normas legais.

Ainda em relação à remoção de NAT, as concentrações das soluções ácidas de 0,1M e 0,4 M não apresentaram nenhuma diferença se comparados os resultados obtidos nos ensaios 6 e 8, pois ambos apresentaram remoção de amônia de 100%, conforme pode ser observado na Figura 5.12. Hasanöglu *et al.* (2010) verificaram o efeito das vazões das fases líquidas e da concentração da solução de ácido sulfúrico sobre a remoção de amônia em membranas contactoras de fibra oca. Os autores constataram que com o aumento da velocidade dos fluidos a porcentagem de extração de amônia também aumenta. Já o efeito da concentração de ácido na extração de amônia não influencia de forma expressiva durante todo o período de operação. Durante os primeiros 15 min de operação, a remoção de amônia tende a aumentar ligeiramente com o aumento da concentração de ácido (concentrações testadas: 0,1 M, 0,2 M e 0,3 M). No entanto, após 15 min, as curvas de concentração de amônia tendem a se aproximar até o final do período experimental, indicando que a concentração de ácido não afeta consideravelmente o processo total de remoção de amônia, uma vez que o ácido está em excesso em todas as concentrações testadas se comparado ao teor de amônia na alimentação.



**Figura 5.12** - Curvas de remoção de NAT em função do tempo de duração para os ensaios 2, 4, 6 e 8 realizados na etapa de avaliação dos parâmetros de operação na recuperação e remoção de amônia utilizando membranas contactoras

Dessa forma, o efeito de diferentes concentrações de solução ácida confirmado nos testes realizados neste estudo confirmam a avaliação feita por Hasanöglu *et al.* (2010), pois ambos apresentaram curvas de decaimento de concentração de NAT muito próximas, ou seja, a taxa de remoção de amônia foi muito similar entre os dois ensaios.

De acordo com todos os resultados obtidos nesta etapa de avaliação, optou-se por realizar uma otimização dos parâmetros pH e concentração da solução ácida, mantendo-se as vazões das fases líquidas contantes e iguais a 0,5 L.min<sup>-1</sup>, utilizando o lixiviado microfiltrado como fase líquida rica em amônia. Assim, a obtenção dos resultados da etapa de otimização será realizada com base no efluente ao qual se quer obter o melhor tratamento.

b) Etapa de otimização:

Nesta etapa do estudo, propôs-se a avaliação dos parâmetros operacionais pH do lixiviado MF e a concentração da solução absorvente, mantendo-se a vazão das fases líquidas igual a 0,5 L.min<sup>-1</sup>.

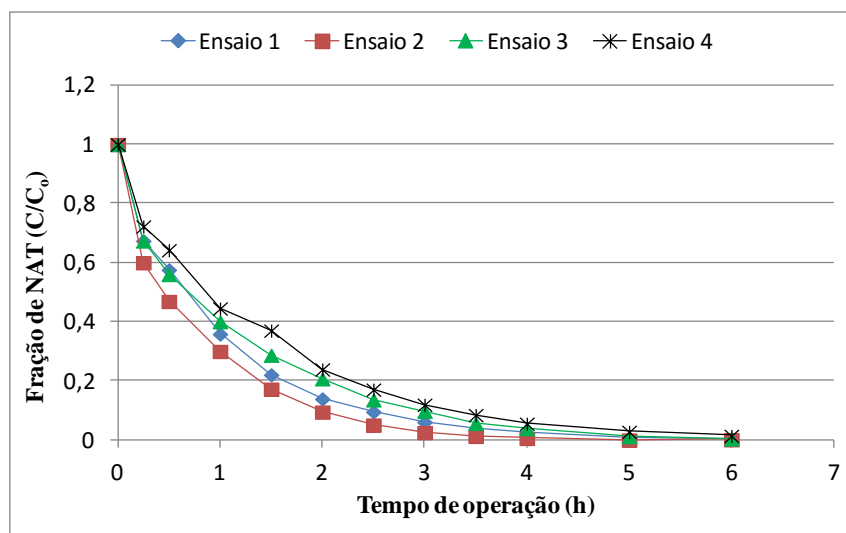
No total foram realizados 4 ensaios com duração de 6 horas cada um. Os valores das análises físico-químicas realizadas para cada ensaio, NAT, pH, cor aparente, condutividade, DQO, alcalinidade, COT, NT, remoção e fluxo de NAT, podem ser visualizados no Apêndice E. Na Tabela 5.8 apresentam-se todos os fatores e seus respectivos valores utilizados para cada ensaio e na Figura 5.13 estão representadas as frações de NAT ( $C_{NAT}/C_o$ ) em função do tempo de duração do ensaio.

**Tabela 5.8** - Parâmetros e seus respectivos valores para cada ensaio realizado em módulo de membranas contactoras para otimização da remoção e recuperação de amônia

Ensaio	pH	Conc. sol. ácida (mol.L <sup>-1</sup> )	Remoção de NAT (%)	Recuperação de NAT (%)
1	10	0,4	99,9	87,0
2	10	0,1	99,9	79,1
3	12	0,4	99,6	83,7
4	12	0,1	98,6	88,6

Obs.: Duração dos ensaios = 6 horas,  $V_{sol.abs.}/V_{sol.ácida} = 1,5$  e Vazão (L.min<sup>-1</sup>) = 0,5

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que em todos os ensaios obteve-se uma remoção de NAT superior a 98%, variando de 98,6 a 99,9%. Os mesmos resultados puderam ser obtidos no trabalho realizado por Zhao *et al.* (2011) que monitoraram uma planta piloto durante 40 dias para tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando membrana a gás suportada (membrana contactora). Os resultados do experimento em escala piloto mostraram que a taxa de remoção de amônia do lixiviado foi maior que 98%.

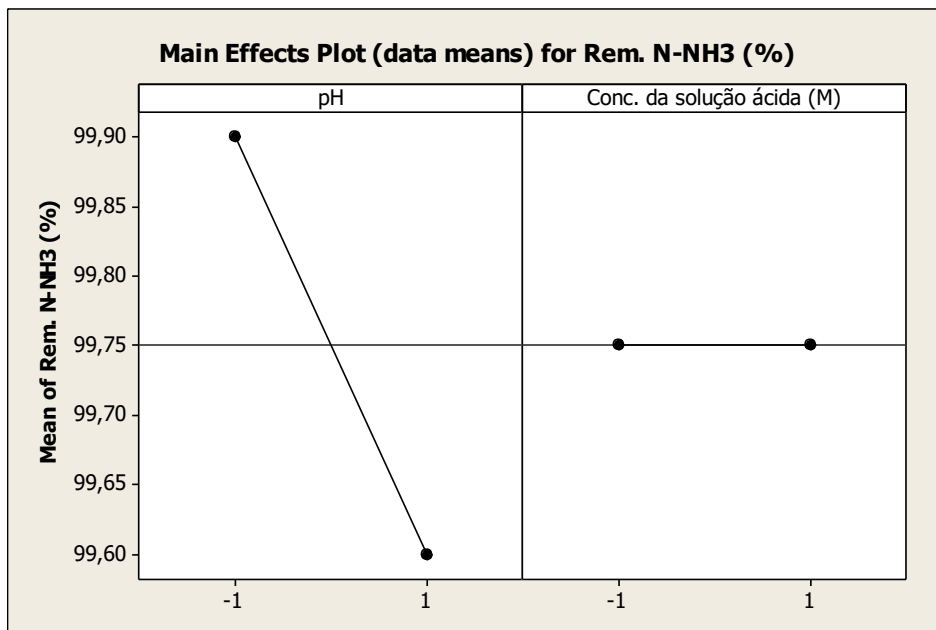


**Figura 5.13** - Curvas de concentração de NAT ( $C_{\text{NAT}}/C_0$ ) em função do tempo de duração para os 4 ensaios realizados na etapa de otimização dos parâmetros de operação na recuperação e remoção de amônia utilizando membranas contactoras

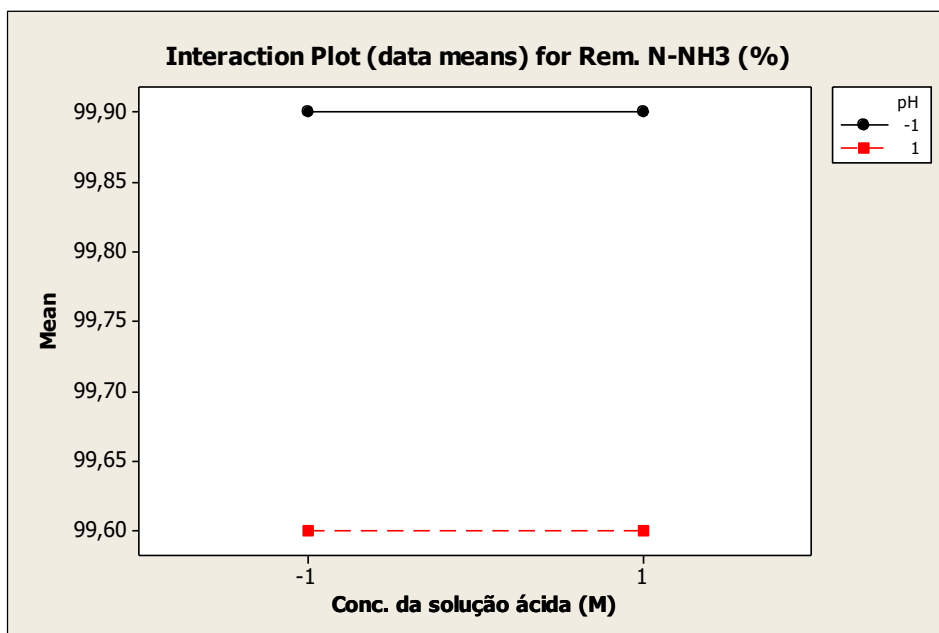
Os ensaios 1 e 2 ( $\text{pH} = 10$ ) obtiveram remoções de NAT de 99,9%, enquanto que os ensaios 3 e 4 ( $\text{pH} = 12$ ) obtiveram remoções de 99,6% e 98,6%, respectivamente. Esperava-se um comportamento oposto ao observado, já que a um valor de  $\text{pH}$  mais elevado tem-se uma maior liberação de nitrogênio na forma gasosa ( $\text{NH}_3$ ) e dessa forma maior concentração de nitrogênio amoniacal disponível para a transferência através da membrana. Entretanto, através do gráfico da Figura 5.13, observou-se que o decaimento das frações de NAT foi mais expressivo para os ensaios 1 e 2 do que para os ensaios 3 e 4, apesar de as curvas estarem muito próximas umas das outras. Essa pequena diferença na taxa de remoção dos ensaios avaliados pode ter influenciado no valor total da remoção de NAT observada para cada ensaio.

Os gráficos de efeitos principais e interações entre os fatores  $\text{pH}$  e concentração da solução ácida tendo como resposta e eficiência de remoção de NAT podem ser visualizados na Figura 5.14. A partir dos gráficos gerados, observou-se que a variação dos valores de  $\text{pH}$  de 10 para 12 provocou uma diferença mínima ( $\sim 0,3\%$ ) na eficiência de remoção de amônia, enquanto que a variação nos valores da concentração da solução ácida não apresentou nenhum efeito sobre a eficiência de remoção de amônia.

Dessa forma, a afirmação colocada por Hasanoglu *et al.* (2010) de que o efeito da concentração de ácido na extração de amônia não influencia de forma expressiva durante todo o período de operação também se confirmou nesta etapa de otimização.



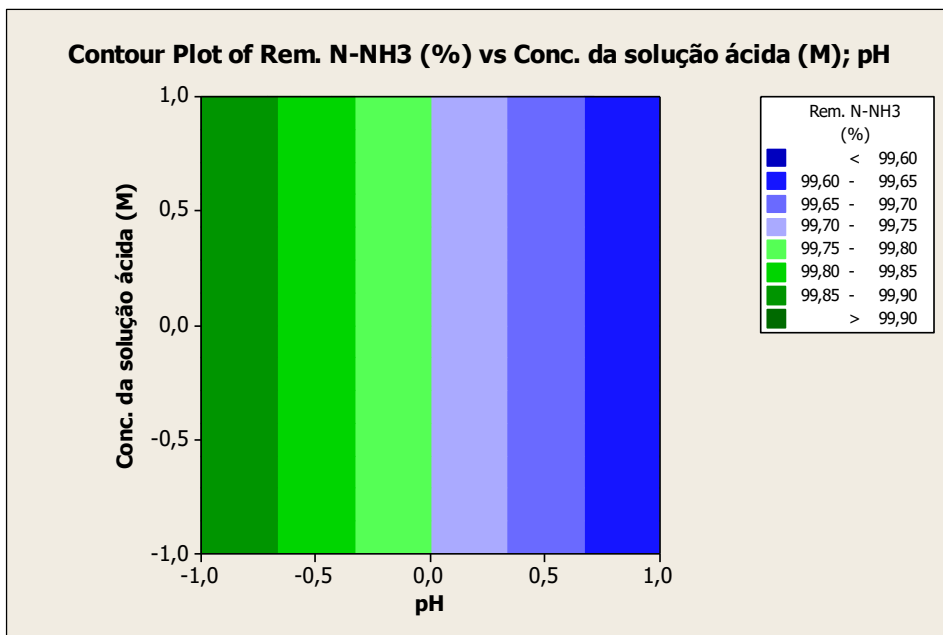
(a)



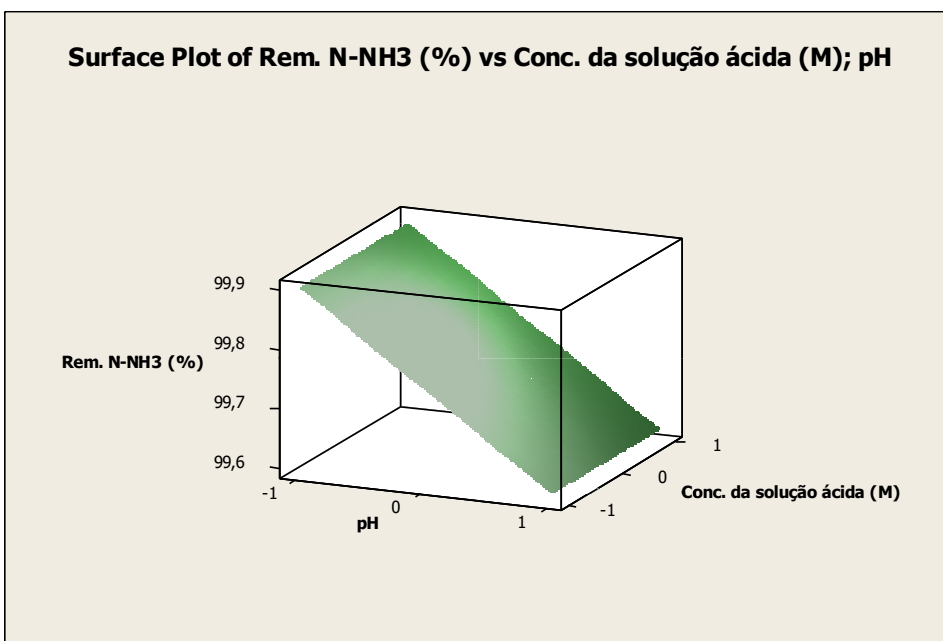
(b)

**Figura 5.14** - (a) Efeitos principais e (b) interações entre os fatores pH e concentração da solução ácida em relação à resposta eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub>

Os gráficos de contorno e de superfície gerados com os resultados obtidos nesta etapa de otimização com a finalidade de observar a resposta eficiência de remoção de amônia podem ser visualizados na Figura 5.15.



(a)



(b)

**Figura 5.15** - (a) Gráfico de contorno e (b) gráfico de superfície gerados em função dos efeitos dos fatores pH e concentração da solução ácida tendo como variável resposta a eficiência de remoção de amônia no processo de membranas contactoras

De acordo com os gráficos de contorno e superfície (Figura 5.15), para que a eficiência de remoção de amônia do lixiviado MF seja maior que 99%, os valores ótimos de pH e concentração de solução ácida que poderão ser utilizados são iguais a 10 e 0,1 M, respectivamente, para uma vazão das fases líquidas igual a 0,5 L.min<sup>-1</sup>.

Em relação à recuperação de NAT, observou-se que, apesar das diferenças observadas em seus valores de remoção de amônia, os ensaios 1 e 4 foram os que apresentaram maior percentual de recuperação, 87,0% e 88,6%, respectivamente. O ensaio 1 foi realizado a um valor de pH igual a 10 e concentração da solução ácida igual a 0,4 M; enquanto que o ensaio 4 foi realizado a um pH igual a 12 e concentração de 0,1 M. No primeiro caso, o que influenciou a recuperação de amônia foi a concentração mais elevada da solução ácida, aumentando a força-motriz na transferência de massa. Já no segundo caso, o alto valor de pH pode ter provocado uma maior liberação de  $\text{NH}_3$  ao longo do ensaio, o que favoreceu a sua recuperação.

Considerando que toda a amônia que foi recuperada foi neutralizada pelo ácido sulfúrico, produzindo sulfato de amônio, pode-se calcular o percentual massa/massa de sulfato de amônio em solução ácida. A Tabela 5.9 mostra os percentuais massa/massa a partir dos percentuais de recuperação de amônia obtidos em cada ensaio.

**Tabela 5.9** - Valores percentuais de sulfato de amônio em solução ácida obtidos nos ensaios de 1 a 4 na etapa de otimização de remoção e recuperação de amônia utilizando membranas contactoras

Ensaio	Recuperação (%)	Sulfato de amônio (% m/m)
1	87,0	12,8
2	79,1	41,2
3	83,7	12,7
4	88,6	43,1

Dentre os ensaios que apresentaram maior percentual de recuperação, ensaios 1, 3 e 4, sendo os ensaios 1 e 4 os de maior valor, observou-se que o ensaio 4 foi o que obteve uma solução ácida de maior teor de sulfato de amônio, com 43,1% (m/m), pois a concentração de ácido sulfúrico utilizada foi menor (0,1 M) que a concentração utilizada nos ensaios 1 e 3 (0,4 M). Por isso, também se obteve um elevado teor de sulfato de amônio no ensaio 2 (41,2% m/m). Assim, pode-se concluir que para uma maior remoção e recuperação de amônia a partir de lixiviado de aterro sanitário utilizando membranas contactoras, os valores ótimos dos parâmetros avaliados na utilização dessa tecnologia foram: pH entre 10 e 12, podendo-se optar por um ajuste de pH para 10, visando-se um menor gasto com a alcalinização do lixiviado; concentração da solução ácida igual a 0,1 M, valor suficiente para obtenção de altas eficiências de remoção e recuperação de amônia (99,9% e 88,6%, respectivamente) e altos teores de sulfato de amônio em solução (41,2% e 43,1% m/m) e vazão das fases líquidas igual a  $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .



### 5.3 Avaliação da pureza do subproduto sulfato de amônio

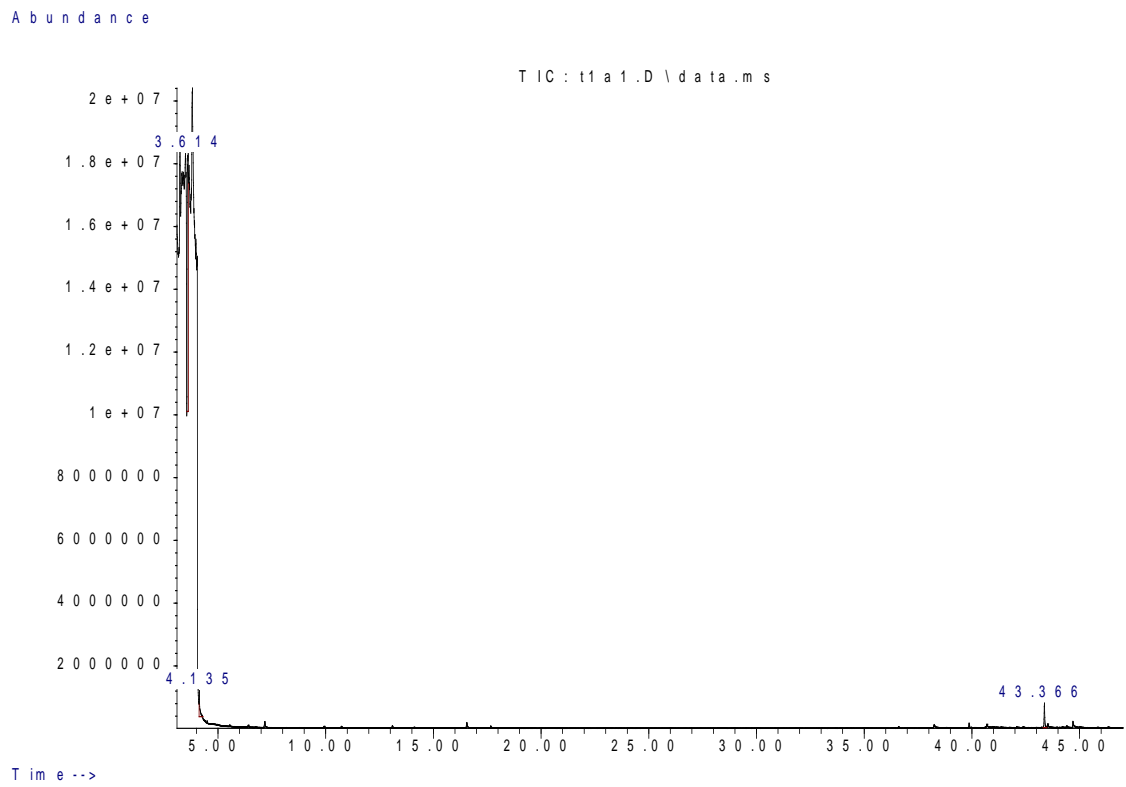
De acordo com os resultados obtidos na recuperação de amônia utilizando *air stripping* e absorção, verificou-se que praticamente toda a amônia presente no lixiviado era recuperada no primeiro lavador de gás. Dessa forma, os cromatogramas e espectros dos ensaios do processo de *air stripping* associado com absorção que serão apresentados neste tópico correspondem à amostra do primeiro lavador de gás do ensaio 1.

i) *Extração líquido-líquido*: Os cromatogramas do ensaio 1 (*air stripping* e absorção) e do ensaio 1 (membranas contactoras) podem ser visualizados na Figura 5.16. O cromatograma do ensaio 2 (*air stripping* e absorção) apresentou as mesmas bandas e os mesmos compostos presentes no ensaio 1 e podem ser encontrados no Apêndice F. Nota-se que os cromatogramas dos ensaios de número 1 para os dois processos estudados são bastante semelhantes. A Tabela 5.10 mostra os compostos orgânicos identificados para cada amostra analisada.

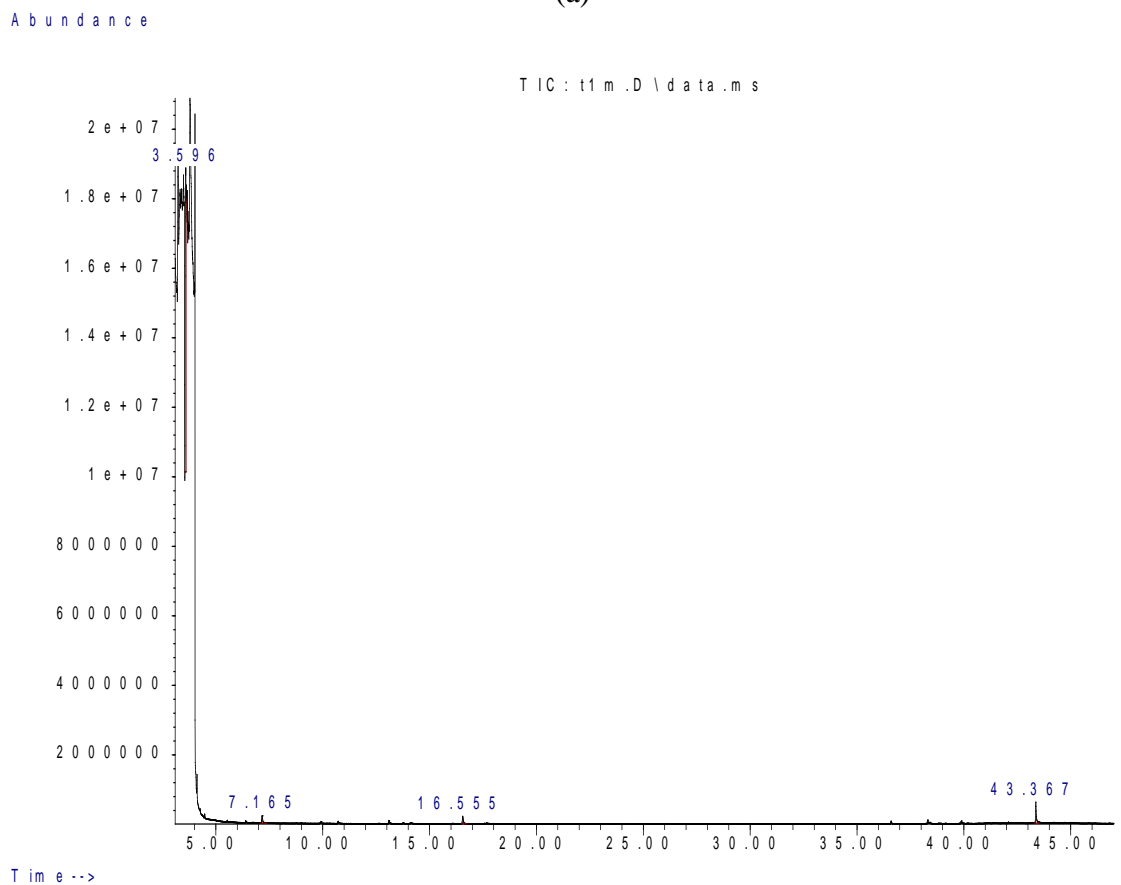
**Tabela 5.10** - Compostos orgânicos identificados nas amostras que passaram por extração líquido-líquido e foram caracterizadas no CG-MS

Amostra	Composto Químico Identificado	Tr	Abundância relativa
<i>Air stripping</i> + absorção (Ensaio 1-Lavador 1)	1,2,2-tricloro-1,1-difluoroetano	3,614	44%
Membranas Contactoras (Ensaio 1)	1,2,2-tricloro-1,1-difluoroetano	3,596	36%

De acordo com os resultados obtidos, apenas um composto contaminante foi encontrado: o 1,2,2-tricloro-1,1-difluoroetano. Esse composto é um hidroclorofluorocarbonato (HCFC 122), com fórmula molecular  $C_2HF_2Cl_3$ , cujo número CAS (Chemical Abstract Services) é 354-21-2. É também conhecido como um haloalcano, composto químico derivado dos alcanos pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por igual número de átomos de halogênio. A reação de substituição pode ocorrer com flúor, cloro, bromo ou iodo e resulta em fluoralcanos, cloroalcanos, bromoalcanos e iodoalcanos, respectivamente. Consideradas substâncias alternativas aos CFCs, são utilizados nos setores de espumas, refrigeração comercial e doméstica, além de aplicação em fármacos. Possui um menor potencial de destruição de ozônio (PDO = 0,08).



(a)



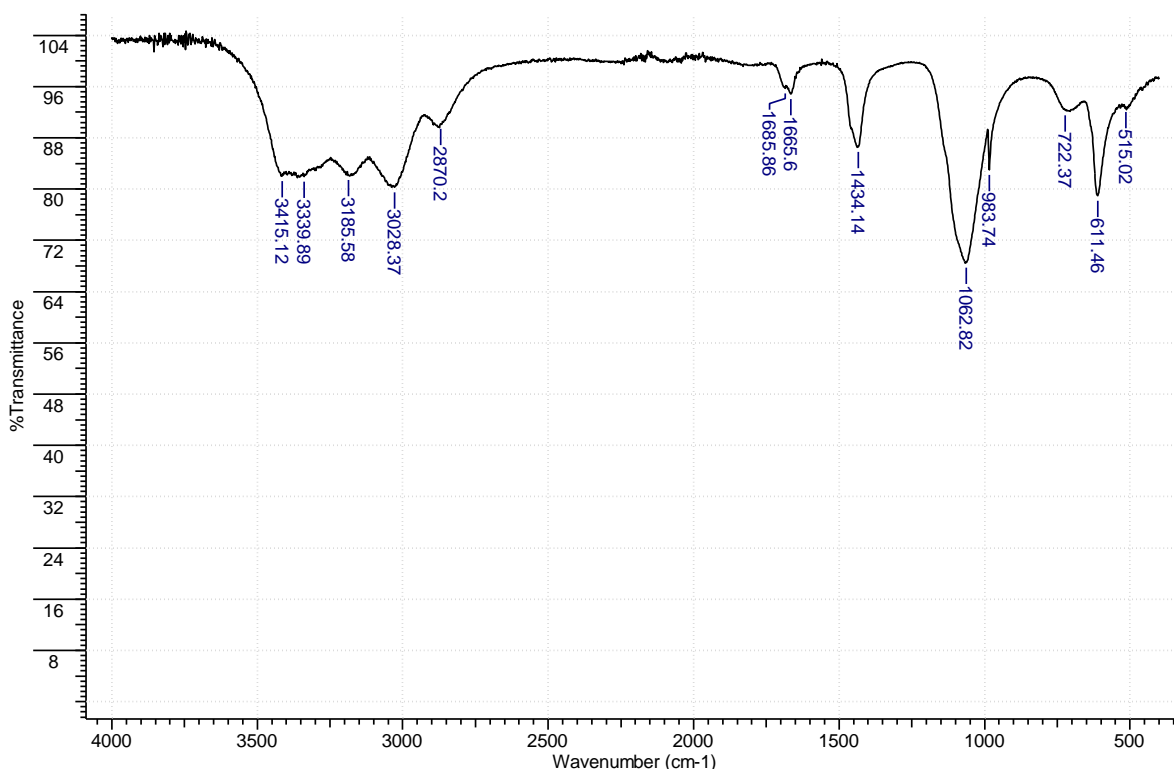
(b)

**Figura 5.16** - Cromatogramas das amostras do (a) ensaio 1 - *air stripping* + absorção e (b) ensaio 1 - membranas contactoras

De acordo com o valor de absorvância relativa desse composto encontrada para cada ensaio, observou-se que um maior percentual foi obtido para o ensaio de *air stripping* e absorção (44%) e um menor valor para o ensaio de membranas contactoras (36%). Essa diferença nos valores percentuais pode estar associada à diferentes valores de pressão de vapor deste composto nos processos utilizados.

Os espectros de massa observados nas demais amostras (Apêndice F) correspondem a compostos que também foram detectados no branco. Dessa forma, não fazem parte dos compostos identificados nas amostras provenientes dos ensaios realizados.

ii) *Infravermelho*: Na Figura 5.17 pode-se visualizar o espectro da amostra correspondente ao ensaio 1 do processo de recuperação de amônia a partir de membranas contactoras. Os espectros de absorção de infravermelho das demais amostras analisadas se encontram no Apêndice G, cujos resultados são muito semelhantes aos encontrados para o ensaio 1. A Tabela 5.11 mostra os compostos orgânicos e inorgânicos identificados para esta amostra.



**Figura 5.17** - Espectro de infravermelho da amostra relativa ao ensaio 1 do processo de recuperação de amônia a partir de membranas contactoras

**Tabela 5.11** - Compostos orgânicos e inorgânicos identificados na amostra do ensaio 1 do processo de recuperação de amônia a partir de membranas contactoras

Amostra	Grupo funcional	Ligação	Frequência (cm <sup>-1</sup> )
ME1	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> aminas, amidas	N-H	3422,83
	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> aminas, amidas	N-H	3301,31
	1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> aminas, amidas	N-H	3186,54
	Alcanos	C-H	3033,19
	Alcanos	C-H	2878,88
	Alcanos	-C=C-	1668,5
	Alcanos	C-H	1465,96
	Aromáticos	C-C	1431,24
	íons de amônio	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1075,36
	Alcanos	=C-H	981,81
	Halogenatos de alquila	C-Cl	634,61
íon sulfato	-S	610,5	

A detecção de alcanos e halogenatos de alquila confirmam a presença do composto 1,2,2-tricloro-1,1-difluoroetano na amostra. Já a detecção de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> aminas e amidas, além da presença de íons amônio e sulfato permitem a confirmação da formação de sulfato de amônio na amostra.

iii) *Carbono orgânico total e Nitrogênio Total*: As análises de COT e NT realizadas para cada ensaio podem ser visualizadas na Tabela 5.12.

**Tabela 5.12** - Concentração de COT e NT nas soluções ácidas finais dos ensaios de *air stripping* e absorção e membranas contactoras

Amostra		COT (mg.L <sup>-1</sup> )	NT (mg.L <sup>-1</sup> )
<i>Air stripping</i> + absorção (Lavador de gás 1)	Ensaio 1	2,61	330,4
	Ensaio 2	7,2	292,5
Membranas contactoras	Ensaio 1	7,97	2.933,0
	Ensaio 2	3,58	1.679,0
	Ensaio 3	5,34	914,5
	Ensaio 4	1,85	999,1

Observou-se que todas as amostras possuíam concentração de COT, sendo os maiores valores encontrados nos ensaios que utilizaram o processo de membranas contactoras. A mesma observação é válida para a concentração de NT, devido a uma maior remoção observada pelo processo de membranas do que no processo de *air stripping*. Assim, o fluxo de nitrogênio e de carbono orgânico é maior pelas membranas devido à maior área superficial de contato entre as fases líquidas, promovida pela maior densidade de empacotamento da fibras, do que

no processo de borbulhamento de ar em solução ácida, cuja área de contato só ocorre na superfície das bolhas de ar.

#### **5.4 Avaliação econômica preliminar**

Nesta avaliação foi considerado o custo de tratamento a partir do processo de *air stripping* sem a etapa de recuperação de amônia, uma vez que em muitos aterros sanitários este processo é utilizado, embora não seja uma prática ambientalmente correta. Esta análise permite uma avaliação do incremento de custo, com exceção da etapa de recuperação, levando em consideração também um retorno financeiro com a comercialização do sulfato de amônio.

As descrições dos valores de cada item considerado na avaliação econômica de cada processo analisado podem ser visualizadas nas Tabelas 5.13, 5.14 e 5.15.

O consumo de ácido sulfúrico nos processos que envolveram recuperação de amônia foi calculado em função da quantidade de amônia presente no lixiviado. Dessa forma, supôs-se que no volume de 1 m<sup>3</sup> de lixiviado a concentração de amônia fosse a média daquela observada nos experimentos deste estudo, ou seja, 1.300 mg.L<sup>-1</sup>.

A massa do subproduto da neutralização da amônia (sulfato de amônio) foi estimada de acordo com a eficiência de recuperação de NAT obtida a partir da utilização dos parâmetros otimizados de cada processo, porém, supondo-se que o volume de lixiviado tratado fosse de 20 m<sup>3</sup>/h. Em termos gerais, a análise de custo foi conduzida de acordo com as seguintes considerações:

- Para o cálculo do custo de energia foi considerada a tarifa de R\$1,32/kW.h;
- Para o cálculo do custo da cal hidratada comercial foi considerado o valor de R\$ 0,95/kg;
- Para o cálculo do custo de ácido sulfúrico utilizado no preparo da solução ácida foi considerado o valor de R\$ 0,20/kg;
- A depreciação do equipamento instalado foi considerada dentro de um período de 15 anos.

**Tabela 5.13** - Custos dos itens considerados na avaliação econômica do processo de remoção de amônia a partir de *air stripping*

Itens	Descrição	Quantidade/Gasto	Valor (R\$)
Investimento inicial (Equipamento instalado)	Sistema de aeração	1	870.000,00
	Tanque de <i>air stripping</i>	1	53.537,00
	Bomba de alimentação	1	50.000,00
	Instrumentação	-	12.000,00
	Obra civil	-	75.000,00
	Engenharia e gerenciamento de projetos	-	75.000,00
Energia	Aeração	0,025 kW.h/m <sup>3</sup> de ar	617.757,00
	Bomba dosadora	25,6 kW.h	12.165,00
	Bomba de lixiviado	90,0 kW.h	42.768,00
Cal comercial	Elevação do pH de 8,0 para 10,5 a 8,5 kg/m <sup>3</sup>	R\$ 0,47/kg	690.336,00
Mão-de-obra	1 engenheiro e 2 técnicos	Engenheiro (R\$ 4.500,00) Técnico (R\$2.500,00) + benefícios	209.950,00

**Tabela 5.14** - Custos dos itens considerados na avaliação econômica do processo de remoção e recuperação de amônia a partir de *air stripping* e absorção

Itens	Descrição	Quantidade/Gasto	Valor (R\$)
Investimento inicial (Equipamento instalado)	Sistema de aeração	1	870.000,00
	Tanque de <i>air stripping</i>	1	53.537,00
	Bomba de alimentação	1	50.000,00
	Bomba para sol. ácida	1	50.000,00
	Tanque de absorção	1	26.768,50
	Instrumentação	-	25.000,00
	Obra civil	-	100.000,00
	Engenharia e gerenciamento de projetos	-	100.000,00
Energia	Aeração	0,025 kW.h/m <sup>3</sup> de ar	617.757,00
	Bomba dosadora	25,6 kW.h	12.165,00
	Bomba de lixiviado	90,0 kW.h	42.768,00
Cal comercial	Elevação do pH de 8,0 para 10,5 a 8,5 kg/m <sup>3</sup>	R\$ 0,47/kg	690.336,00
Ácido sulfúrico comercial	9,8 kg/m <sup>3</sup>	R\$ 0,20/kg	225.792,00
Água	0,66 m <sup>3</sup> de água/m <sup>3</sup> de lixiviado	R\$ 6,881/m <sup>3</sup>	788.469,00
Mão-de-obra	1 engenheiro e 2 técnicos	Engenheiro (R\$ 4.500,00) Técnico (R\$2.500,00) + benefícios	209.950,00

**Tabela 5.15** - Custos dos itens considerados na avaliação econômica do processo de remoção e recuperação de amônia a partir de MF e membranas contactoras

Itens	Descrição	Quantidade/Gasto	Valor (R\$)
Investimento inicial (Equipamento instalado)	Membrana contactora	25 (1,4 m <sup>2</sup> cada)	91.876,00
	Membrana de MF	167 m <sup>2</sup> com fluxo de 120 L/h.m <sup>2</sup>	46.676,00
	Tanque de alimentação	1	53.537,00
	Tanque de permeado da MF	1	53.537,00
	Bomba de alimentação	1	50.000,00
	Bomba da MF	1	50.000,00
	Bomba para sol. ácida	1	50.000,00
	Tanque de sol. ácida	1	26.768,50
	Instrumentação	-	25.000,00
	Obra civil	-	100.000,00
	Engenharia e Gerenciamento de projetos	-	100.000,00
Energia	Bomba dosadora	25,6 kW.h	12.165,00
	Bomba de alimentação	90,0 kW.h	42.768,00
	Bomba da MF	90,0 kW.h	42.768,00
	Bomba de ác. sulfúrico	90,0 kW.h	42.768,00
Cal comercial	Elevação do pH de 8,0 para 10,5 a 8,5 kg/m <sup>3</sup>	R\$ 0,47/kg	690.336,00
Ácido sulfúrico comercial	9,8 kg/m <sup>3</sup>	R\$ 0,20/kg	225.792,00
Água	0,66 m <sup>3</sup> de água/m <sup>3</sup> de lixiviado	R\$ 6,881/m <sup>3</sup>	788.469,00
Mão-de-obra	1 engenheiro e 2 técnicos	Engenheiro (R\$ 4.500,00) Técnico (R\$2.500,00) + benefícios	209.950,00

Na Tabela 5.16 constam os valores de custos e receitas obtidos para cada parâmetro considerado no processo de remoção e recuperação de amônia a partir de *air stripping*, *air stripping* associado com absorção e MF com membranas contactoras.

**Tabela 5.16** - Custos e receitas obtidos para a remoção e/ou recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário considerando vazão tratada de 20 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>

<b>Custos</b>	<i>Air stripping</i> (R\$)	<i>Air stripping</i> + Absorção (R\$)	<b>MF + Membranas contactoras</b>
Investimento inicial (Equipamento instalado)	1.135.537,00	1.275.305,50	647.394,50
Depreciação do equipamento	75.702,47	85.020,37	43.159,63
Energia	672.690,00	672.690,00	140.469,00
Cal comercial	690.336,00	690.336,00	690.336,00
Ácido sulfúrico comercial	-	225.792,00	225.792,00
Água	-	788.469,00	788.469,00
Mão-de-obra	209.950,00	209.950,00	209.950,00
Manutenção (5% do investimento inicial)	56.776,85	63.765,27	32.369,73
Reposição de membranas	-	-	46.184,00
<b>Receita</b>			
Sulfato de amônio	-	529.642,00	1.748.722,70
Valoração ambiental	-	-	86.077,000
<b>Receita líquida</b>	2.840.992,32	3.481.686,14	989.324,16

Dentre as tecnologias avaliadas, os processos de *air stripping* e de *air stripping* associado à absorção são os que possuem maior custo em investimento inicial (para a instalação de equipamento) e energia, principalmente devido ao sistema de aeração que possui valores elevados para aquisição de equipamento e demanda grande gasto energético, pois a sua contribuição chega a 52,4% no processo de *air stripping* e 37,1% no de *air stripping* associado à absorção, se comparado ao custo total de cada processo. Já no processo de MF e membranas contactoras, a maior contribuição se dá devido aos preços dos módulos de membrana (MF e membranas contactoras), que correspondem a 21,4% no custo do investimento inicial do processo.



Na Tabela 5.17 são apresentados os custos finais obtidos por m<sup>3</sup> de lixiviado tratado para os diferentes processos avaliados.

**Tabela 5.17 - Custo final por m<sup>3</sup> de lixiviado tratado pelas diferentes rotas**

Itens	Air stripping	Air stripping + Absorção	MF + Membranas contactoras
Custo de operação	R\$ 9,87	R\$ 15,83	R\$ 12,60
Venda do sulfato de amônio	-	R\$ 3,06	R\$ 10,12
Valoração ambiental	-	-	R\$ 0,5
Custo do tratamento	R\$ 9,87	R\$ 12,77	R\$ 1,98

De acordo com os resultados obtidos, o custo de operação obtido para o *air stripping* associado com absorção foi superior ao encontrado para MF e membranas contactoras. Isso se deve ao fato do elevado custo do sistema de aeração que compõe o processo de *air stripping*, elevando consideravelmente o custo total do tratamento. Se o processo de *air stripping* é realizado sem a recuperação de amônia, o custo de operação reduz expressivamente (37,65%) e por isso esta é a solução que muitos aterros sanitários utilizam para a obtenção da diminuição da concentração de amônia em lixiviado. Entretanto, o valor do custo do tratamento (R\$ 9,87/m<sup>3</sup> de lixiviado tratado), considerado elevado, e o não enquadramento do efluente ao padrão exigido pela legislação inviabilizam a utilização dessa tecnologia para a remoção de amônia de lixiviado. Além disso, sem a etapa de recuperação, a amônia é liberada para a atmosfera no processo de *air stripping*, provocando um impacto dessa substância ao meio ambiente.

O custo de tratamento de menor valor (R\$1,98/m<sup>3</sup> de lixiviado tratado) foi encontrado para o processo que utiliza MF e membranas contactoras para a remoção e recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário. O seu custo de operação é bem menor se comparado ao processo de *air stripping* e absorção, pois a remoção e recuperação de amônia em membranas contactoras se dá por meio da transferência de massa através da superfície da membrana, sem a necessidade de aeração. A otimização dos parâmetros operacionais desse processo é de extrema importância para poder se obter altos percentuais de sulfato de amônio em solução, uma vez que a produção desse fertilizante e conseqüentemente a sua venda no mercado agrônômico viabilizam a utilização da tecnologia de membranas contactoras e subsidiam o tratamento do lixiviado de aterro sanitário, enquadrando-o ao padrão exigido pela legislação.

Uma análise do custo de tratamento foi realizada em função da vida útil (reposição) das membranas para os valores de 3, 5 e 7 anos, conforme a Tabela 5.18. Observou-se que o tempo de vida das membranas utilizadas é um fator que pode minimizar ainda mais o custo do tratamento do m<sup>3</sup> de lixiviado pelo processo de MF e membranas contactoras. Dessa forma, um estudo mais detalhado do comportamento e das propriedades do material de que é feito as fibras da cada módulo pode ser realizado tendo em vista o aumento da vida útil dessas membranas no processo de tratamento do lixiviado.

**Tabela 5.18** - Custo final por m<sup>3</sup> de lixiviado tratado utilizando MF e membranas contactoras

Vida útil dos módulos de membrana (MF e membranas contactoras)	Custo final do tratamento
3 anos	R\$ 1,98
5 anos	R\$ 1,87
7 anos	R\$ 1,83

Dessa forma, de acordo com os resultados obtidos e as discussões realizadas, o processo de remoção e recuperação amônia de lixiviado de aterro sanitário de melhor desempenho nesse estudo foi processo de tratamento que utiliza membranas contactoras (com pré-tratamento do efluente por microfiltração), devido aos seus parâmetros operacionais otimizados, foi possível averiguar o seu desempenho frente ao enquadramento do lixiviado ao padrão exigido pela legislação, a obtenção de ótimos percentuais de recuperação de amônia e, com isso, a garantia da viabilidade do processo com a obtenção de um valor para o custo de tratamento por m<sup>3</sup> de lixiviado muito inferior aos obtidos para o processo convencional de *air stripping* associado com absorção.

## 6 CONCLUSÕES

As conclusões obtidas neste estudo podem ser listadas abaixo:

- No processo de remoção de amônia por *air stripping*, uma eficiência de remoção de NAT acima de 80% pode ser obtida ao se utilizar os valores de temperatura e vazão de aeração próximos a 66°C e 45,4 L.min<sup>-1</sup>, respectivamente;
- No processo de recuperação de amônia a partir da associação de *air stripping* e absorção, observou-se uma eficiência de remoção de amônia em torno de 60%, entretanto, as concentrações finais de NAT presentes no lixiviado foram superiores a 20,0 mg/L, não atendendo, assim, ao enquadramento deste efluente de acordo com o exigido pela legislação;
- No processo de remoção de amônia por membranas contactoras, para se obter um percentual de eficiência maior que 99%, os valores de pH e concentração da solução ácida poderão ser iguais a 10 e 0,1 M, respectivamente, ao se utilizar 0,5 L.min<sup>-1</sup> de vazão para as fases líquidas;
- A partir do processo de recuperação de amônia por membranas contactoras, altos teores de sulfato de amônio em solução puderam ser obtidos (41,2% e 43,1% m/m) e apenas um composto contaminante foi encontrado, o 1,2,2-tricloro-1,1-difluoroetano, em abundância relativa menor do que na amostra proveniente do processo de *air stripping* associado com absorção;
- Dentre as tecnologias avaliadas economicamente, o processo de remoção e recuperação de amônia a partir de membranas contactoras (com pré-tratamento do efluente por microfiltração) teve o melhor desempenho em termos de custo operacional e final no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, obtendo-se o valor de R\$1,98/m<sup>3</sup> de lixiviado tratado;
- O processo de remoção e recuperação de amônia a partir de membranas contactoras (com microfiltração como pré-tratamento) permitiu o enquadramento da concentração de amônia do lixiviado de aterro sanitário ao padrão exigido pela legislação e o subsídio do tratamento deste efluente através da produção e comercialização do subproduto sulfato de amônio como fertilizante.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser citadas a partir do estudo realizado neste trabalho:

- Um estudo de otimização do fator temperatura pode ser realizado para o processo de *air stripping* associado à absorção com a utilização de tecnologias que garantam a eficiência e manutenção do valor de temperatura ótimo e custo operacional, como a utilização de biogás proveniente do próprio aterro sanitário para geração de calor ou a utilização de fontes renováveis de energia, como a energia solar, para promover o aumento de temperatura do lixiviado.
- Uma avaliação do efeito dos fatores pH e vazão das fases líquidas pode ser realizada em relação ao coeficiente global de transferência de massa da superfície líquido-gás-líquido da membrana contactora utilizada.
- Um estudo de viabilidade econômica mais aprofundado dos processos estudados pode ser feito comparando as suas taxas de retorno e *paybacks*.
- Um estudo de análise da vida útil de membranas contactoras no tratamento de lixiviado de aterro sanitário e de outros efluentes pode ser realizado no sentido de averiguar quais os melhores tipos e tempos de limpeza das membranas e os melhores reagentes que podem ser utilizados nesse processo para recuperação das fibras e minimização de custos no tratamento.

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, A. A. ABBAS; JINGSONG, G.; PING, L. Z.; YING YA, P.; AL-REKABI, W. S. Review on Landfill Leachate Treatments. In: GUO JINGSONG (Ed.) *American Journal of Applied Sciences*, 2009.
- AGROVILLE - Negócios e Oportunidades Agropecuárias. Disponível em: <http://agroville.com.br/sulfato-de-amonio-liquido-21-de-n-e-5-de-s-tmt-agro/> (Acessado em: 10 de maio de 2013)
- ALBUQUERQUE, E. M.; CAMPOS, R.; POVINELLI, J. Pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário para remoção e recuperação de amônia por sistema de air-stripping. In: AIDIS – CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 33, 2012, Salvador-BA, Brasil. Anais... CD-ROM.
- AMARAL, R. A. *Remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do Gás Natural por Contactores com Membranas*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2009.
- ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. “*Projeção de Entregas de Fertilizantes no Brasil 2008-2020*”. São Paulo, 2009.
- ANEJA, V. P.; ROELLE, P. A.; MURRAY, G. C.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J. W.; FOWLER, D.; ASMAN, W. A. H.; PATNI, N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. *Atmos. Environ.* v. 35, 1903-1911, 2001.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for ammonia*. Public Health service, U.S. Department of Health and Human Services, 2004. 269 p.
- BARNES, D.; BLISS, P.J. *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. London: E. & F.N. Spon Ltd, 1983. 146 p.
- BARROS, H. L. C.; *Química Inorgânica: Uma Introdução*, Livraria Triângulo Editora Ltda: Belo Horizonte, 1992.
- BASHIR, M.J.K.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M.S. New sequential treatment formature landfill leachate by cationic/anionic and anionic/cationic processes: optimization and comparative study. *J. Hazard. Mater*, v.186, p. 92–102, 2010b.
- BASHIR, M.J.K.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M.S.; HUQE, A.A.M.; MOHAJERI, S. Effects of ion exchange resins in differentmobile ion forms on semi-aerobic landfill leachate treatment. *Water Sci. Technol.* v. 61, p. 641–649, 2010a.
- BAUMGARTEN, M. D. G. Z.; ROCHA, J. M. D. B.; NIENCHESKI, L. F. H.; *Manual de Análises em Oceanografia Química*, Ed. FURG: Rio Grande, 1996.
- BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L.A.; BJERG, P.L; CHRISTENSEN, T.H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills: chemical analysis and toxicity tests. *Water Research*. v.38, p.3845-3858, 2004.
- BERGE, N.D., REINHART, D.R., TOWNSEND, T.G. The fate of nitrogen in bioreactor landfills. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 365–399, 2005.

- BLUVELT, A. Removal of Ammonia From Landfill Leachate. 2009.
- BRITO, G. C. B. Avaliação do desempenho do uso de biorreator com membranas inoculado com leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. 185 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- CABEZA, A.; URTIAGA, A.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 144, n. 3, p. 715-719, 2007.
- CAMPOS, J.C.; YOKOYAMA, L.; MOURA, D.A.G.; BARCELLOS, J.F.; CARDILLO, L. Remoção de amônia por arraste de ar em chorume visando o aumento de sua biotratabilidade: resultados preliminares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. Anais... CD-ROM.
- CASTILHOS Jr, A. B.; PESSIN, N.; FERNANDES, F. Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção de Corpos D'água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários. PROSAB – Rede Cooperativa de Pesquisas. Santa Catarina, 2006.
- CASTILHOS JR., A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. IN: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). *Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte*. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 294p., 2003.
- CECEN, F.; ERDINCLER, A.; KILIC, E. Effect of powdered activated carbon addition on sludge dewaterability and substrate removal in landfill leachate treatment. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 707–713, 2003.
- CEKINSKI, E; CALMANOVICI, C. E.; BICHARA, J. M. Tecnologia de Produção de Fertilizantes. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). São Paulo, 1990.
- CHAGAS, A.P. *Termodinâmica química: fundamentos, métodos e aplicações*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1999. 409 p.
- CHEUNG, K.C.; CHU, L.M.; WONG, M.H. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 94, p. 209-211, 1997.
- CLEMENT, B.; MERLIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. *The Science of the Total Environment*. v. 17, p. 71-79, 1995.
- COLLIVIGNARELLI, C.; BERTANZA, G.; BALDI, M. Ammonia stripping from MSW landfill leachate in bubble reactors: process modeling and optimization. *Waste Management & Research*, v. 16, p.455-466, 1998.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Ministério do Meio Ambiente (2011). RESOLUÇÃO n° 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA n° 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
- COSTA, C. A. Pesquisa e Desenvolvimento de Nova Técnica para o Tratamento de Águas Efluentes Amoniacais. In: XIX PRÊMIO JOVEM CIENTISTA – ÁGUA FONTE DE VIDA, 19, 2003.

- CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, 2ª Ed. New York, University Cambridge Press, 1984.
- DACANAL, M.; BEAL, L. L. Filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração tratando lixiviado de aterro sanitário. *Eng. Sanit. Ambient.*, v.15, n.1., p. 11-18, 2010.
- DINDORE, V.Y., BRILMAN, D.W.F., VERSTEEG, G.F. Hollow Fiber Membrane Contactor as a Gas-liquid Model Contactor, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 467 – 479, 2005a.
- DRIOLI, E.; CRISCUOLI, A.; CURCIO, E. *Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities*. Membrane Science and Technology Series, 1ª Ed, 2006.
- EDEN, R. Removal of ammonia from leachate in Hong Kong. Organics Ltd, The Barclay Centre, University of Warwick Science Park, Coventry, CV4 7EZ, United Kingdom, 2001.
- EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*, v.22, p.269-282, 2002.
- EMERSON, K.; RUSSO, R.C.; LUND, R.E.; THURSTON, R.V. Aqueous ammonia equilibrium calculations - effect of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, v. 32, n. 12, p. 2379-2383, 1975.
- FELDER E ROUSSEAU. *Princípios elementares dos processos químicos*. 3ª Ed. LTC, 2005. 604 p.
- FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A.; Amônia (NH<sub>3</sub>) Atmosférica: Fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. *Quim. Nova*, v. 27, p. 123, 2004.
- FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B. A.; MATHEUS, R. R. Fertilizantes: Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes. *BNDES Setorial*, n. 29, p. 203-228, 2009
- FERRAZ, F. M. *Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping” aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. 2010. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J. N.; *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press: San Diego, 2000.
- FORGIE, D.J.L. Selection of the most appropriate leachate treatment methods. *Water Pollution Research Journal of Canada*, v.23, n.2, p.308-355, 1988.
- FREEDMAN, B.; *Environmental Ecology*, 2ª Ed., Academic Press: Canadá, 1989.
- FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P.H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.43, n.4, p.755-61, 1995.
- FUTSELAAR, H. *A Techno-Economical Evaluation of Potential Applications of Pervaporation – Influence of Module Design*, Research and development project final report, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- GABELMAN, A., HWANG, S., 1999, Hollow Fiber Membrane Contactors, *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp. 61-106.

GOMES L.P. CANTANHEDE, A.L.G.; AMORIM, A.K.B; CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T., LANGE, L.C.; LEITE, V.D. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. IN: GOMES L.P. (ORG.) Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 360p. 2009.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*, 1ª Ed. Rio de Janeiro, Escola piloto de Engenharia Química, 2006.

HAND, D.W.; HOKANSON, D.R.; CRITTENDEN, J.C. Air stripping and aeration. In: LETTERMAN, R.D. (Ed.). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5ª Ed. New York: McGraw-Hill, Inc., American Water Works Association (AWWA), 1999. Cap. 5, p. 5.1-5.68.

HARTINGER, L. *Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry*, ASM International, Finishing Publications LTD, 2ª Ed., 1994.

HASANÖGLU, A.; ROMEROA, J.; PÉREZ, B.; PLAZA, A. Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. *Chemical Engineering Journal*. cap. 160, p. 530–537, 2010.

HASAR, H.; UNSAL, S. A.; IPEK, U.; KARATAS, S.; CINAR, O. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 171, n. 1-3, p. 309-317, 2009.

HERINGER FERTILIZANTES. Mercado Brasileiro de Fertilizantes. Disponível em: [http://www.heringer.com.br/heringer/web/conteudo\\_pti.asp?idioma=0&tipo=29504&img=2306&conta=45](http://www.heringer.com.br/heringer/web/conteudo_pti.asp?idioma=0&tipo=29504&img=2306&conta=45). Acesso: 20/02/2014

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT; COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM - CEMPRE. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. São Paulo: IPT/CEMPRE, 370p., 2000.

JIANMIN, Z.; QIN, Y.; LIU, L.; CUI, D.; ZHANG, Y. Stabilized Gas Membrane-Based Separation Process for Removal/Recovery of Ammonia From Aqueous Solutions Specially From Pharmaceutical Wastewaters and Landfill Leachate. In: ANNUAL MEETING AIChE, 2011.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. *Tratamento de esgotos domésticos*. 3ª Ed. ABES, 720p., 1995.

JUCÁ, J. F. T. Destinação final dos resíduos sólidos no Brasil: situação atual e perspectivas. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 10, 2002, Braga, Portugal.

KIM, D.; RYU, H. D.; KIM, M. S.; KIM, J.; LEE, S. I. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 146, n. 1-2, p. 81-85, 2007.

KIM, D.J., LEE, D.I., KELLER, J. Effect of Temperature and Free Ammonia on Nitrification and Nitrite Accumulation in Landfill Leachate and Analysis of its Nitrifying Bacterial Community by Fish. *Bioresources Technology*, v.79, p. 459–468, 2006.

KJELDSEN P.I.; BARLAZ, M.A; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.32, p.297-336, 2002.



KRONEMBERGER, F. A., 2007, *Produção de Ramnolipídeos por Pseudomonas Aeruginosa PAI em Biorreator com Oxigenação por Contactor de Membranas*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia/COPPE, Universidade Federal de Minas Gerais, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

KULIKOWSKA, D. e KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5981-5985, 2008.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 129, n. 1-3, p. 80-100, 2006.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v.129, p.80-100, 2006.

LaGREGA, M.D.; BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C.; ENVIRONMENTAL RESOURCES MANAGEMENT. *Hazardous waste management*. 2ª Ed. International Edition. Singapore: McGraw-Hill, 2001, v. 1, 202 p. (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering).

LEITE, V. D.; FERNANDES, F.; JUCÁ, J. F. T.; GOMES, L. P.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; SILVA, F. M. S.; CAETANO, M. O. Estudo do Processo de Stripping de Amônia de Lixiviado de Aterro Sanitário. In: *Estudo de caracterização e tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário para condições brasileira*. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

LEITE, V.D.; LUNA, M.L.D.; BENTO, E.R.; LOPES, W.S.; SILVA, R.R.F. Estudo do pH e nitrogênio amoniacal no processo de *stripping* de amônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. Anais... CD-ROM.

LI, J., CHEN, B., Review of CO<sub>2</sub> Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors, *Separation and Purification Technology*, v. 41, 109–122, 2005.

LI, M., FENG, C., ZHANG, Z.; LEI, X.; CHEN, R.; YANG, Y.; SUGIURA, N. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *Journal of Hazardous Materials* 171, 724 -730, 2009.

LIAO, P. H.; CHEN, A.; LO, K. V. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Technology*, v. 54, pp. 17-20, 1995.

LIDE, D.R. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics*. 94ª Ed., 2013-2014. Disponível em: <<http://www.hbcpnetbase.com/>>.

LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, R.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p.265-275, 1951.

MANGIMBULUDE, J.C., VAN BREUKELLEN, B.M., KRAVE, A.S., VAN STRAALLEN, N.M., RÖLING, W.F.M. Seasonal Dynamics in Leachate Hydrochemistry and Natural Attenuation in Surface Run-Off Water from a Tropical Landfill. *Waste Management*, v. 29, p. 829–838, 2009.

MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, v.46, p.851–858, 2002.

MELLOR, J. W.; *Química Inorgânica Moderna*, 2ª Ed., Globo: Porto Alegre, 1952.

METCALF & EDDY, INC. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4ª Ed. International Edition. Revisada por TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. New York: McGraw-Hill, 2003, v. 1 819 p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering).

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO (1978). Secretaria de Inspeção do Trabalho. Norma Regulamentadora de nº 15 (NR-15). Portaria nº 3.214, de 08 de junho de 1978.

MINOCHA, V. K.; RAO, A. V. S. P. Ammonia removal and recovery from urea fertilizer plant waste. *Environmental Technology*, v. 9, nº 7, p. 655-664, 1998.

MOLINOS-SENANTE, M.; HERNÁNDEZ-SANCHO, F.; SALA-GARRIDO, R. Feasibility studies for water reuse projects: economic valuation of environmental benefits. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 4396–4402, 2010.

MORAVIA, W.G. *Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através do processo oxidativo avançado conjugado co sistema de separação por membranas*. 2010. 237 p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2010.

MORAVIA, W.G. *Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas*. 2007. 161 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2007.

MOURA, D. A. G. *Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários*. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. *Waste Management*, v.23, p. 441-446, 2003.

PAINTER, H.A. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. *Water Research*, v. 4, p. 393-450, 1970.

PAREDES, J. M. R. Dessorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em reatores de fluxo pistonado. 2012. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

PI, K.W., LI, Z., WAN, D.J. e GAO, L.X. Pretreatment of Municipal Landfill Leachate by a Combined Process. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 87, p. 191-196, 2009.

POHLAND, F.G.; HARPER, S. R. *Critical review and summary of leachate and gas production from landfills*. EPA/600/2-86/73. Cincinnati, OH, U.S.A.: U.S. Environmental Protection Agency, 1986.

POZNYAK,T.; BAUTISTA, G.L.; CHAÍREZ,I.; CÓRDOVA, R.I.; RÍOS, L.E. Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152 , p. 1108–1114, 2008.

QASIM, S.R.; CHIANG, W. *Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment*. Lancaster, Pennsylvania, EUA: Technomic Publishing Company, Inc, 1994. 339 p.

QUI, Z., CUSSLER, E. L. Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. I Mass Transfer in the Liquid, *Journal of Membrane Science*, v. 23, p. 321-332, 1985.

- RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.
- REZAKAZEMI, M.; SHIRAZIAN, S.; ASHRAFIZADEH, S. N. Simulation of ammonia removal from industrial wastewater streams by means of a hollow-fiber membrane contactor. *Desalination*. c. 285, p. 383–392, 2012.
- RUSSELL, J.B. *Química geral*. 2 vols. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 1, 268 p. + apêndices.
- SAAB, A. A.; PAULA, R. A. *O mercado de fertilizantes no Brasil: diagnóstico e propostas de políticas*. Apresentado ao GT de Fertilizantes. MME/DNPM/CRRM. Brasília, 2008.
- SATTERFIELD, C. N., 1970, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, 1ª Ed. Cambridge, MIT Press.
- SEINFELD, J. H.; *Contaminacion Atmosferica: Fundamentos Físicos e Químicos*, Instituto de estudios de administracion local: Madri, 1978.
- SILVA, A.C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JÚNIOR, G.L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, v. 55, p. 207-214, 2004.
- SILVA, S.M.C.P.; HOSSAKA, A.L.; FERNANDES, F.; ALEM SOBRINHO, P. Remoção prévia de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário visando posterior tratamento biológico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. Anais... CD-ROM.
- SLACK, A.V. *Chemistry and technology of fertilizers*. New York: Interscience Publishers, 1967. 142 p.
- SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. *Water chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1980. 463 p. ISBN: 0-471-05196-9.
- SOUTO, G.D.B. Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). 2009. 371 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J.; *Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons: New York, 1981.
- TAN, X.; TAN, S.P.; TEO, W.K.; LI, K. Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water. *Journal of Membrane Science*, c. 271, p. 59–68, 2006.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Process design manual for nitrogen control*. U.S. Environmental Protection Agency - Technology Transfer, 1975. Paginação irregular.
- \_\_\_\_\_. Control and Pollution Prevention Options for Ammonia Emissions. EPA-456/R-95-002. Control Technology Center, U.S. Environmental Protection Agency, 1995. 69 p.
- \_\_\_\_\_. Update of Ambient Water Quality Criteria for Ammonia. EPA-822-R-99-014. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 147 p.
- VANOTTI, M. B.; SZOGI, V. A. A. Removal and Recovery of Ammonia from Liquid Manure Using Gas-Permeable Membranes, 2010.

VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANA-URIBE, F. A.; IBANEZ, J. G. Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, p. 205–206, p. 208–215, 2012.

WANG, D., TEO, W. K., LI, K. Removal of H<sub>2</sub>S to Ultra-low Concentrations Using an Asymmetric Hollow Fibre Membrane Module, *Separation and Purification Technology*, v. 27, p. 33-40, 2002.

YAN, S., FANG, M., ZHANG, W. Experimental Study on the Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas Using Hollow Fiber Membrane Contactors Without Wetting. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 501–511, 2007.

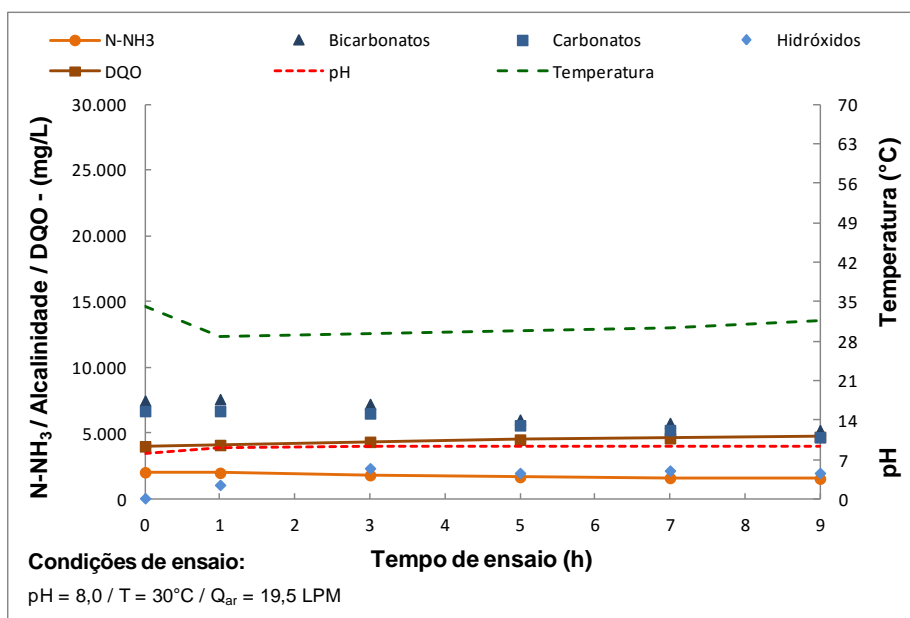
YEON, S., LEE, K., SEA, B. Application of Pilot-scale Membrane Contactor Hybrid System for Removal of Carbon Dioxide from Flue Gas, *Journal of Membrane Science*, v. 257, p.156-160, 2005.

YOKOYAMA, L.; CAMPOS, J. C.; MOURA, D. A. G.; COSTA, A. P. M.; CARDILLO, L. Ammonia removal from landfill by air stripping. *Waste Management*, 2009.

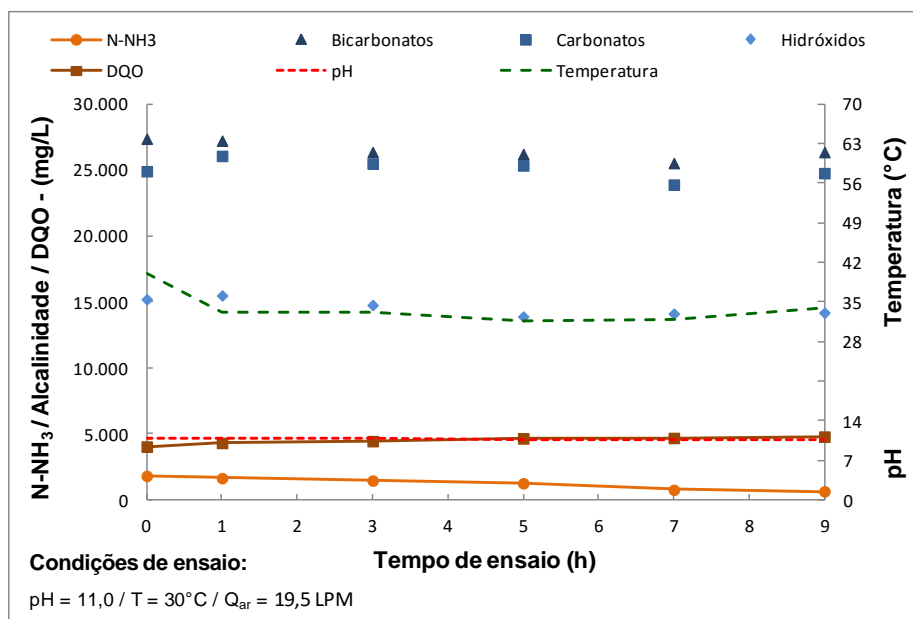
ZHU, Z.; HAO, Z.; SHEN, Z.; CHEN, J. Modified modeling of the effect of pH and viscosity on the mass transfer in hydrophobic hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science*, v. 250, p. 269–276, 2005

## APÊNDICE A

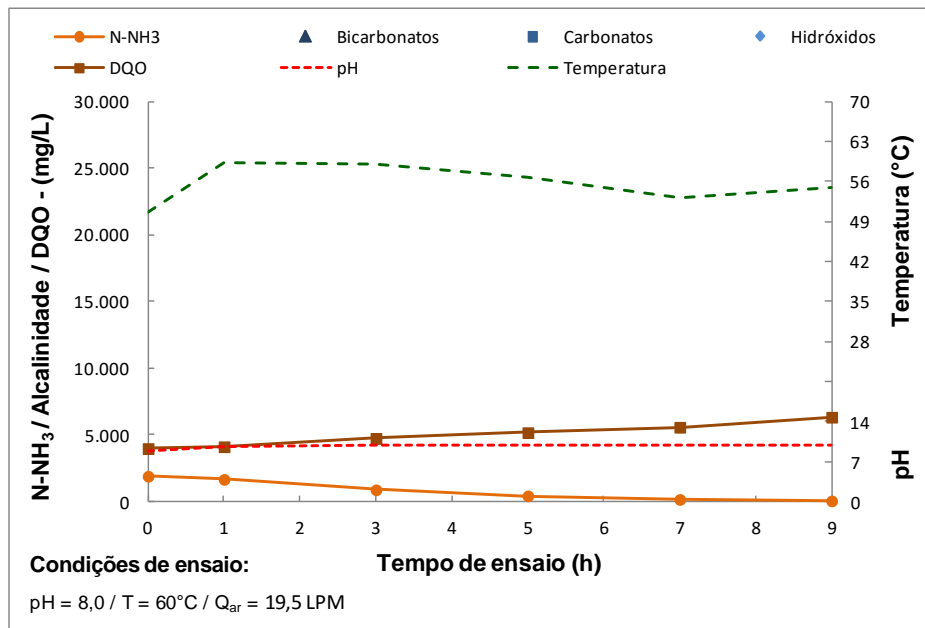
APÊNDICE A - Gráficos dos ensaios de 1 a 8 realizados na etapa de avaliação dos parâmetros operacionais (pH, temperatura e vazão de ar) na remoção de amônia utilizando *air stripping*. As análises físico-químicas realizadas em cada ensaio foram NAT, pH, DQO total e alcalinidade.



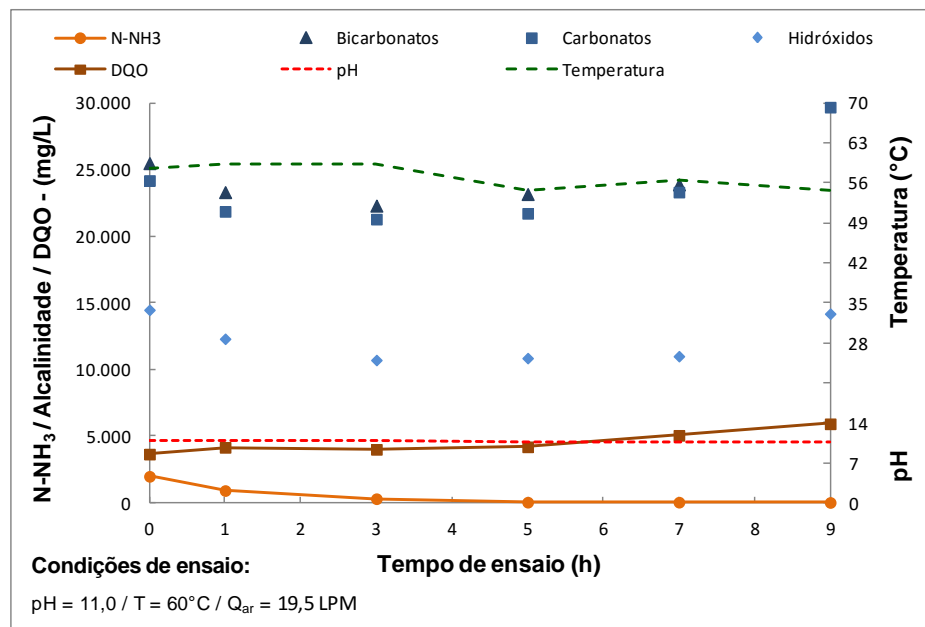
Ensaio 1



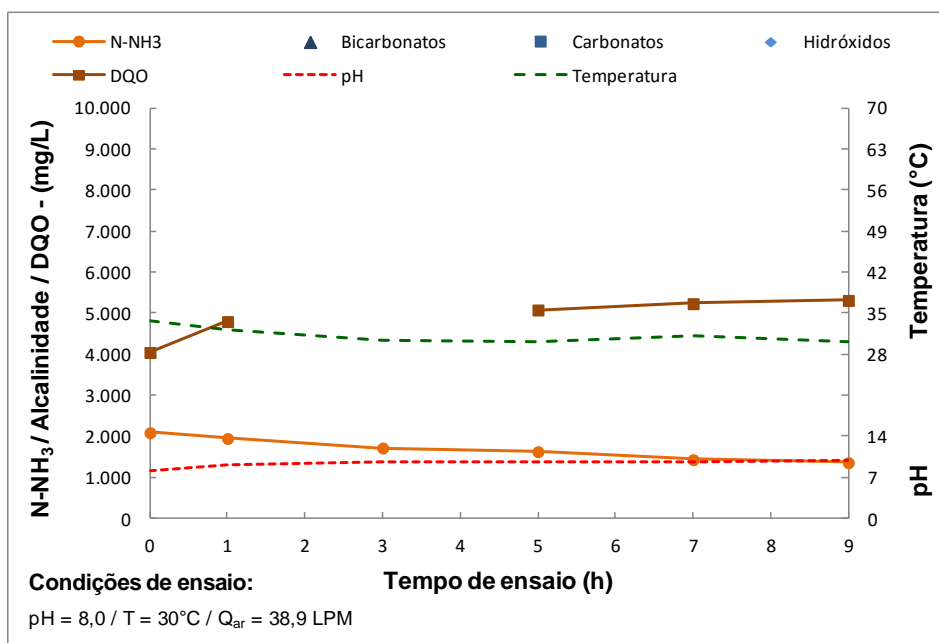
Ensaio 2



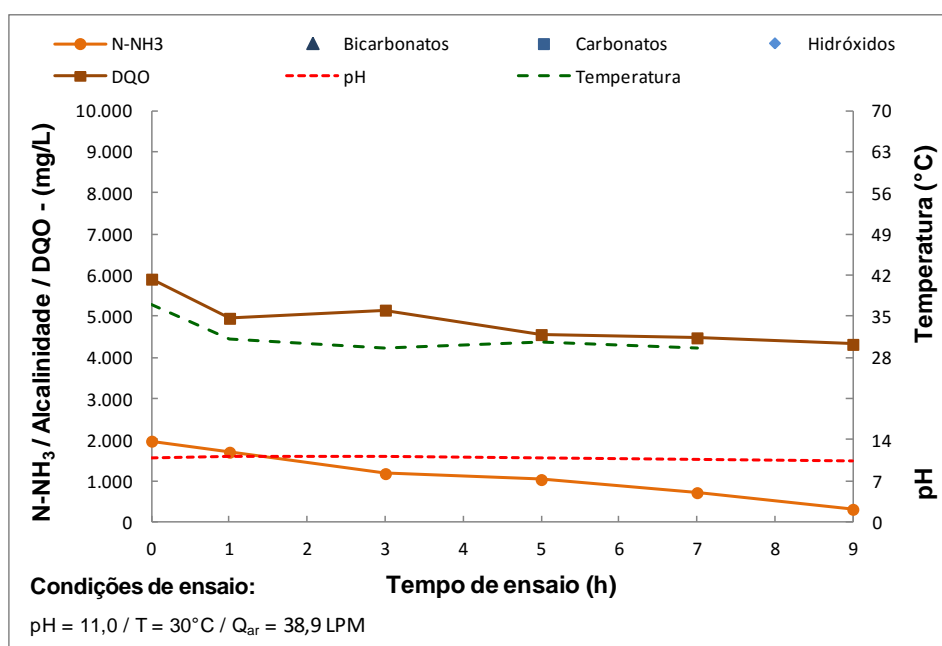
**Ensaio 3**



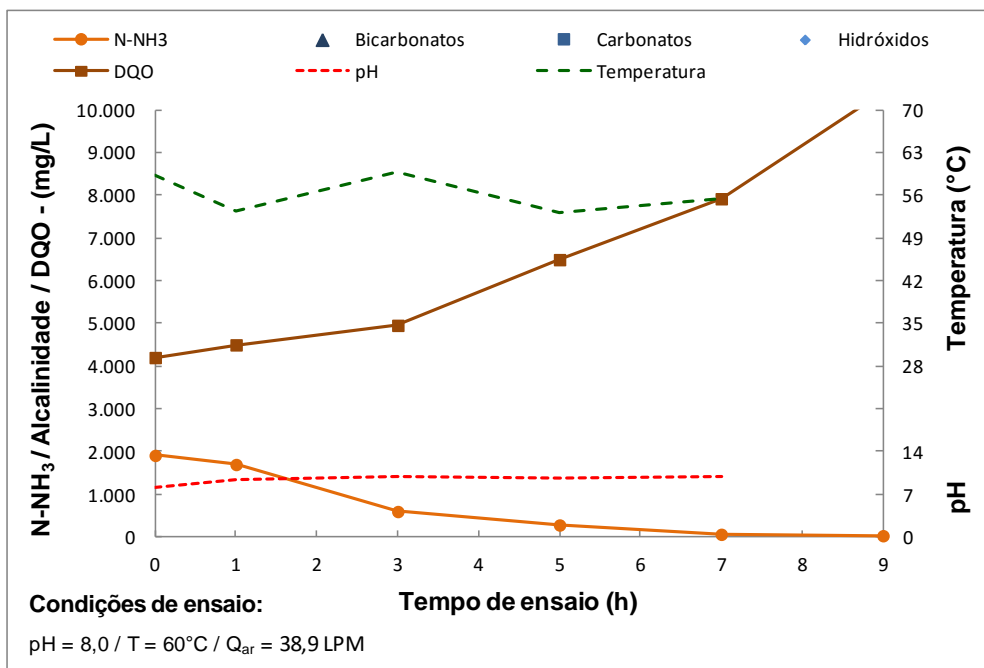
**Ensaio 4**



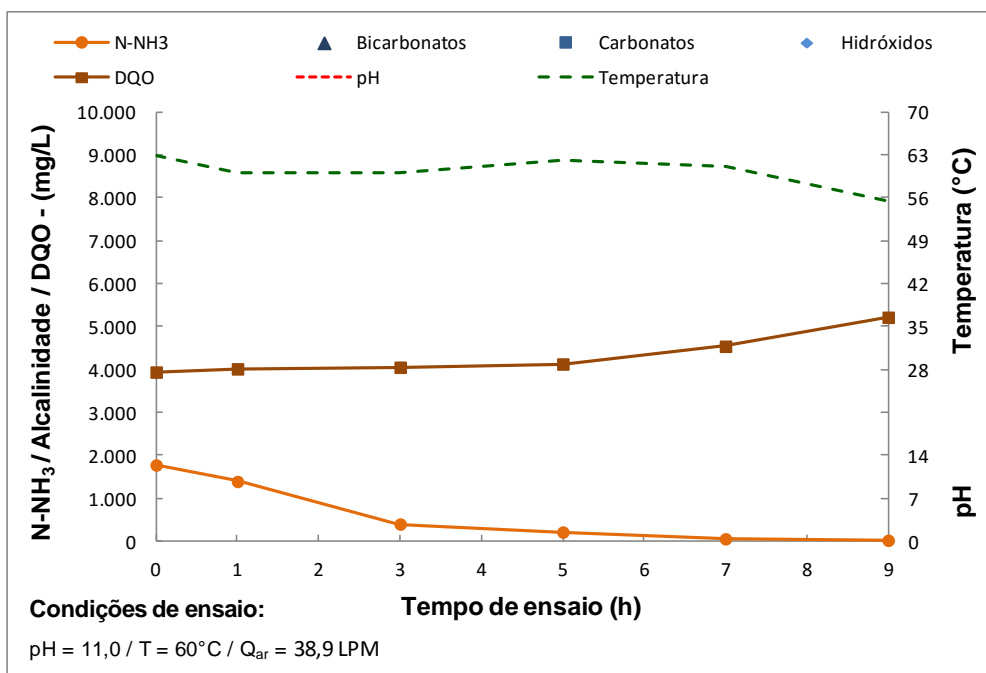
**Ensaio 5**



**Ensaio 6**



**Ensaio 7**

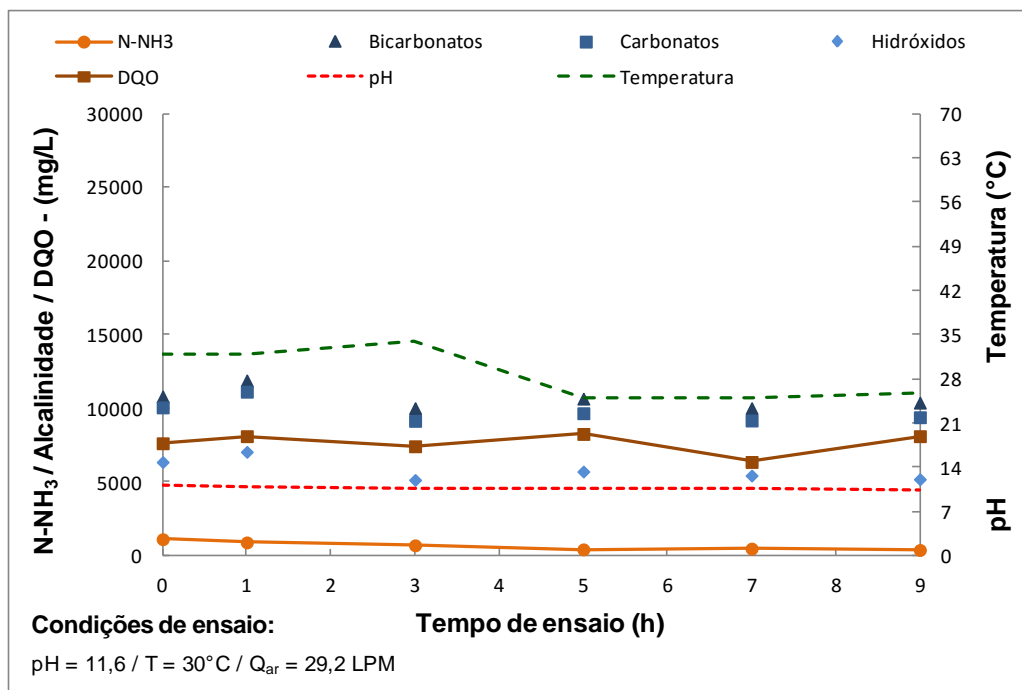


**Ensaio 8**

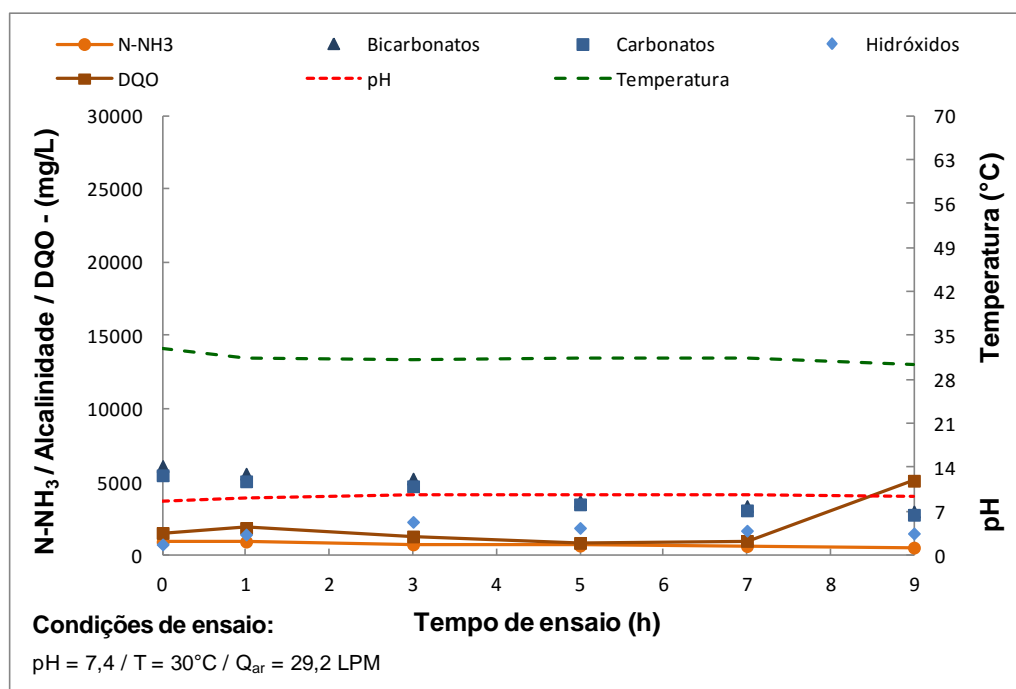


## APÊNDICE B

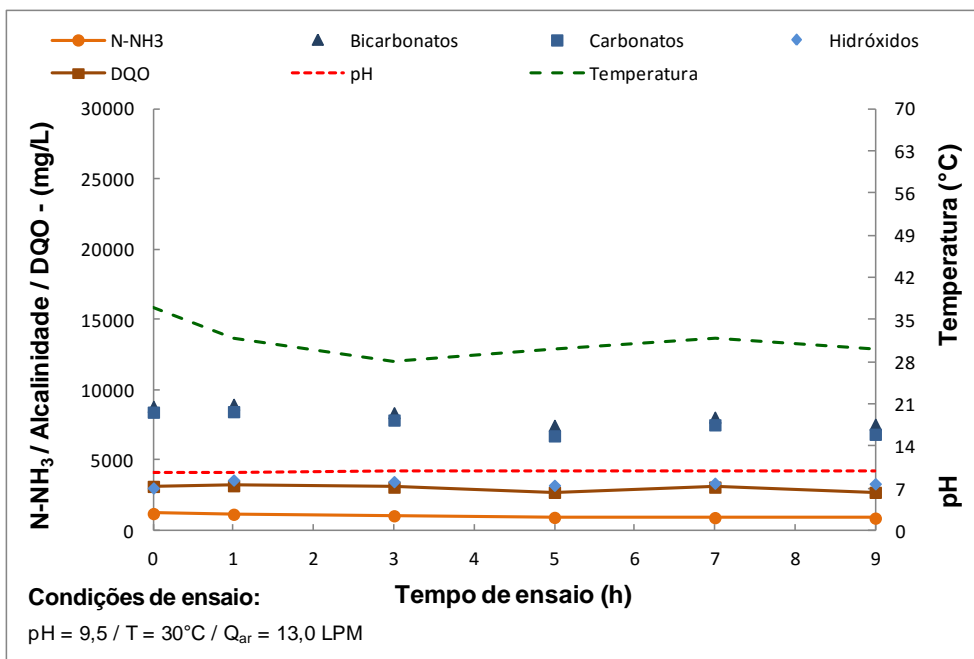
APÊNDICE B - Gráficos dos ensaios de 9 a 14 realizados na etapa de otimização (*Fase I*) dos parâmetros operacionais (pH e vazão de ar, a temperatura constante) na remoção de amônia utilizando *air stripping*. As análises físico-químicas realizadas em cada ensaio foram NAT, pH, DQO e alcalinidade.



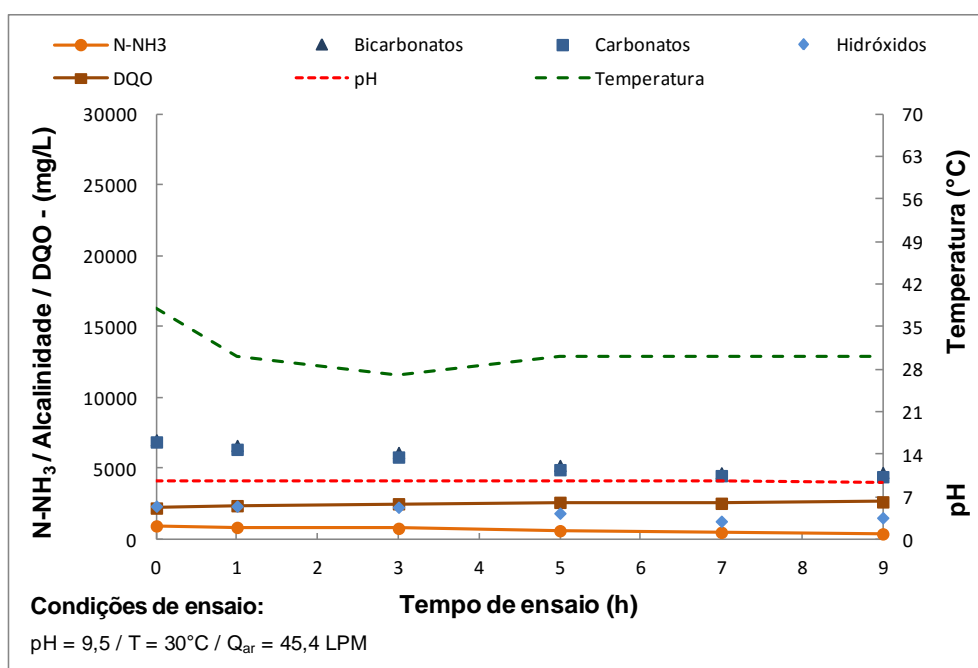
**Ensaio 9**



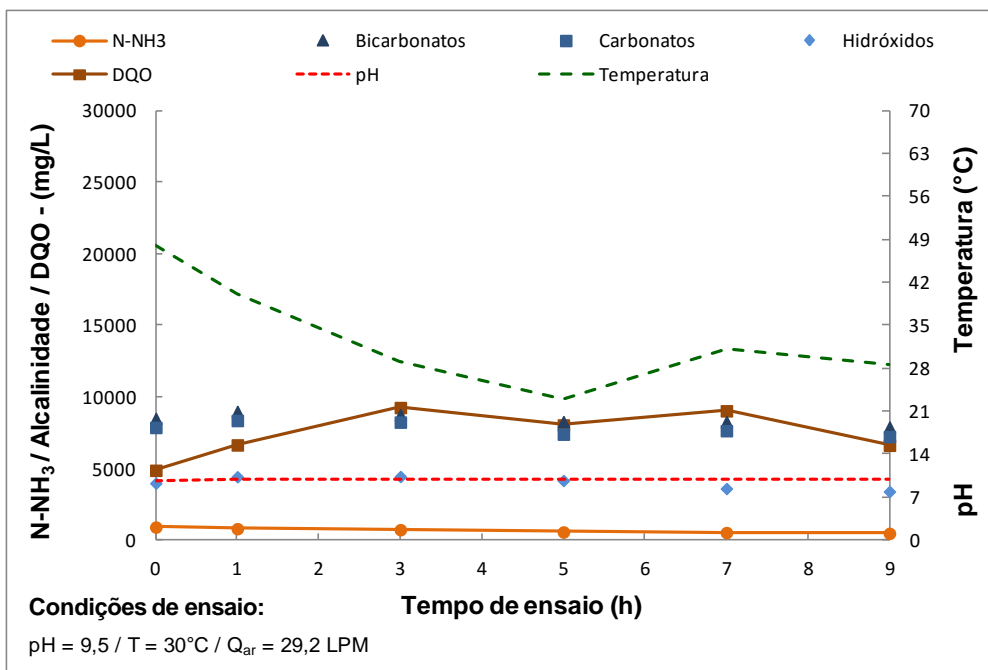
**Ensaio 10**



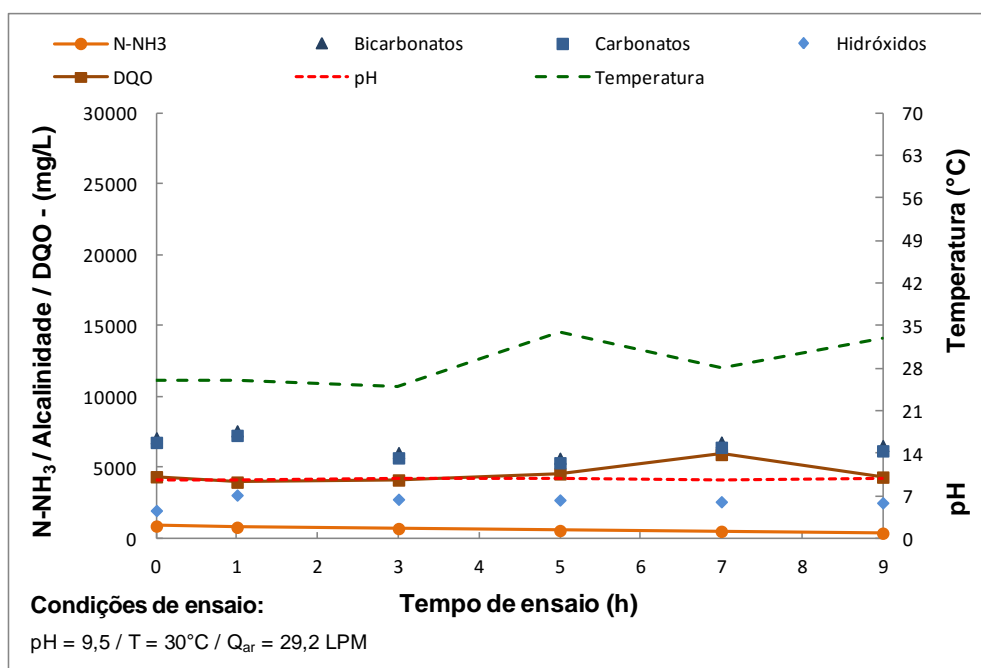
**Ensaio 11**



**Ensaio 12**



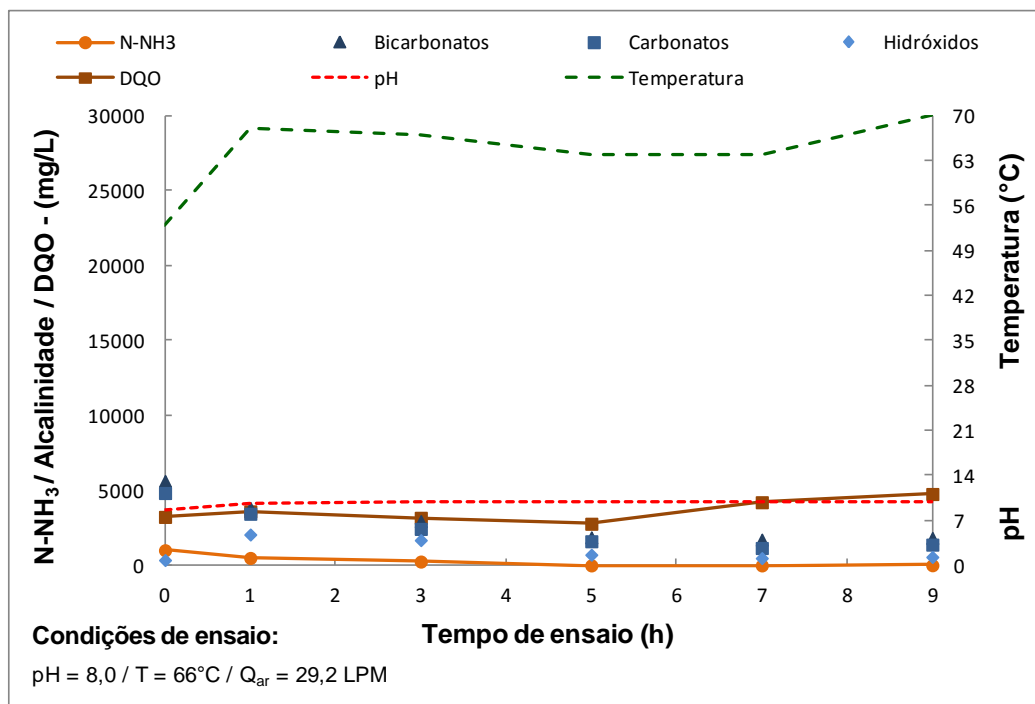
**Ensaio 13**



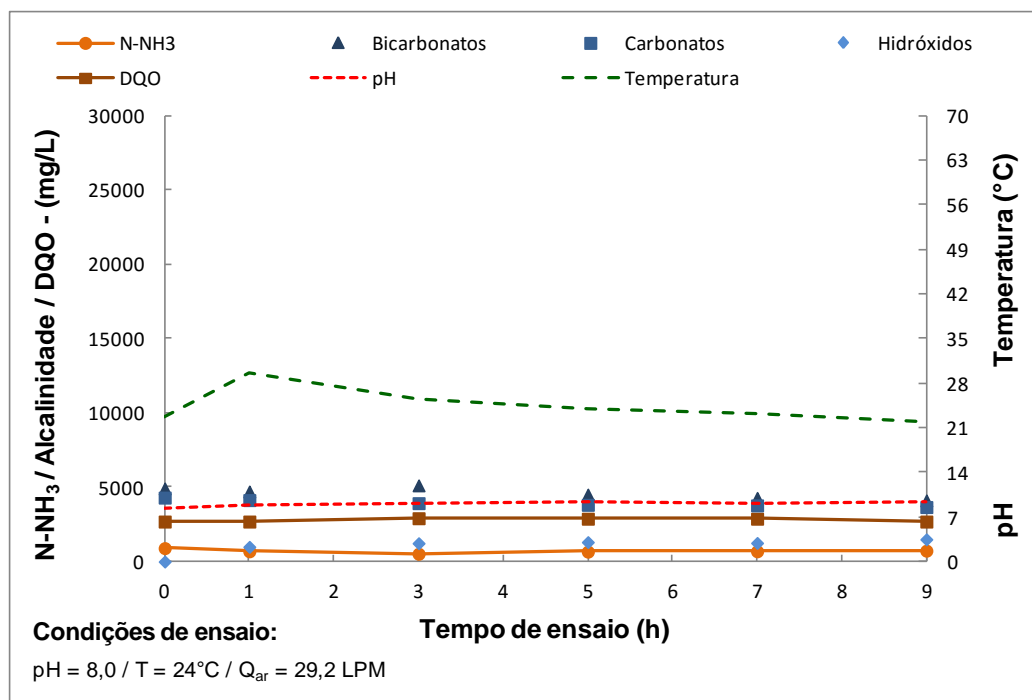
**Ensaio 14**

## APÊNDICE C

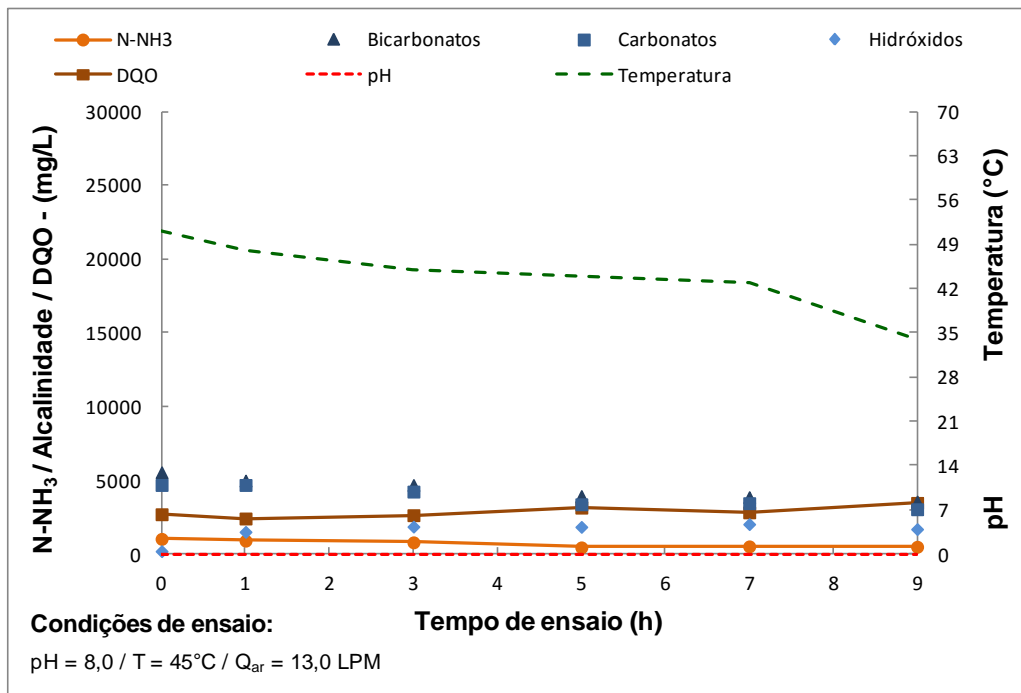
APÊNDICE C - Gráficos dos ensaios de 15 a 20 realizados na etapa de otimização (*Fase II*) dos parâmetros operacionais (temperatura e vazão de ar, a pH constante) na remoção de amônia utilizando *air stripping*. As análises físico-químicas realizadas em cada ensaio foram NAT, pH, DQO e alcalinidade.



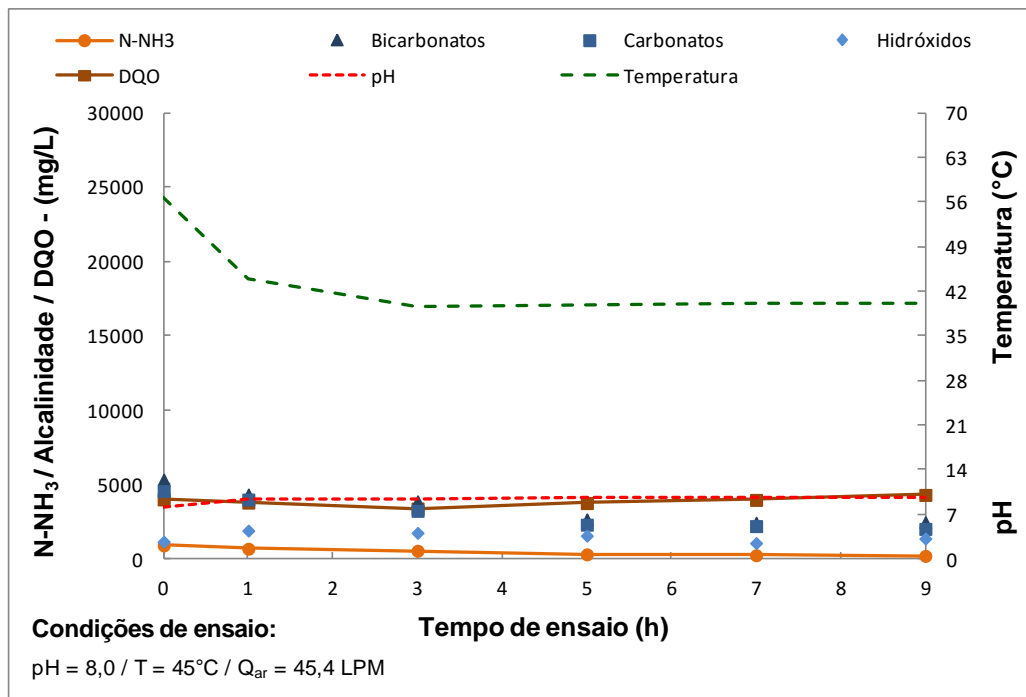
**Ensaio 15**



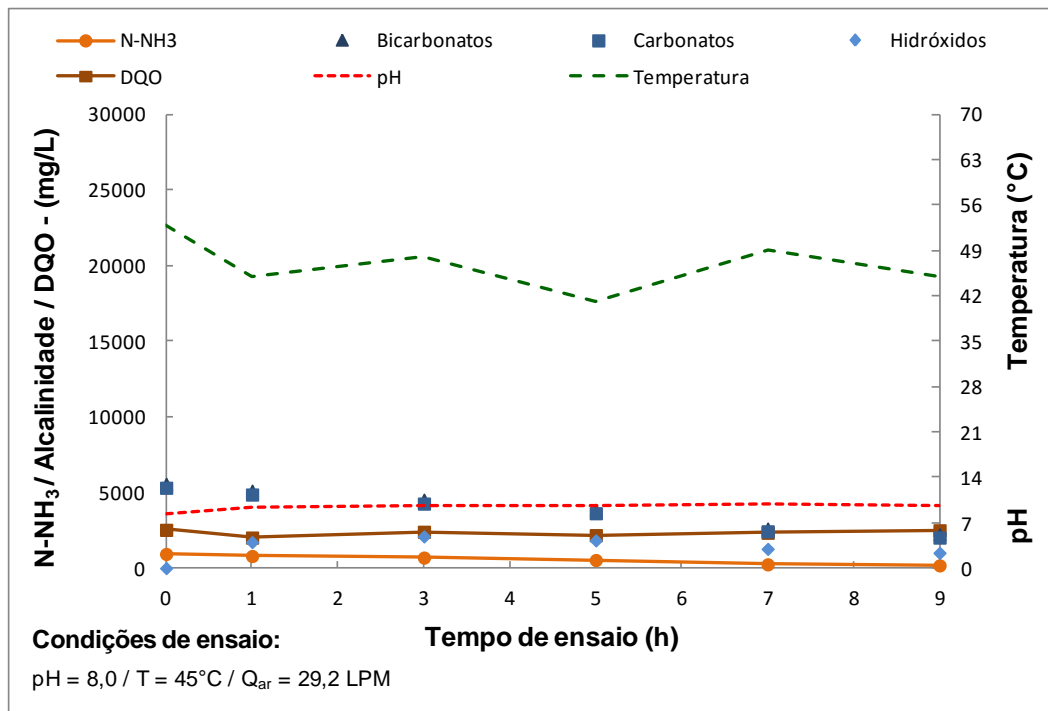
**Ensaio 16**



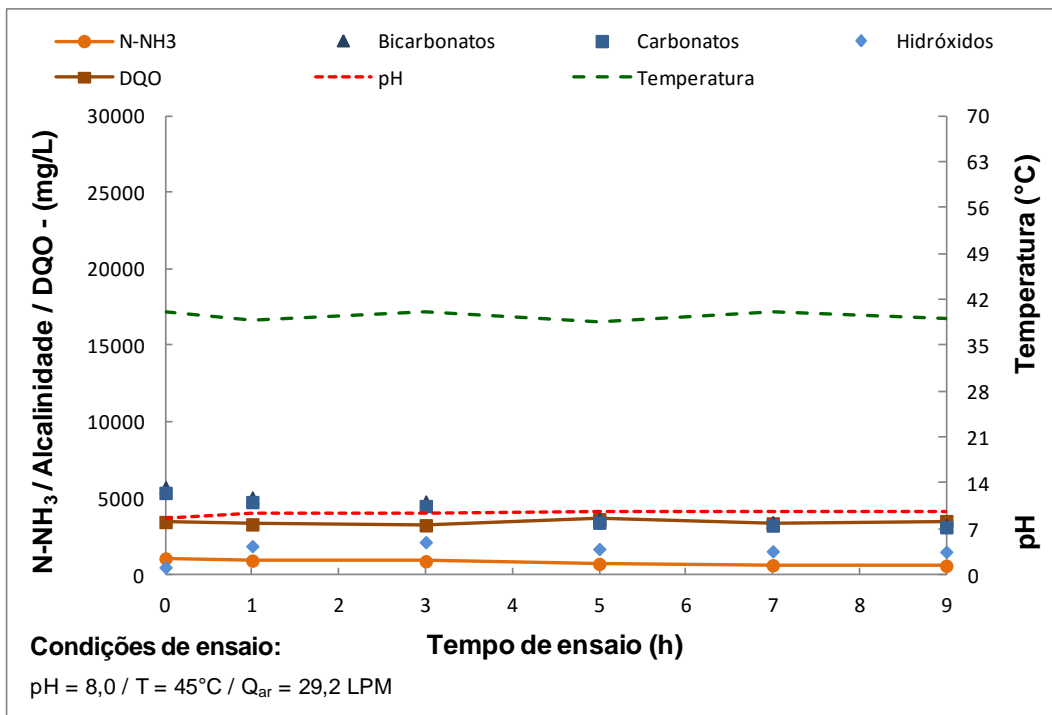
**Ensaio 17**



**Ensaio 18**



**Ensaio 19**

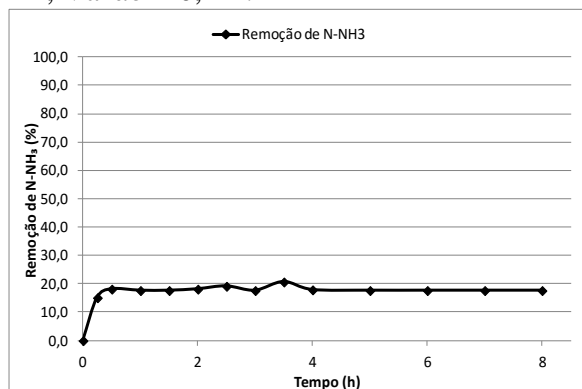
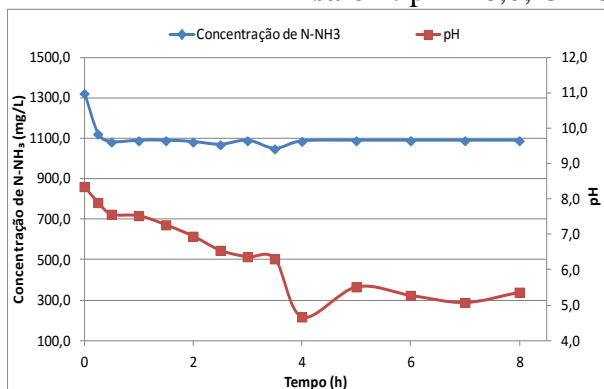


**Ensaio 20**

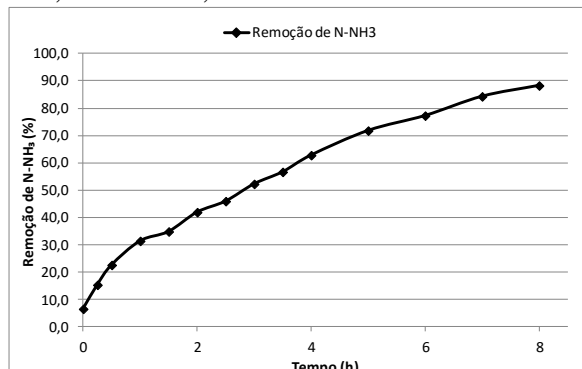
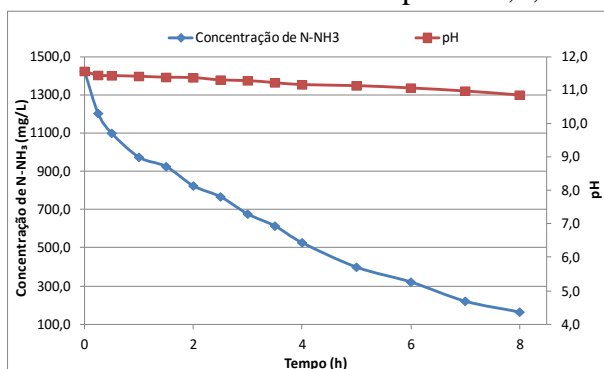
## APÊNDICE D

APÊNDICE D - Gráficos dos ensaios de 1 a 8 realizados na etapa de avaliação dos parâmetros operacionais (pH, vazão das fases líquidas e concentração da solução ácida) na remoção e recuperação de amônia utilizando membranas contactoras.

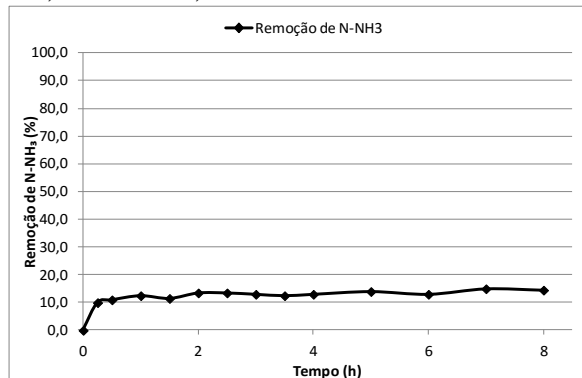
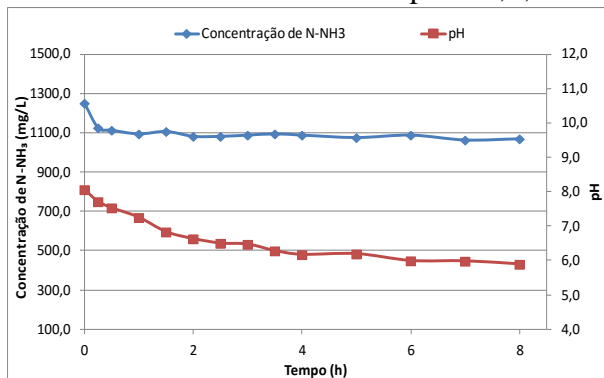
**Ensaio 1:** pH = 8,0; C = 0,1 M; Vazão = 0,1 L.min<sup>-1</sup>



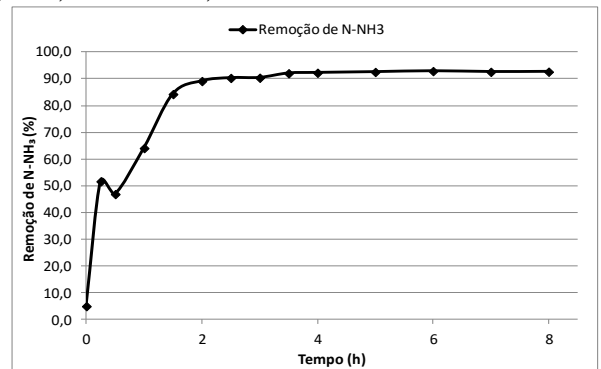
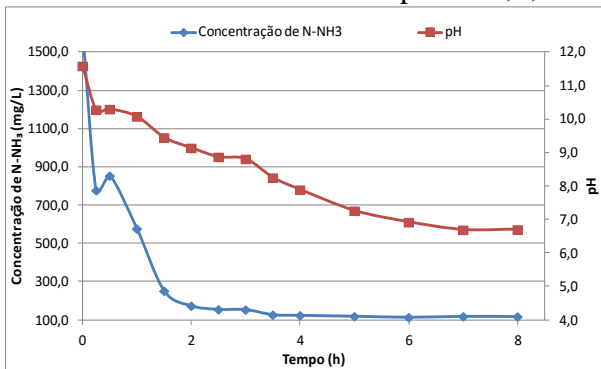
**Ensaio 2:** pH = 11,5; C = 0,1 M; Vazão = 0,1 L.min<sup>-1</sup>



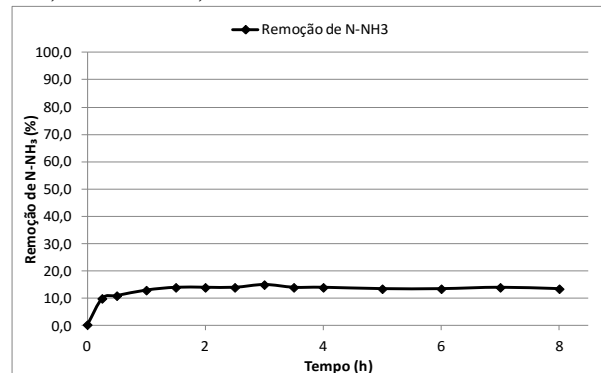
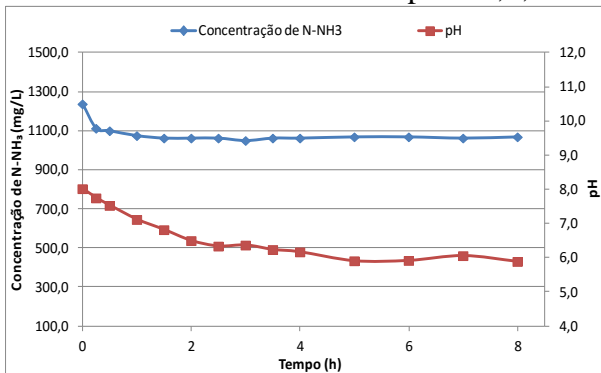
**Ensaio 3:** pH = 8,0; C = 0,4 M; Vazão = 0,1 L.min<sup>-1</sup>



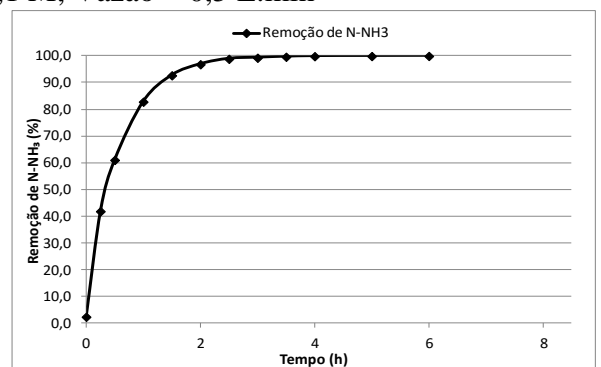
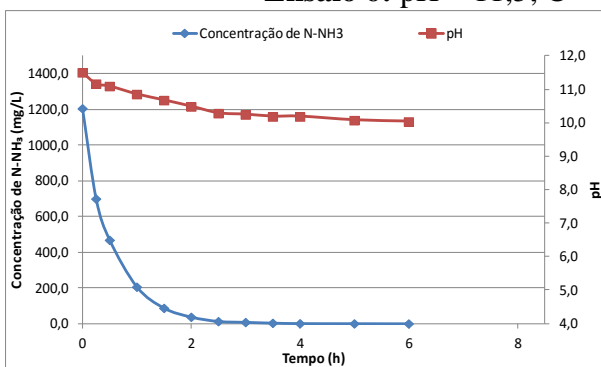
**Ensaio 4:** pH = 11,5; C = 0,4 M; Vazão = 0,1 L.min<sup>-1</sup>



**Ensaio 5:** pH = 8,0; C = 0,1 M; Vazão = 0,5 L.min<sup>-1</sup>

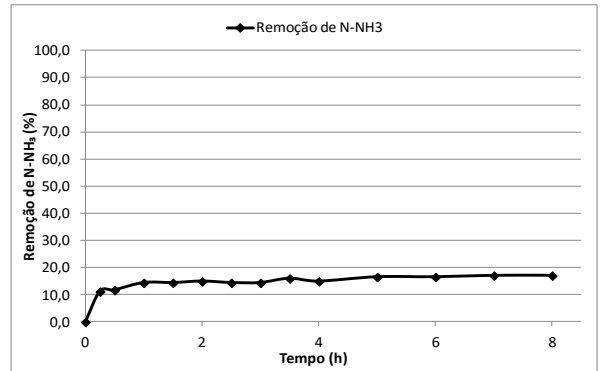
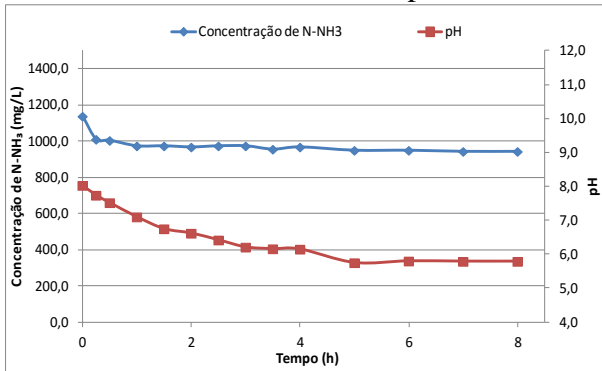


**Ensaio 6:** pH = 11,5; C = 0,1 M; Vazão = 0,5 L.min<sup>-1</sup>

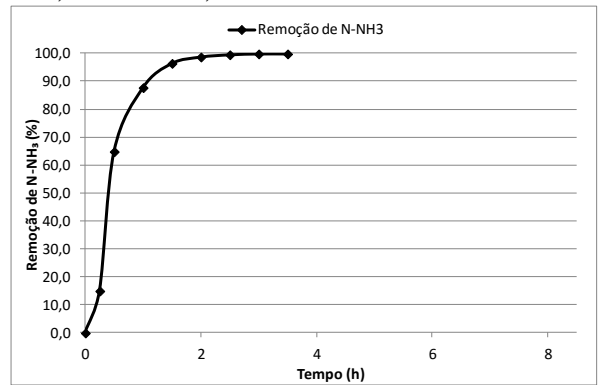
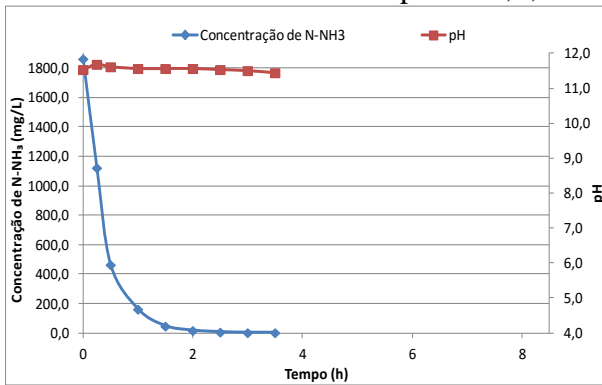




**Ensaio 7:** pH = 8,0; C = 0,4 M; Vazão = 0,5 L.min<sup>-1</sup>



**Ensaio 8:** pH = 11,5; C = 0,4 M; Vazão = 0,5 L.min<sup>-1</sup>

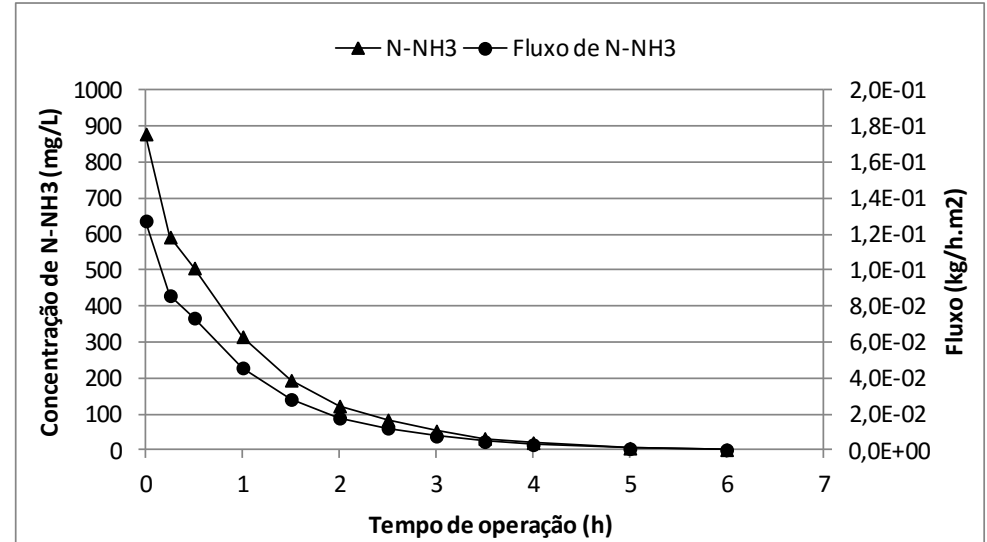
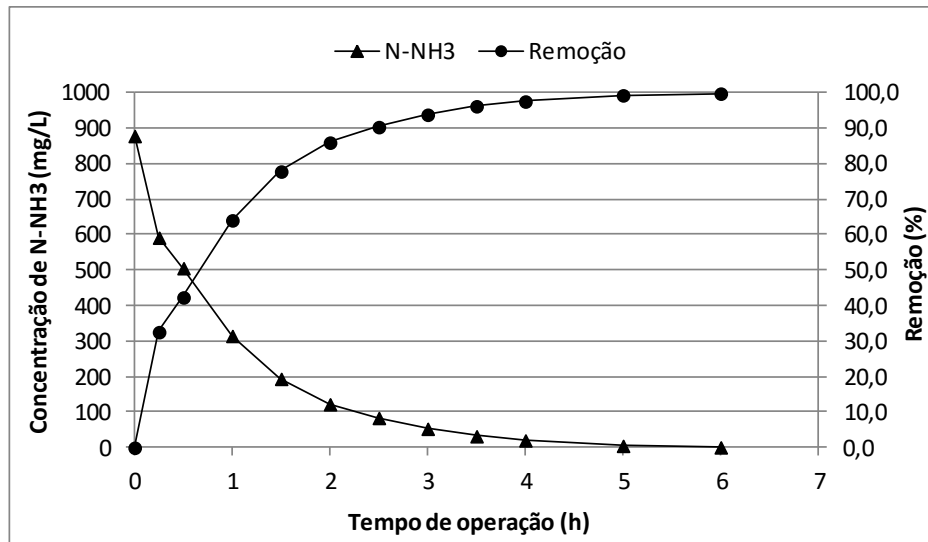


## **APÊNDICE E**

APÊNDICE E - Tabelas e gráficos dos ensaios de 1 a 4 realizados na etapa de otimização dos parâmetros operacionais (pH e vazão das fases líquidas) na remoção e recuperação de amônia utilizando membranas contactoras.

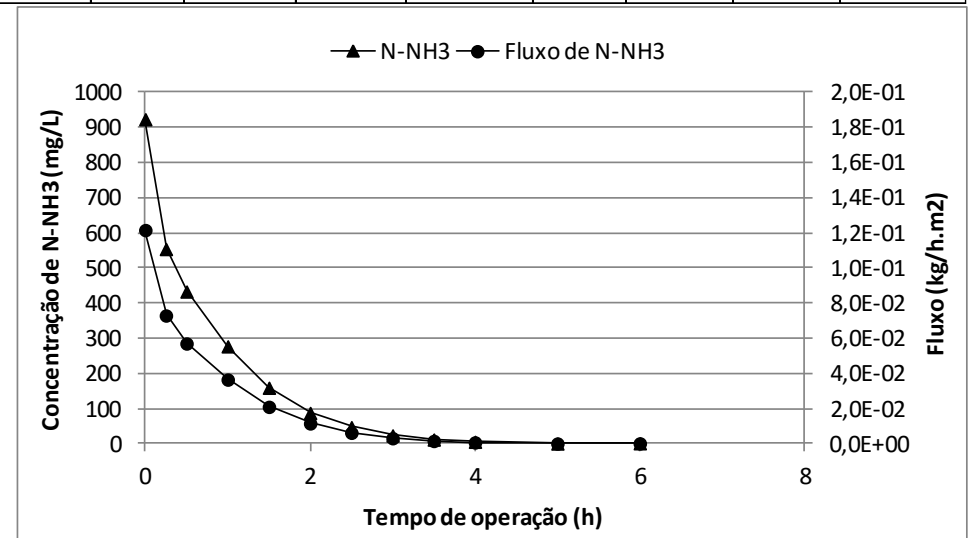
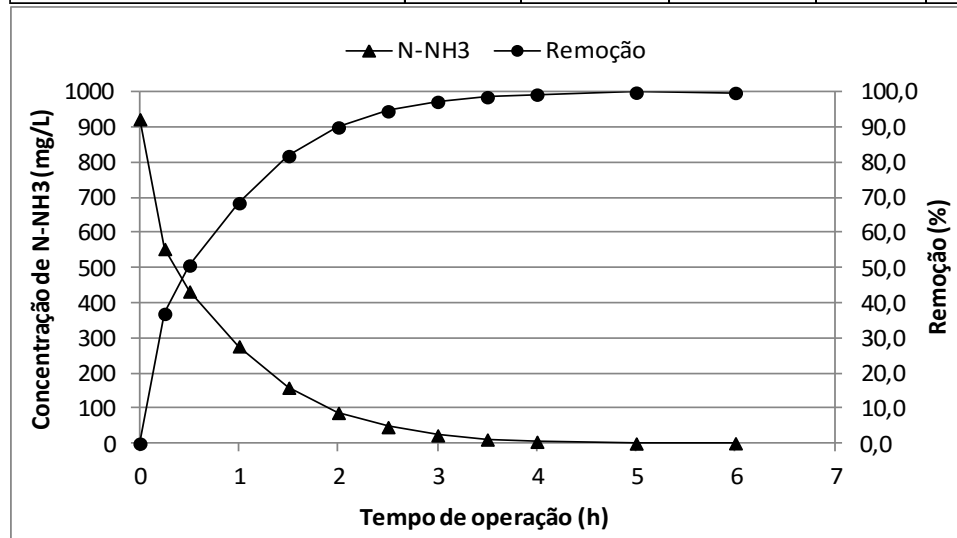
**Ensaio 1: pH = 10; C = 0,4 M; Vazão = 0,5 L.min<sup>-1</sup>**

Resumo de Resultados do Teste													
Tempo	h	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
N-NH <sub>3</sub> Total	mg/L	879	592	506	315	194	123	84	54	32	21	5	1
pH	—	10,1	10,0	10,0	9,9	9,8	9,8	9,7	9,7	9,7	9,7	9,6	9,6
Cor Aparente	mg/L	923	911	905	916	924	927	918	946	949	935	940	919
Condutividade	mS/cm	15,5	15,0	14,8	14,5	14,2	14,1	13,9	13,2	13,3	13,3	13,2	13,1
Alcalinidade	mg/L	9792	8429	7891	6169	6779	6348	6348	6205	6097	6097	5972	5595
DQO	mg/L	1588	1435	1472	1514	1430	1314	1443	1414	1568	1588	1447	1472
COT	mg/L	437,8	436,5	421,1	443,0	410,3	452,8	436,9	445,2	472,8	414,8	456,2	436,1
NT	mg/L	2385,0	449,3	384,5	875,2	548,8	120,3	93,1	76,4	59,6	50,3	38,8	34,0
Remoção de N-NH <sub>3</sub>	%	0,0	32,6	42,4	64,1	77,9	86,1	90,4	93,9	96,3	97,6	99,4	99,9
Vazão de N-NH <sub>3</sub> total	mg/h	26374,7	17774,3	15194,1	9460,5	5829,2	3679,1	2522,8	1605,4	974,7	621,1	162,5	34,4
Vazão de N-NH <sub>3</sub> na membrana	mg/h	22946,0	15463,6	13218,9	8230,6	5071,4	3200,8	2194,8	1396,7	848,0	540,4	141,3	29,9
Fluxo de N-NH <sub>3</sub> na membrana	mg/h.m <sub>2</sub>	127477,7	85908,9	73438,2	45725,7	28174,4	17782,2	12193,5	7759,5	4711,1	3002,2	785,2	166,3
Fluxo de N-NH <sub>3</sub> na membrana	kg/h.m <sub>2</sub>	0,1275	0,0859	0,0734	0,0457	0,0282	0,0178	0,0122	0,0078	0,0047	0,0030	0,0008	0,0002



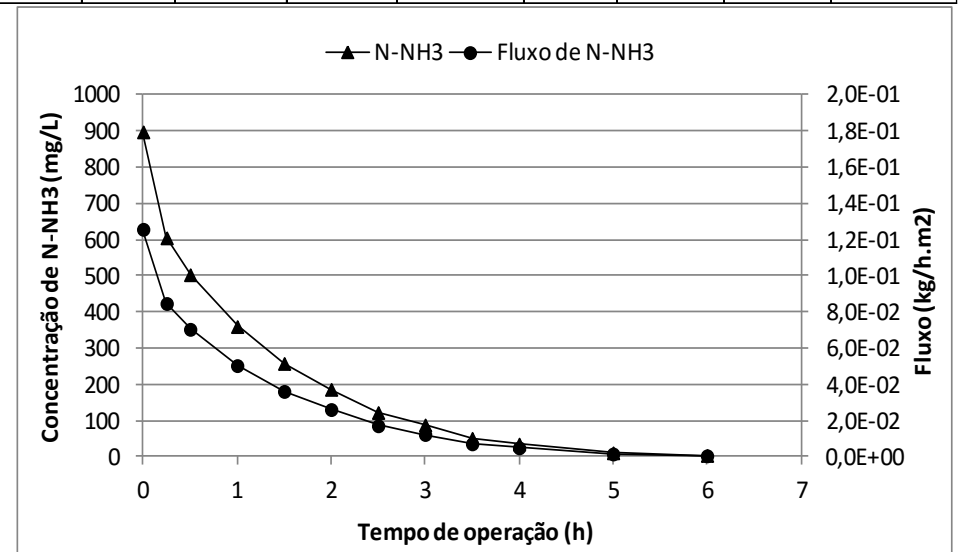
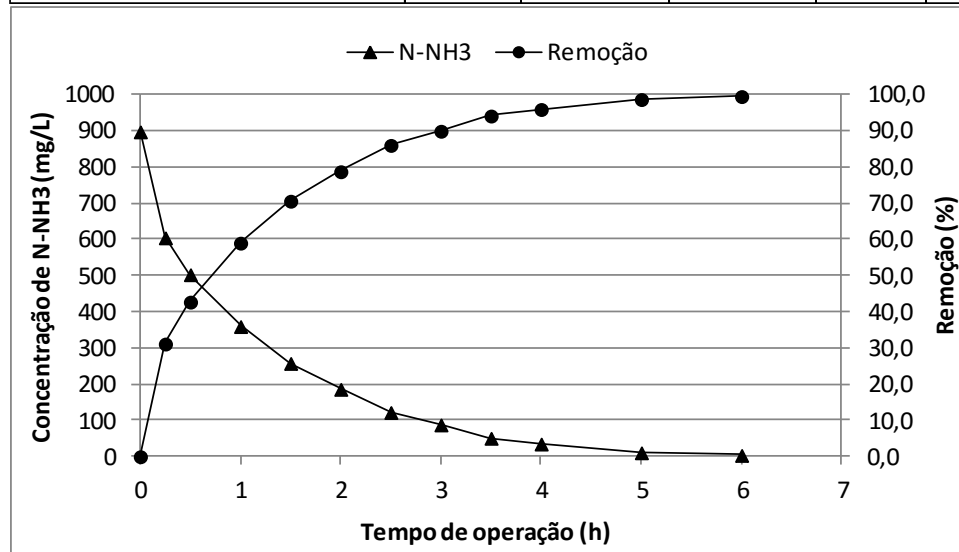
**Ensaio 2: pH = 10; C = 0,1 M; Vazão = 0,5 L.min<sup>-1</sup>**

Resumo de Resultados do Teste													
Tempo	h	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
N-NH <sub>3</sub> Total	mg/L	924	554	433	277	159	88	47	24	12	5	1	1
pH	—	10,2	10,2	10,1	10,1	10,0	10,0	10,0	10,0	9,9	9,9	9,9	10,0
Cor Aparente	mg/L	1013	1028	975	1014	1018	1033	1030	1021	1006	1005	984	996
Condutividade	mS/cm	16,7	15,8	15,6	15,5	15,3	15,4	15,7	15,7	15,5	15,7	15,7	16,3
Alcalinidade	mg/L	10186	8644	7998	7335	6994	6743	6456	6510	6492	6456	6492	6635
DQO	mg/L	1329	1337	1356	1333	1192	1300	1342	1371	1337	1279	1288	1296
COT	mg/L	454,1	431,9	422,8	421,8	434,1	372,2	382,3	409,2	392,8	418,1	387,7	394,2
NT	mg/L	1449,5	483,7	371,1	230,2	273,7	89,8	64,6	52,0	40,5	33,8	28,7	34,7
Remoção de N-NH <sub>3</sub>	%	0,0	37,0	50,7	68,5	81,9	90,0	94,6	97,3	98,7	99,4	99,9	99,9
Vazão de N-NH <sub>3</sub> total	mg/h	27712,5	16627,5	12996,2	8313,8	4778,0	2627,9	1414,3	707,1	353,6	162,5	15,3	36,3
Vazão de N-NH <sub>3</sub> na membrana	mg/h	21892,9	13135,7	10267,0	6567,9	3774,6	2076,1	1117,3	558,6	279,3	128,3	12,1	28,7
Fluxo de N-NH <sub>3</sub> na membrana	mg/h.m <sub>2</sub>	121627,3	72976,4	57039,0	36488,2	20970,2	11533,6	6207,2	3103,6	1551,8	713,0	67,1	159,4
Fluxo de N-NH <sub>3</sub> na membrana	kg/h.m <sub>2</sub>	0,1216	0,0730	0,0570	0,0365	0,0210	0,0115	0,0062	0,0031	0,0016	0,0007	0,0001	0,0002



**Ensaio 3: pH = 12; C = 0,4 M; Vazão = 0,5 L.min<sup>-1</sup>**

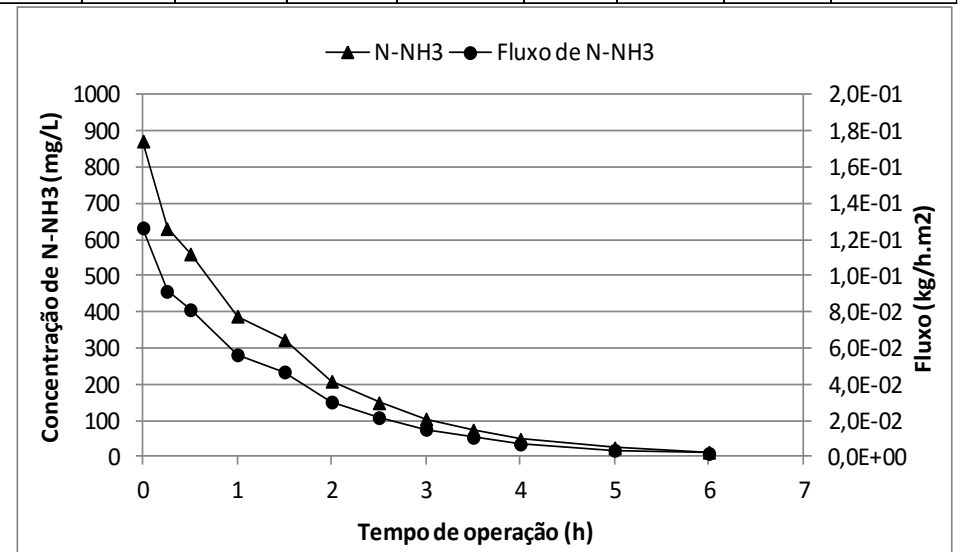
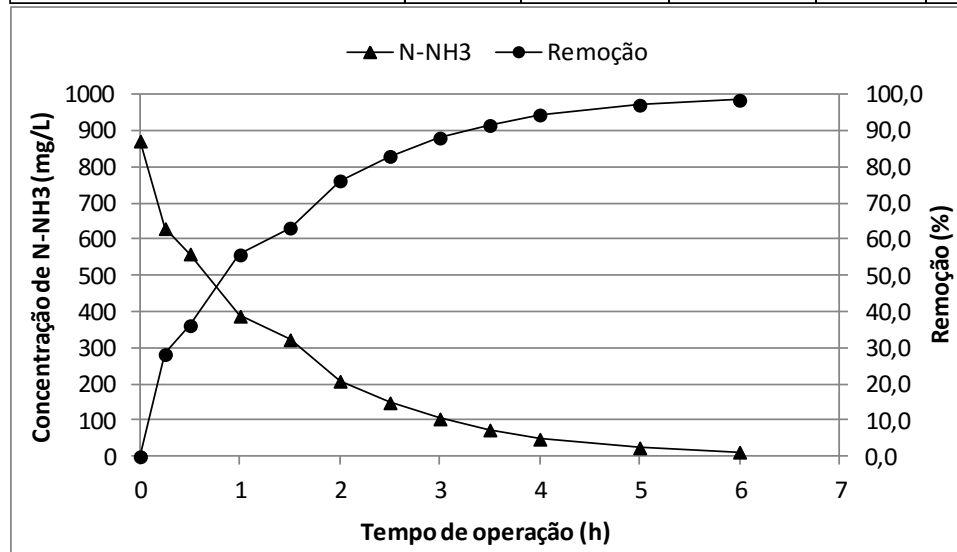
Resumo de Resultados do Teste													
Tempo	h	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
N-NH <sub>3</sub> Total	mg/L	898	605	503	360	258	186	122	88	51	35	11	4
pH	—	12,1	12,0	12,0	12,0	11,9	11,9	11,8	11,8	11,8	11,8	11,7	11,7
Cor Aparente	mg/L	992	837	949	746	768	777	756	760	737	753	723	710
Condutividade	mS/cm	137,4	126,6	134,0	119,8	135,4	129,8	145,7	142,4	141,3	131,2	127,1	203,5
Alcalinidade	mg/L	13020	7711	11208	10240	9989	9827	9272	9218	9003	8967	8608	8608
DQO	mg/L	1427	1246	1283	1251	1242	1259	1251	1251	1263	1246	1251	1273
COT	mg/L	325,8	368,3	362,5	321,2	314,8	286,2	275,3	295,9	308,9	295,1	284,3	302,0
NT	mg/L	672,3	284,7	325,3	91,7	108,6	88,6	51,4	75,5	57,8	48,1	32,6	28,8
Remoção de N-NH <sub>3</sub>	%	0,0	31,2	42,8	59,1	70,7	78,8	86,1	90,0	94,2	96,0	98,8	99,6
Vazão de N-NH <sub>3</sub> total	mg/h	26948,1	18156,5	15098,6	10798,3	7740,4	5590,3	3669,5	2637,5	1529,0	1051,2	324,9	108,9
Vazão de N-NH <sub>3</sub> na membrana	mg/h	22636,4	15251,5	12682,8	9070,6	6501,9	4695,8	3082,4	2215,5	1284,3	883,0	272,9	91,5
Fluxo de N-NH <sub>3</sub> na membrana	mg/h.m <sub>2</sub>	125757,6	84730,3	70459,9	50392,2	36121,9	26088,0	17124,4	12308,2	7135,2	4905,4	1516,2	508,4
Fluxo de N-NH <sub>3</sub> na membrana	kg/h.m <sub>2</sub>	0,1258	0,0847	0,0705	0,0504	0,0361	0,0261	0,0171	0,0123	0,0071	0,0049	0,0015	0,0005



**Ensaio 4: pH = 12; C = 0,1 M; Vazão = 0,5 L.min<sup>-1</sup>**

**Resumo de Resultados do Teste**

Tempo	h	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
N-NH <sub>3</sub> Total	mg/L	873	631	561	389	323	209	149	104	74	48	25	13
pH	—	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,1
Cor Aparente	mg/L	1241	1119	967	972	933	917	899	913	924	880	888	927
Condutividade	mS/cm	79,8	81,9	82,4	78,8	76,5	76,6	77,1	74,0	73,6	73,6	76,6	80,7
Alcalinidade	mg/L	14526	13773	12553	12338	11675	11101	10832	10527	10437	10294	10258	10365
DQO	mg/L	1377	1375	1195	1359	1350	1314	1143	1303	1383	1303	1307	1371
COT	mg/L	278,3	336,0	342,3	378,7	325,0	336,3	333,5	308,5	298,5	278,7	200,4	168,5
NT	mg/L	660,1	444,6	382,2	310,4	204,0	259,4	105,2	85,7	68,5	55,5	27,8	17,5
Remoção de N-NH <sub>3</sub>	%	0,0	28,3	36,2	55,8	63,2	76,3	83,0	88,1	91,6	94,5	97,2	98,6
Vazão de N-NH <sub>3</sub> total	mg/h	26183,6	18921,0	16818,6	11658,4	9699,4	6259,2	4472,2	3134,4	2217,0	1452,5	735,8	378,4
Vazão de N-NH <sub>3</sub> na membrana	mg/h	22779,7	16461,3	14632,2	10142,8	8438,5	5445,5	3890,8	2726,9	1928,8	1263,7	640,2	329,2
Fluxo de N-NH <sub>3</sub> na membrana	mg/h.m <sub>2</sub>	126554,0	91451,4	81290,1	56348,8	46880,4	30252,9	21615,8	15149,5	10715,5	7020,5	3556,4	1829,0
Fluxo de N-NH <sub>3</sub> na membrana	kg/h.m <sub>2</sub>	0,1266	0,0915	0,0813	0,0563	0,0469	0,0303	0,0216	0,0151	0,0107	0,0070	0,0036	0,0018



## APÊNDICE F

APÊNDICE F - Os cromatogramas e seus respectivos espectros de massa das amostras extraídas e analisadas no CG-MS após extração líquido-líquido.

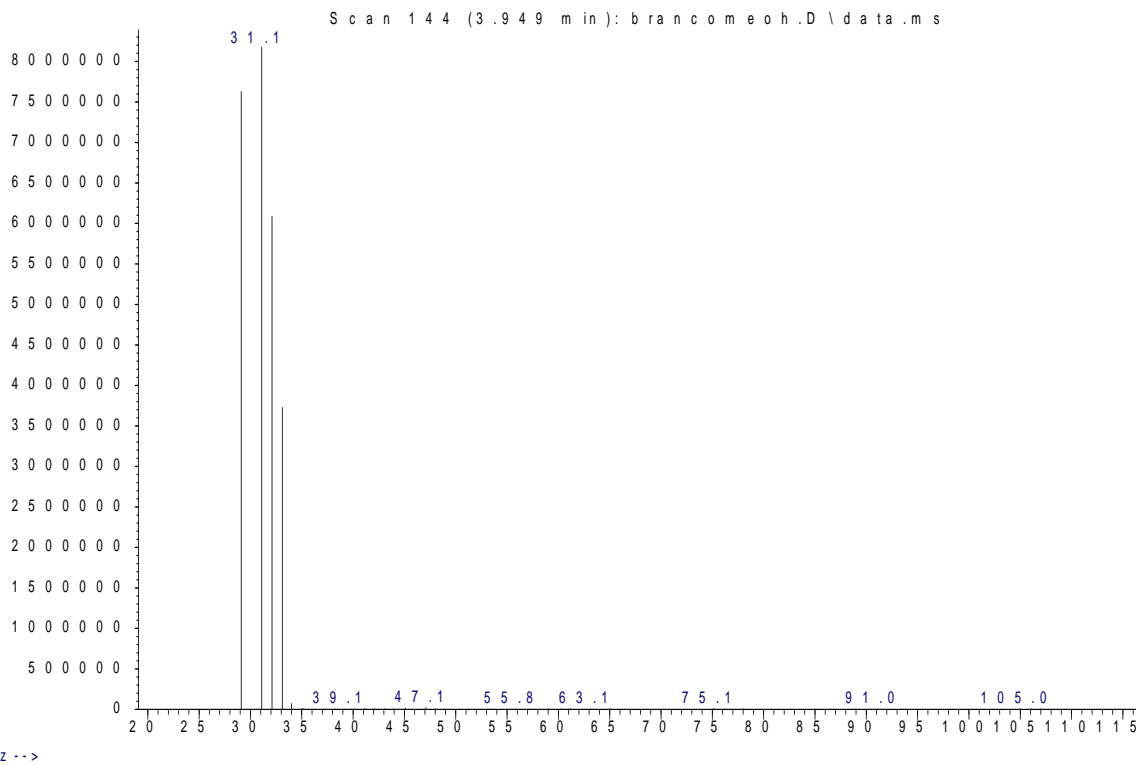
### BRANCO - Cromatograma

Abundance

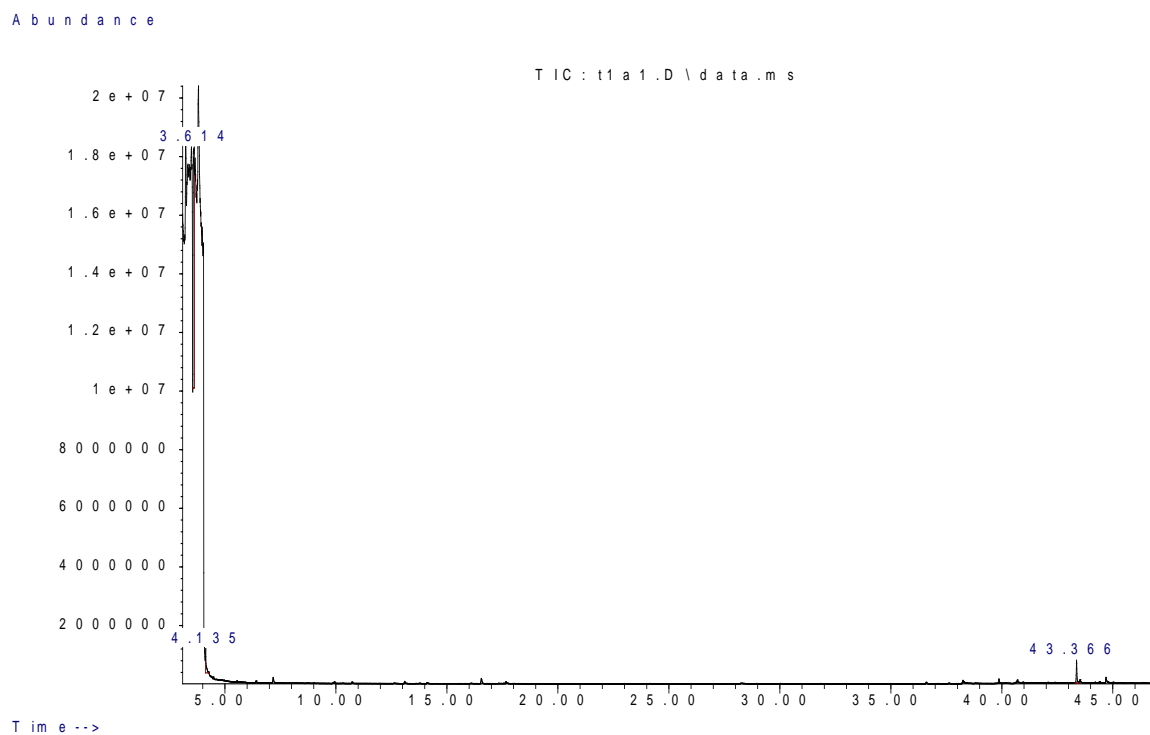


### BRANCO - Espectro de massas - Tr = 3,949 min

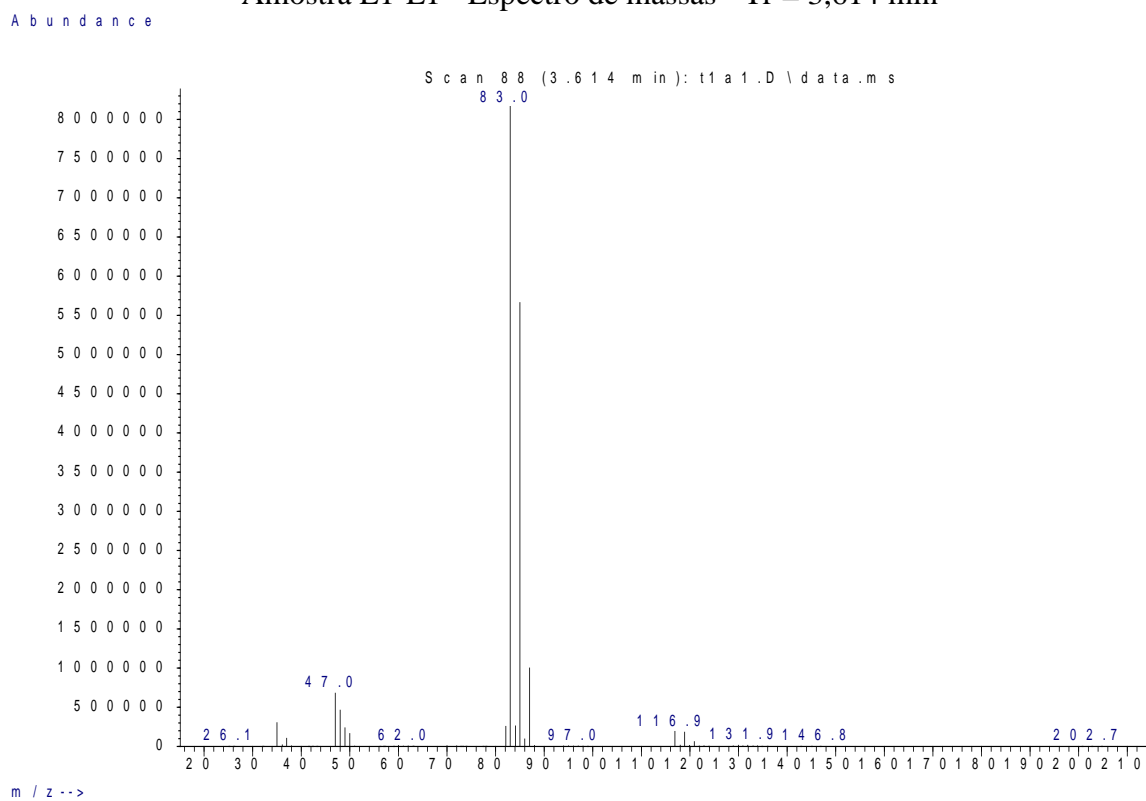
Abundance



## Amostra E1-L1 - Cromatograma

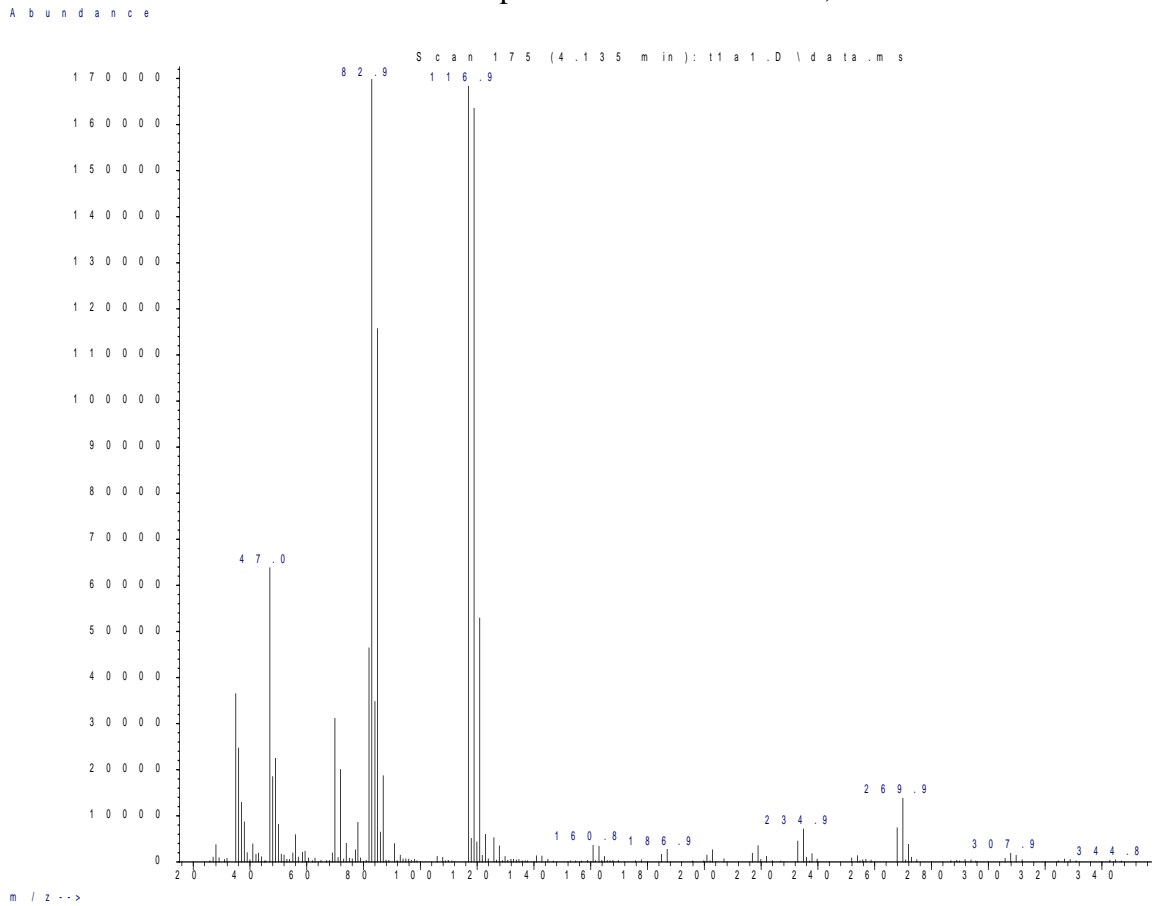


## Amostra E1-L1 - Espectro de massas - Tr = 3,614 min

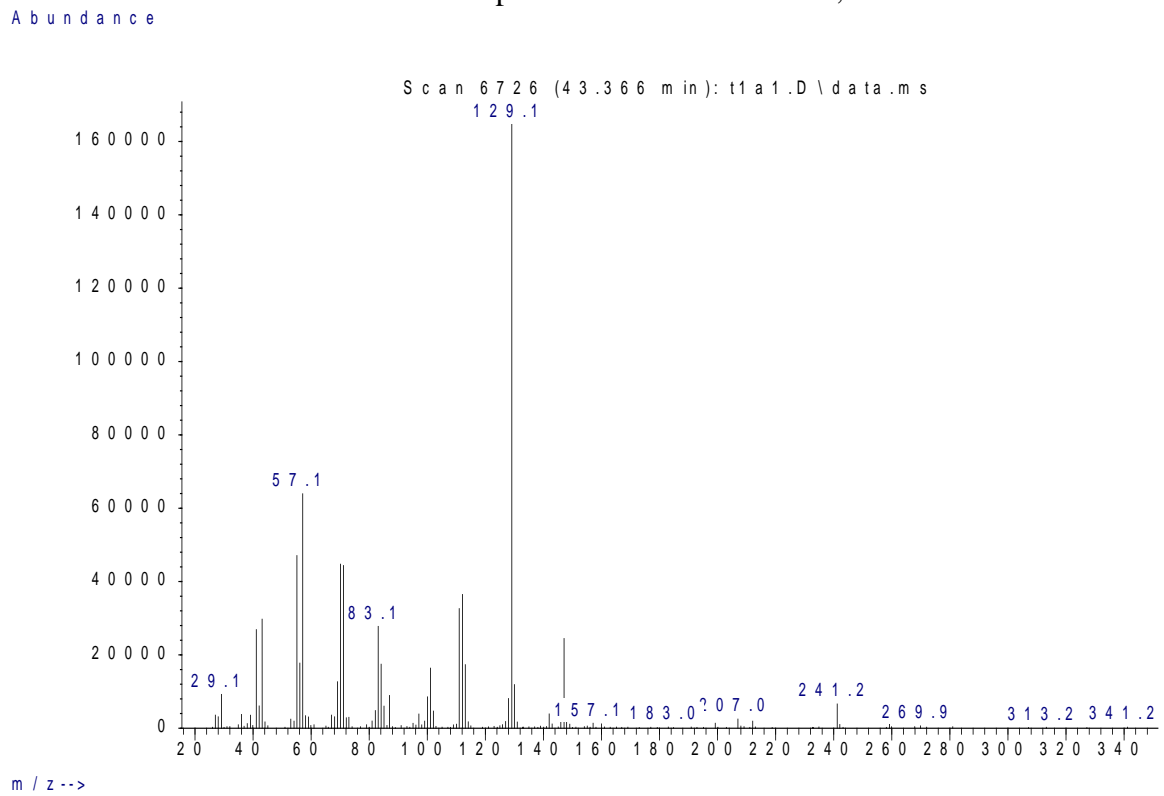




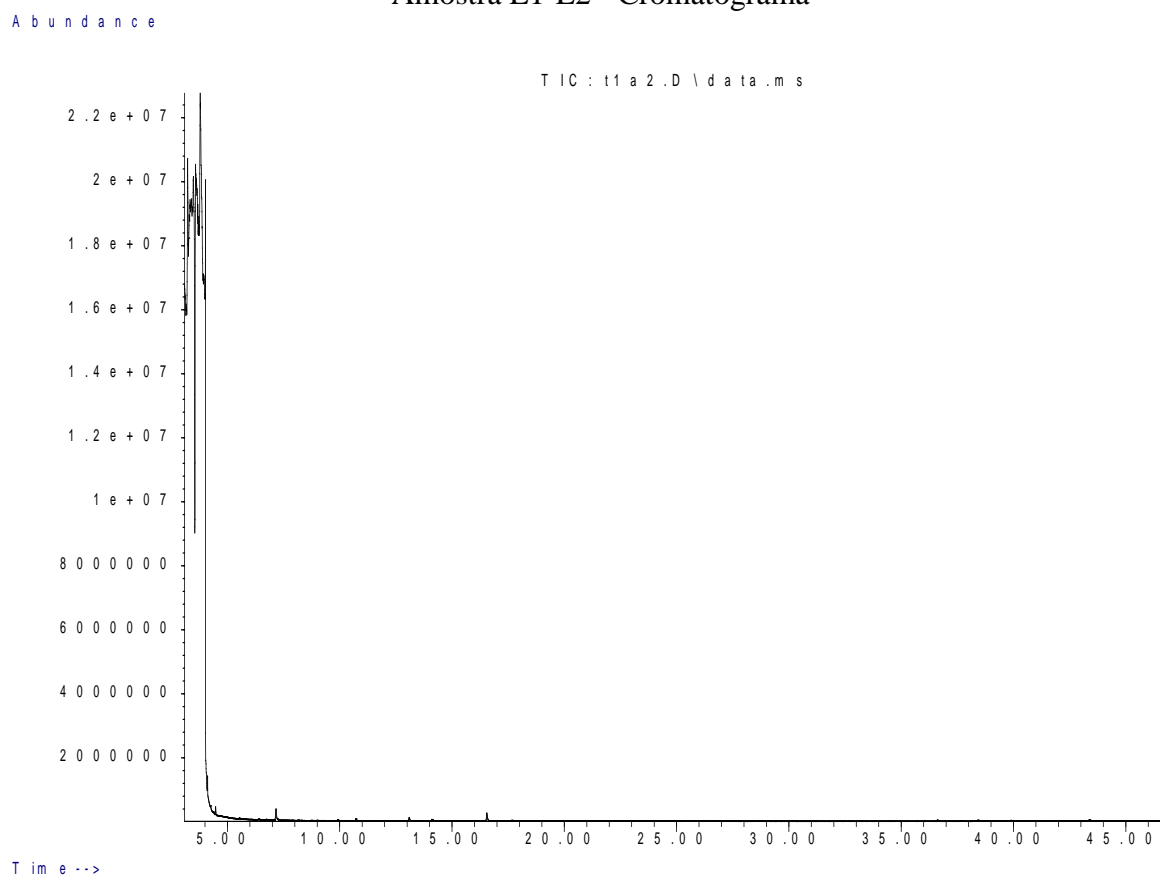
### Amostra E1-L1 - Espectro de massas - Tr = 4,135 min



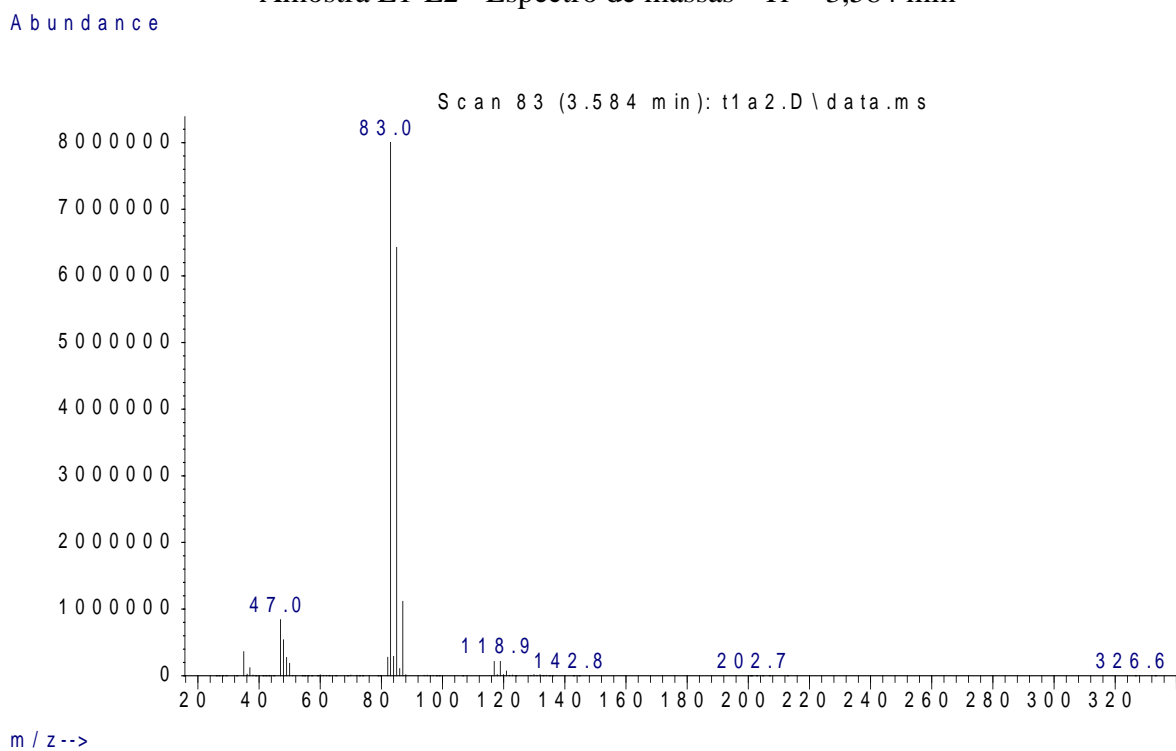
### Amostra E1-L1 - Espectro de massas - Tr = 43,366 min



### Amostra E1-L2 - Cromatograma

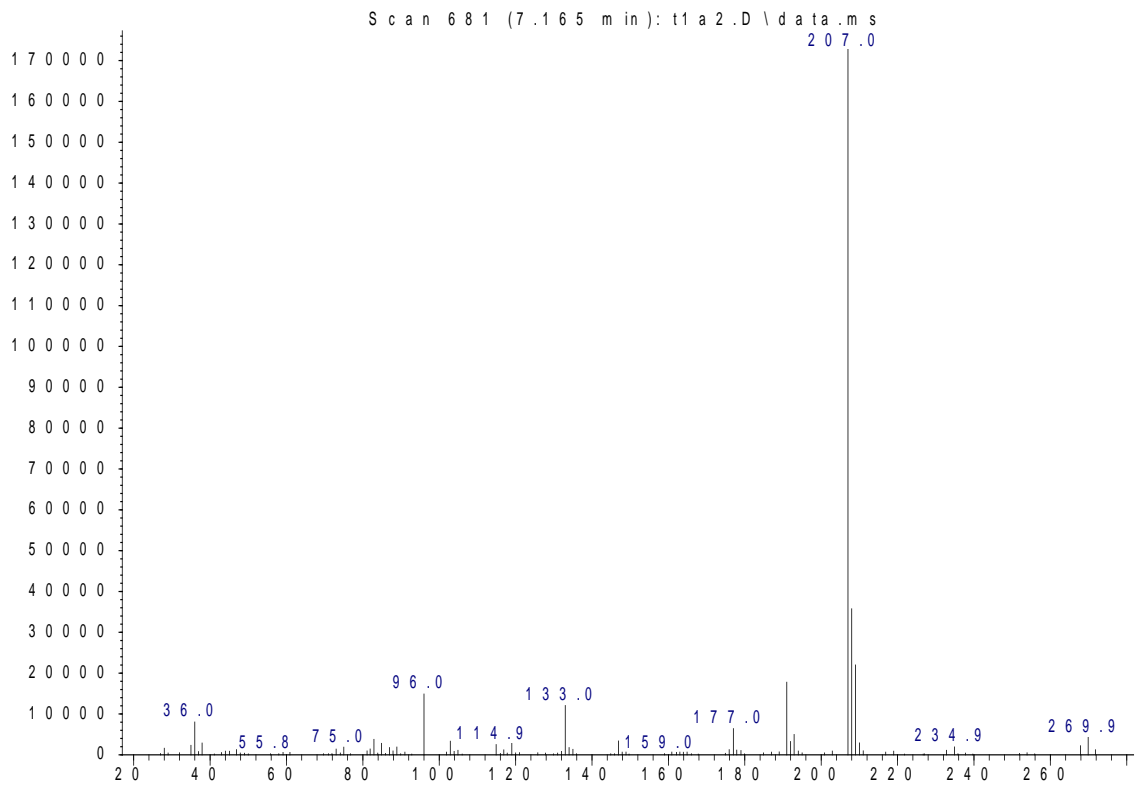


### Amostra E1-L2 - Espectro de massas - Tr = 3,584 min



### Amostra E1-L2 - Espectro de massas - Tr = 7,165 min

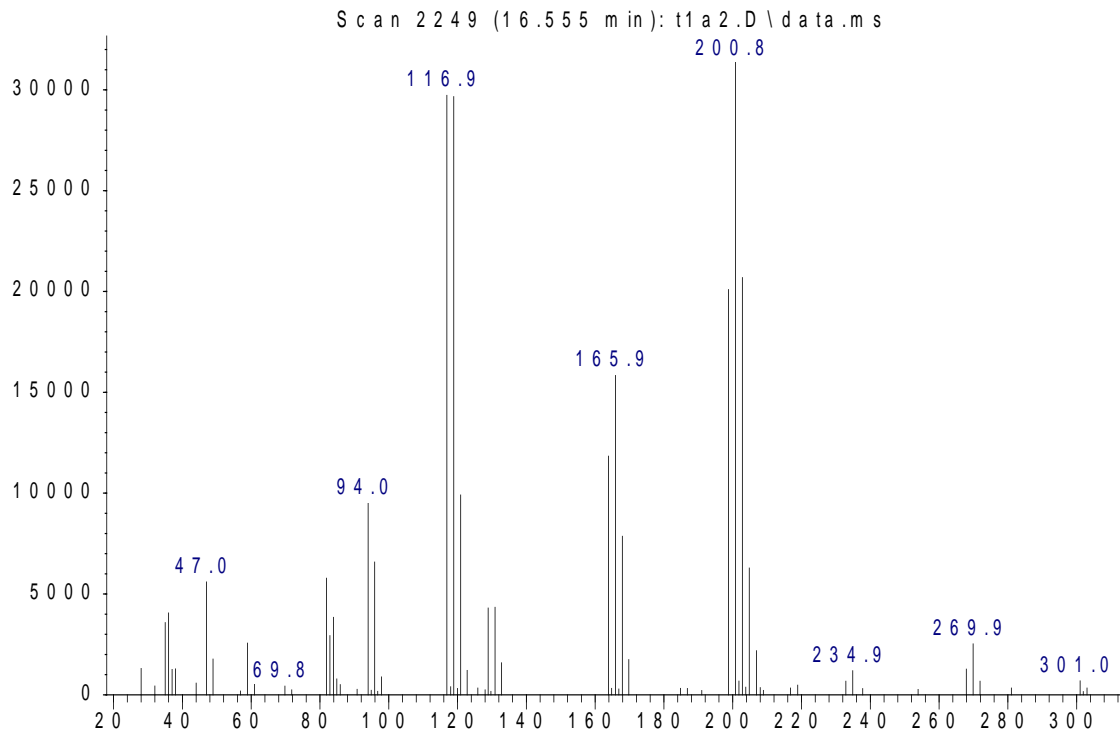
Abundance



m / z-->

### Amostra E1-L2 - Espectro de massas - Tr = 16,555 min

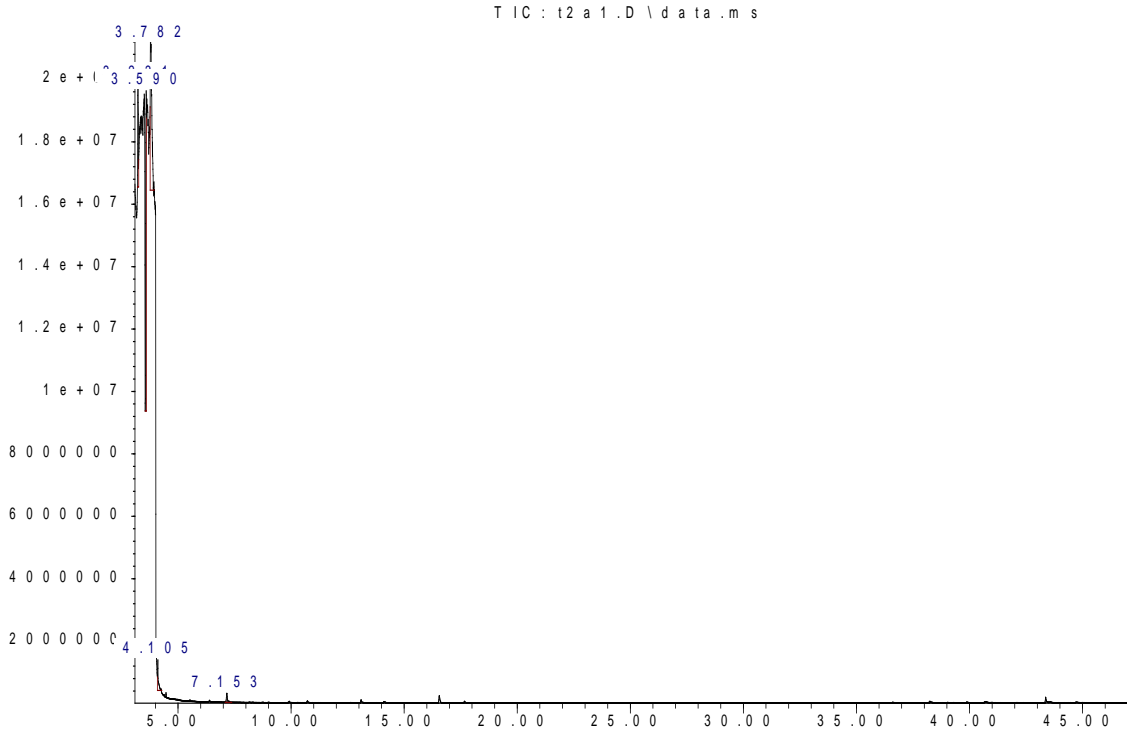
Abundance



m / z-->

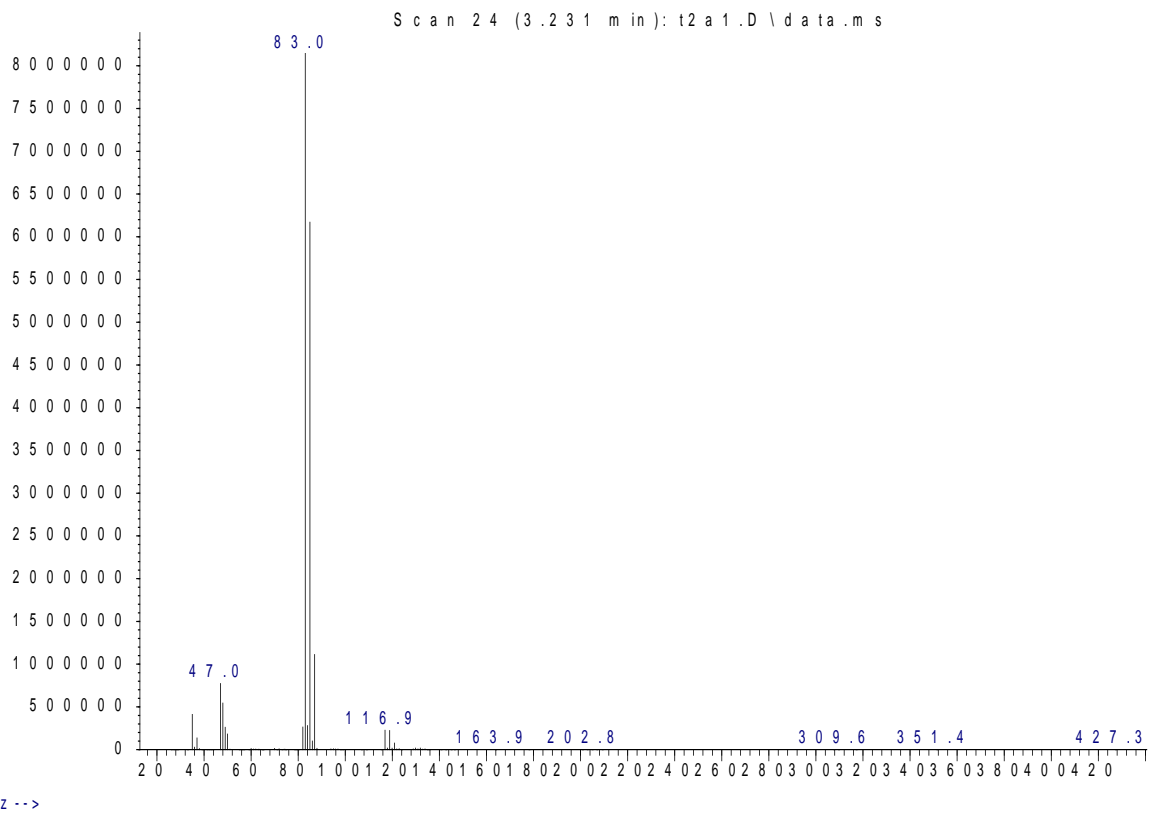
# Amostra E2-L1 - Cromatograma

Abundance



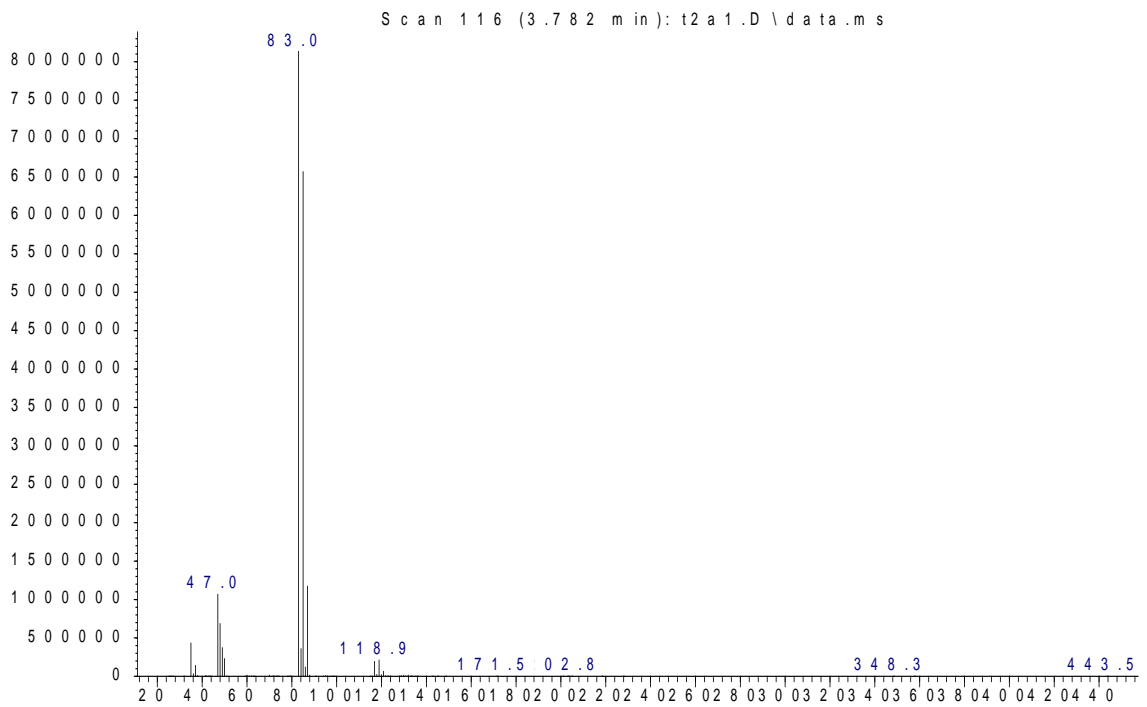
# Amostra E2-L1 - Espectro de massas - Tr = 3,231 min

Abundance



### Amostra E2-L1 - Espectro de massas - Tr = 3,782 min

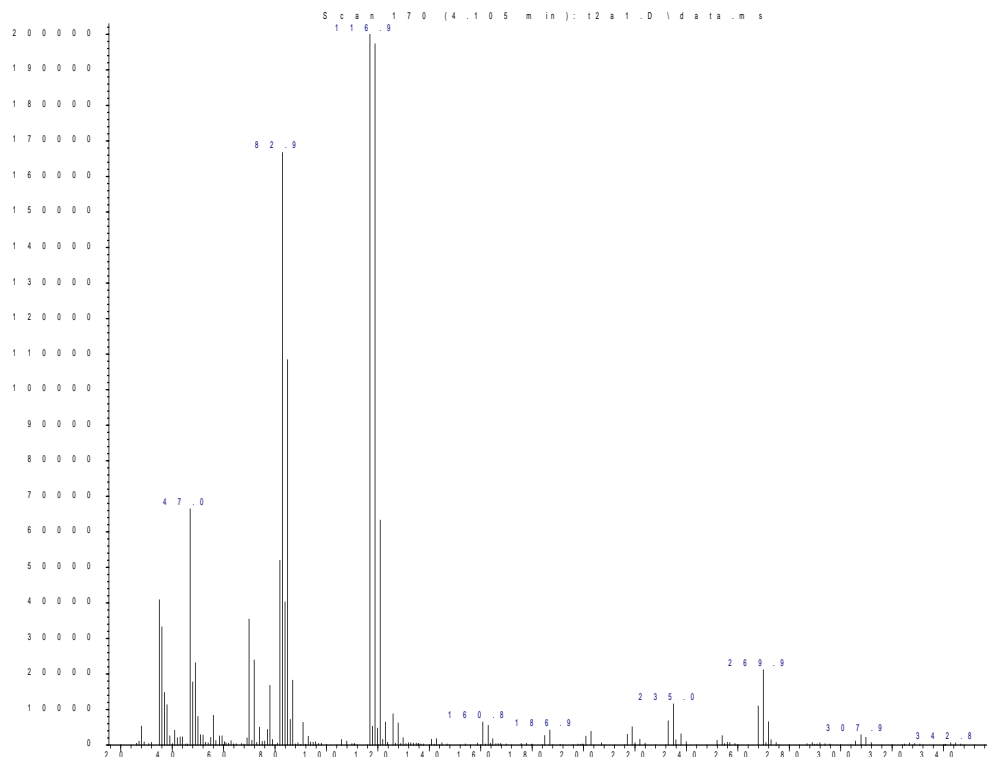
Abundance



m / z -->

### Amostra E2-L1 - Espectro de massas - Tr = 4,105 min

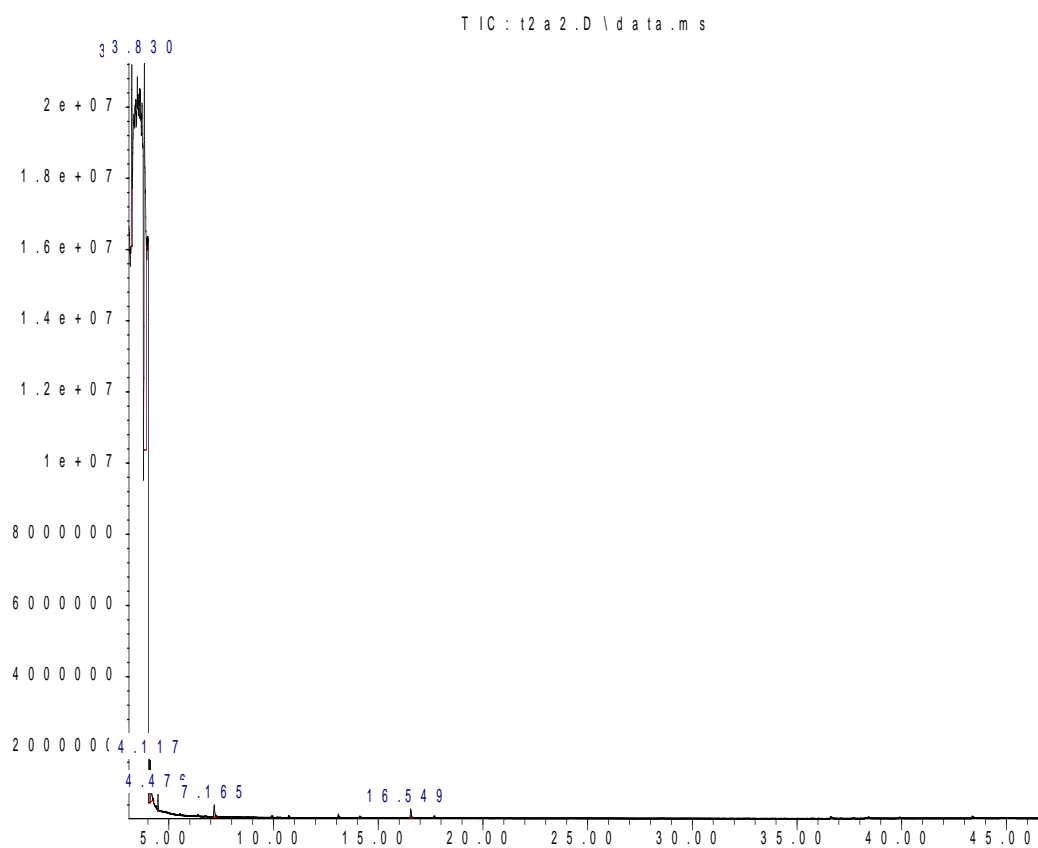
Abundance



m / z -->

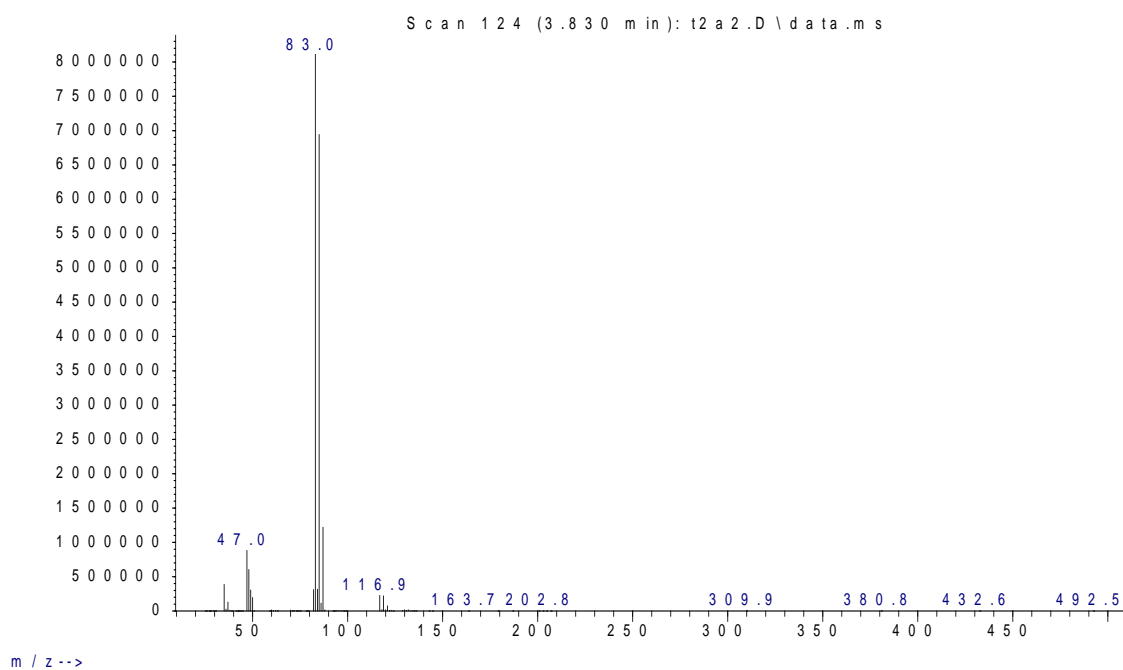
## Amostra E2-L2 - Cromatograma

Abundance

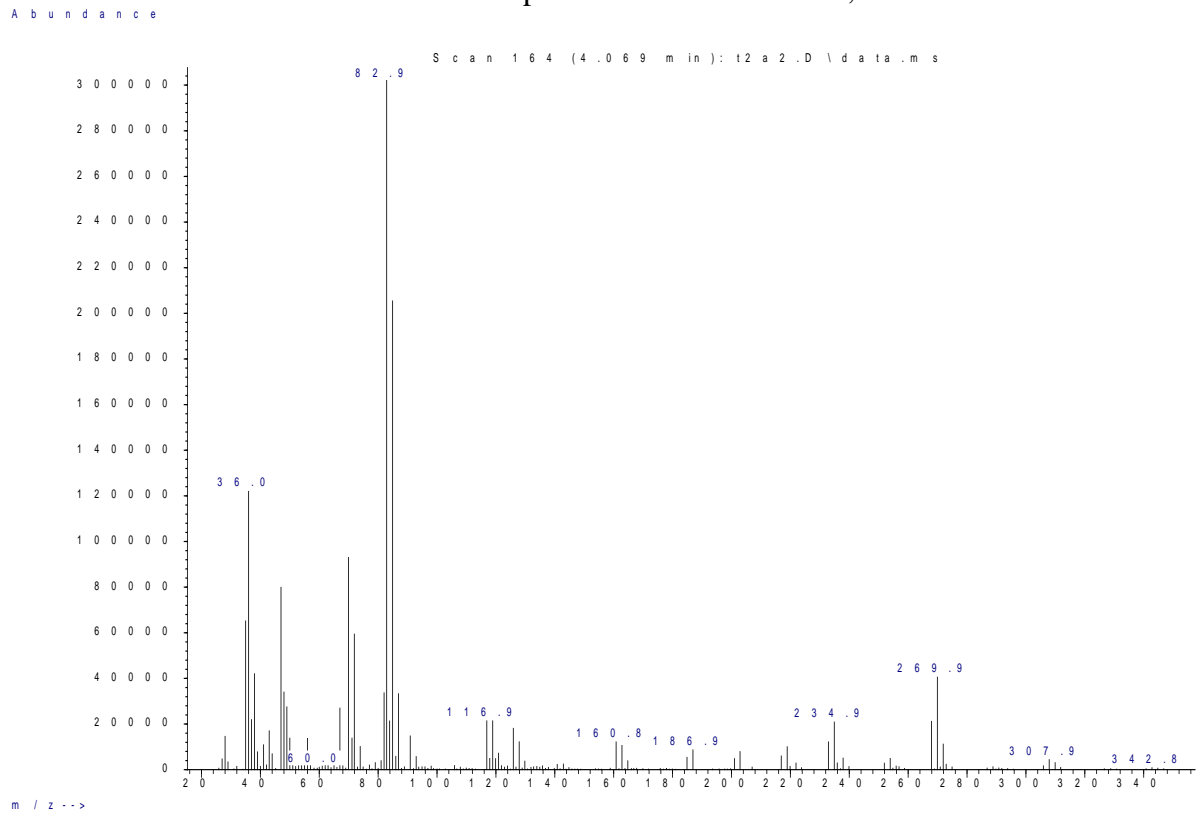


## Amostra E2-L2 - Espectro de massas - Tr = 3,830 min

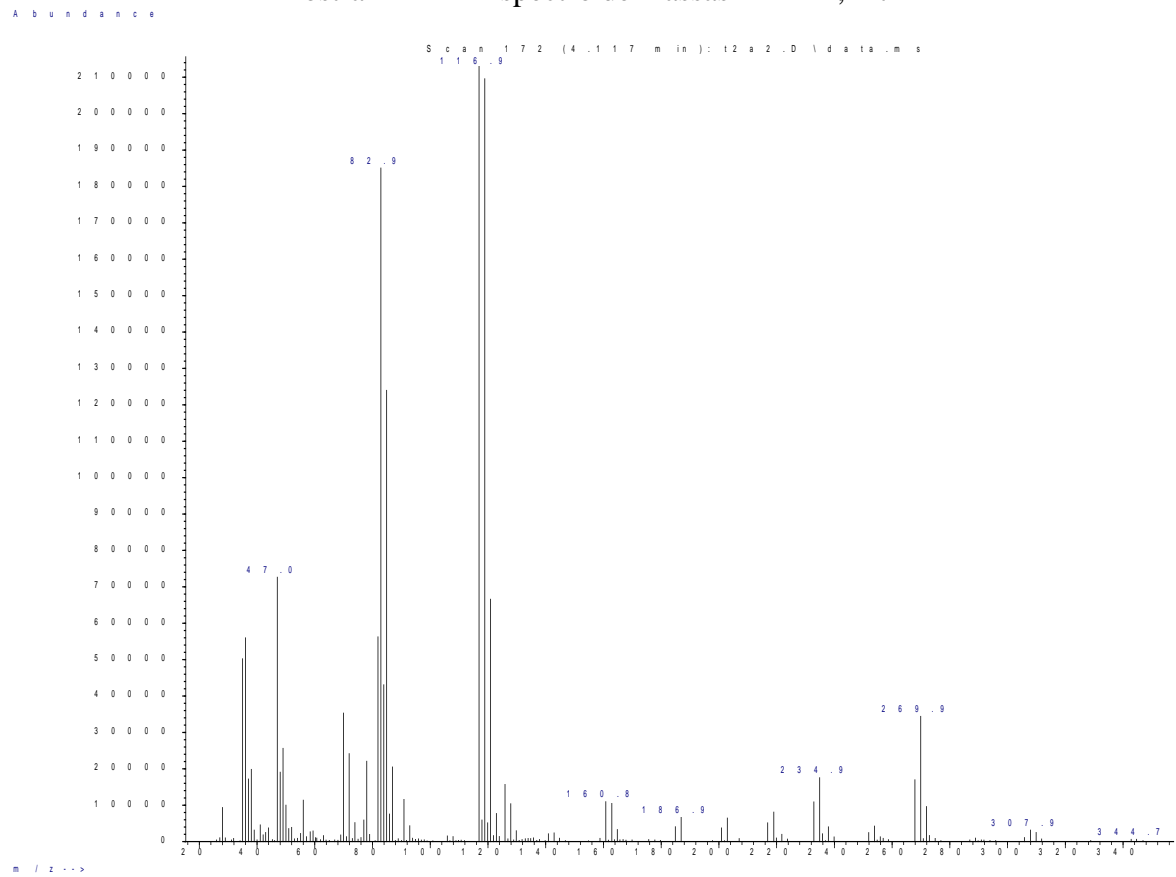
Abundance



Amostra E2-L2 - Espectro de massas - Tr = 4,069 min

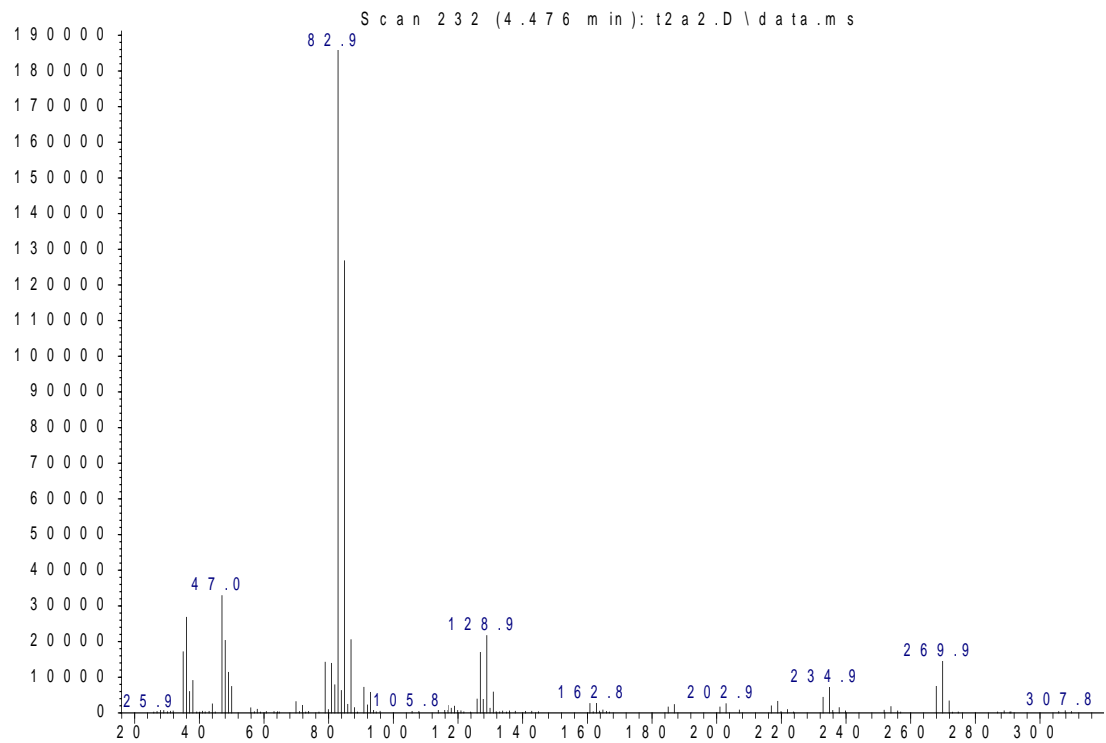


Amostra E2-L2 - Espectro de massas - Tr = 4,117 min



Amostra E2-L2 - Espectro de massas - Tr = 4,476 min

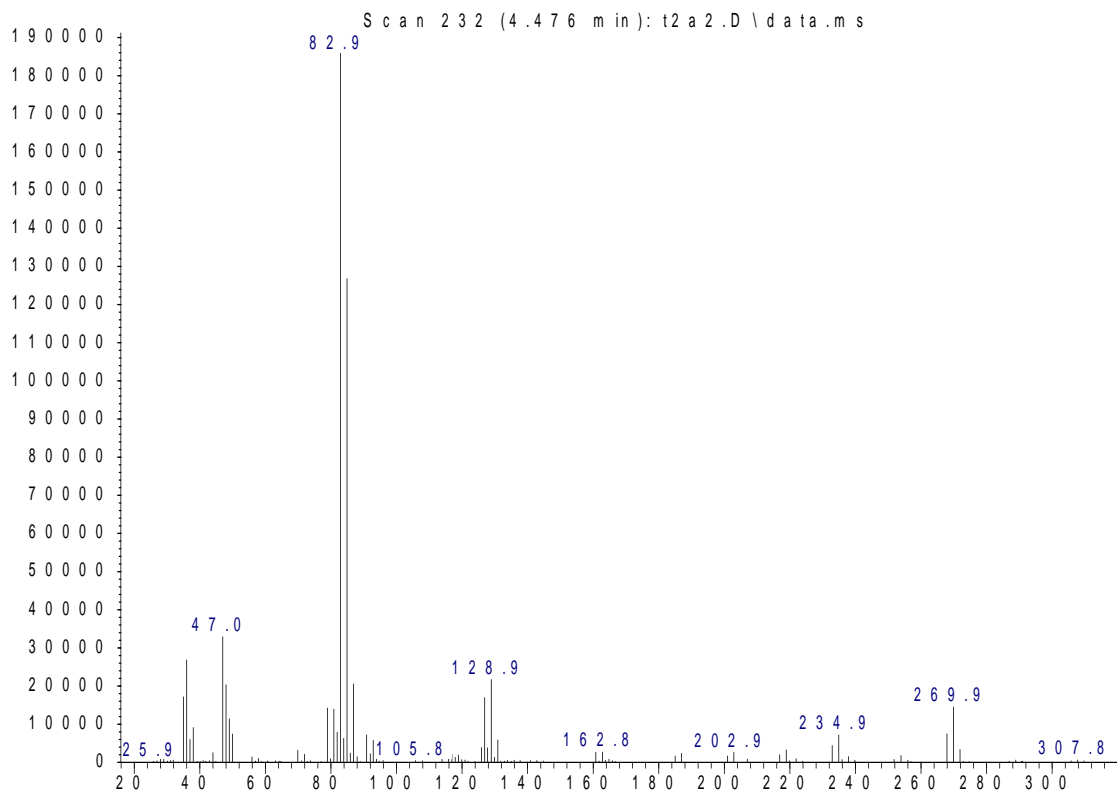
Abundance



m/z-->

Amostra E2-L2 - Espectro de massas - Tr = 4,476 min

Abundance

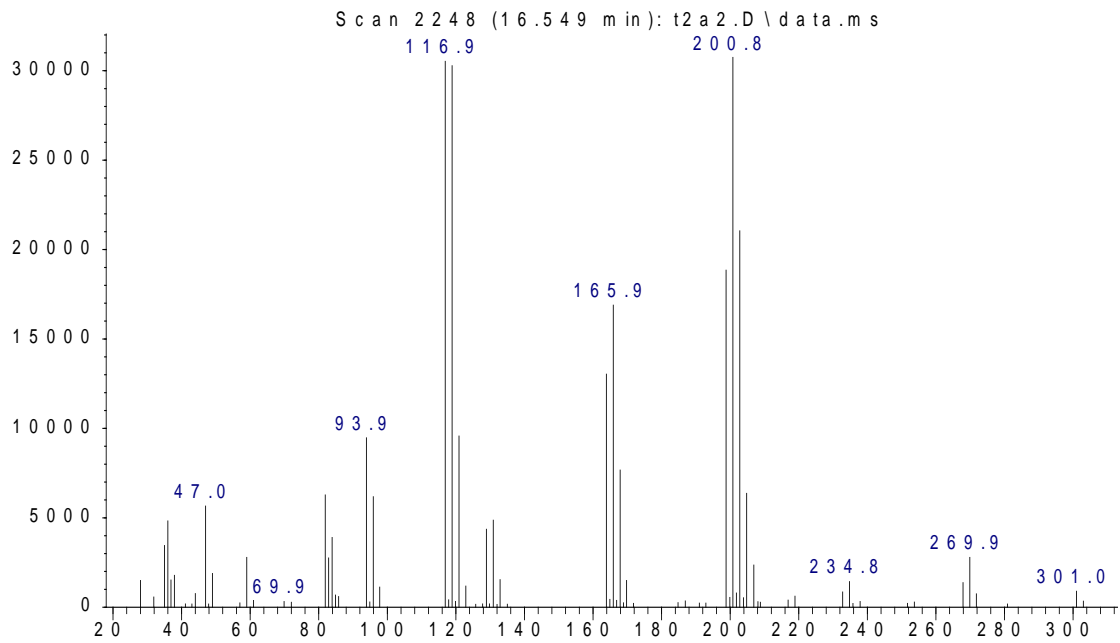


m/z-->



Amostra E2-L2 - Espectro de massas - Tr = 16,549 min

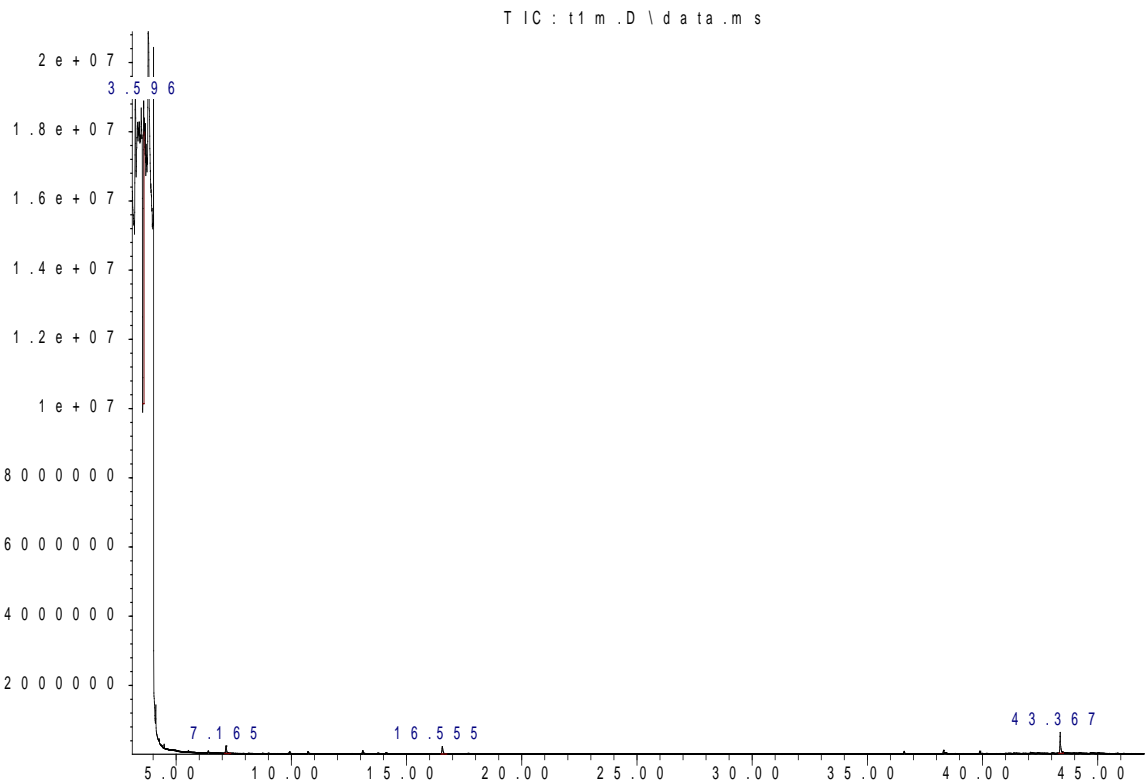
Abundance



m / z-->

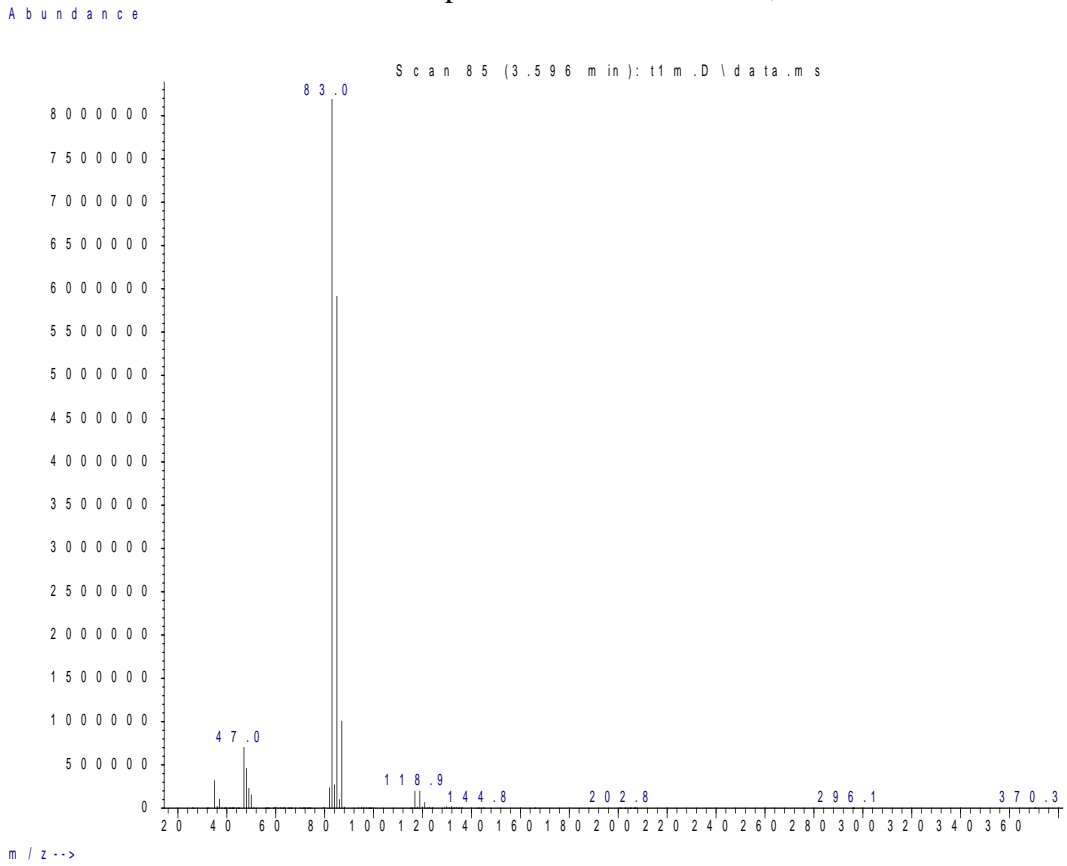
Amostra ME1 - Cromatograma

Abundance

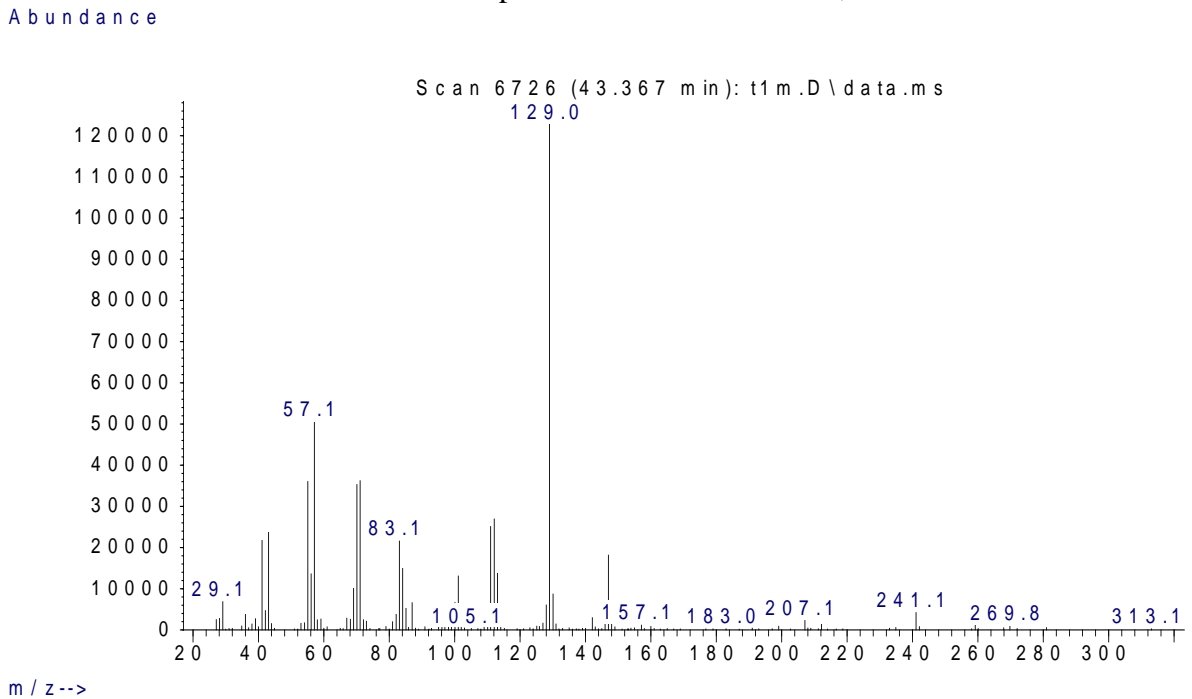


Time-->

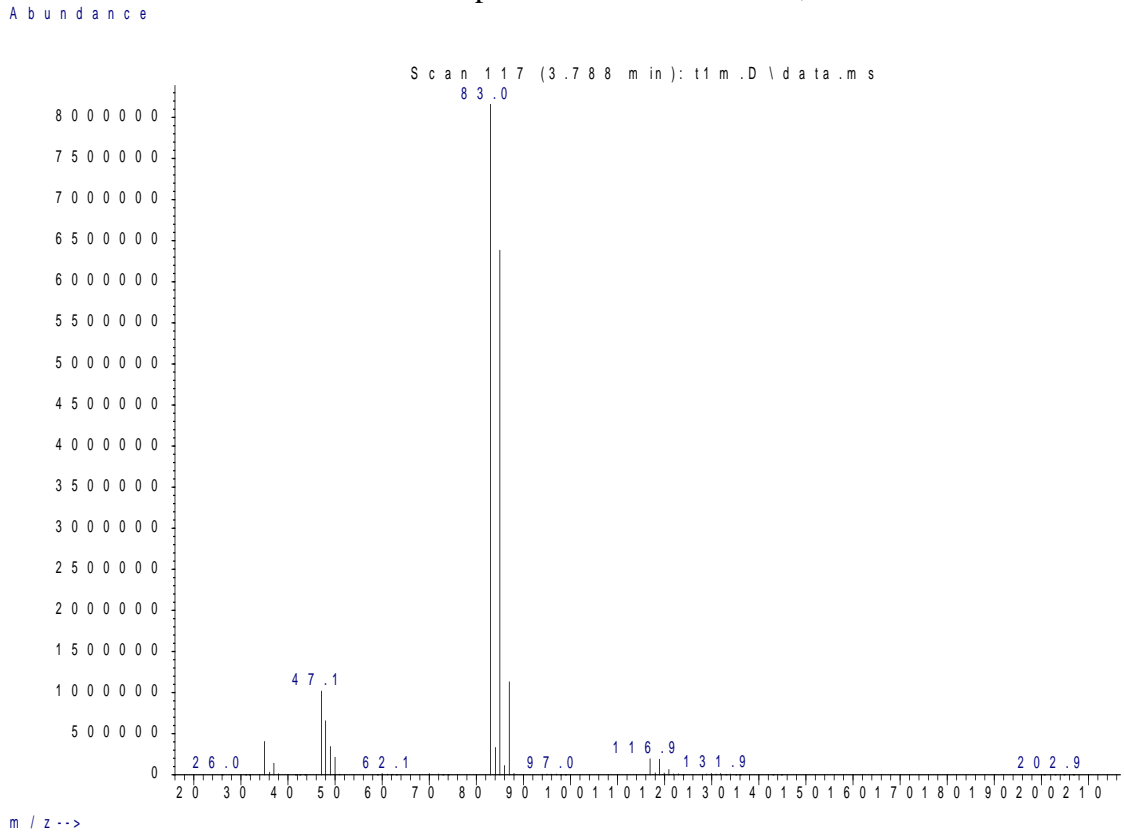
Amostra ME1 - Espectro de massas - Tr = 3,596 min



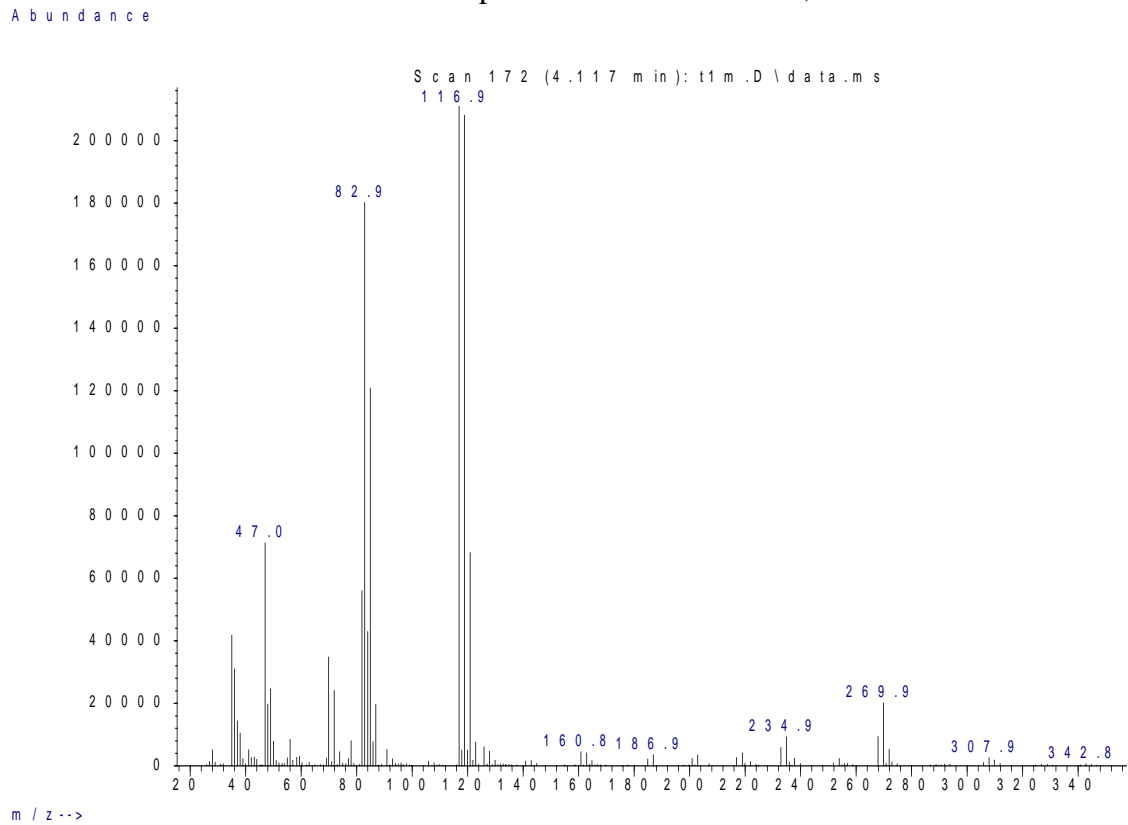
Amostra ME1 - Espectro de massas - Tr = 43,367 min



### Amostra ME1 - Espectro de massas - Tr = 3,788 min

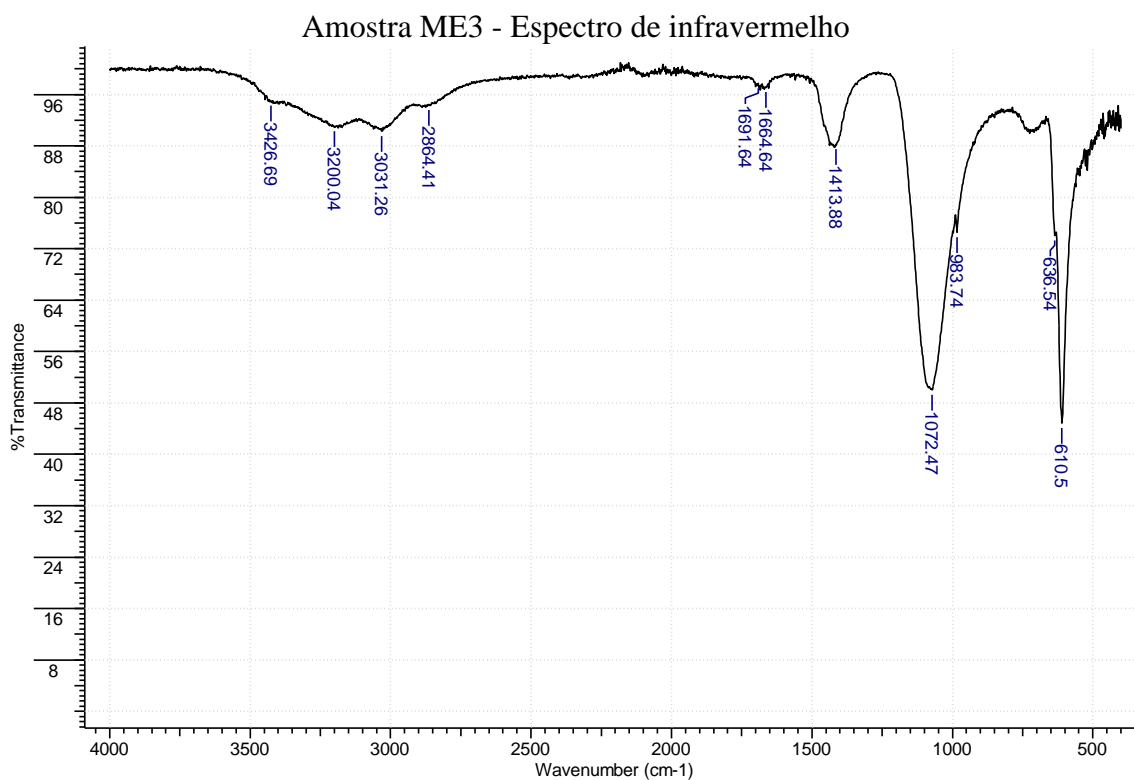
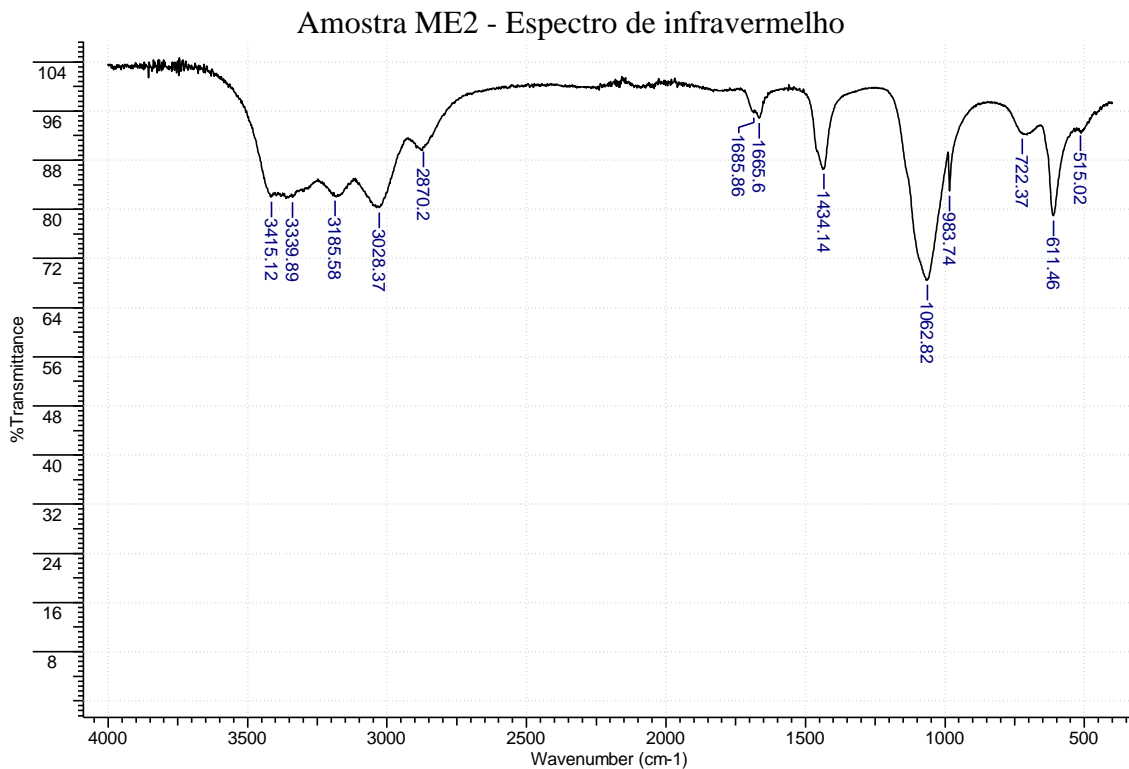


### Amostra ME1 - Espectro de massas - Tr = 4,117 min



## APÊNDICE G

APÊNDICE G - Espectros de infravermelho das amostras analisadas via Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).



### Amostra ME4 - Espectro de infravermelho

