UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FERNANDA DE MATOS FERRAZ

Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping”
aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários

São Carlos

2010

FERNANDA DE MATOS FERRAZ

Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping”
aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Engenharia Hidráulica e Saneamento).

Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli

São Carlos

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

F381r Ferraz, Fernanda de Matos
Recuperação da amônia liberada no processo de “ air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários / Fernanda de Matos Ferraz ; orientador Jurandyr Povinelli. -- São Carlos, 2010.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

1. Lixiviado de aterros sanitários. 2. “air stripping”. 3. Torre recheada aerada. 4. Remoção de amônia. 5. Recolhimento de amônia. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): Bacharel **FERNANDA DE MATOS FERRAZ**

Dissertação defendida e julgada em 26/03/2010 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Titular **JURANDYR POVINELLI - (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADA

Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DANIEL**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADA

Prof. Dr. **MARCUS CÉSAR AVEZUM ALVES DE CASTRO**
(Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho"/UNESP/Campus de Rio Claro)

APROVADO

Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Prof. Associado **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

*Dedico este trabalho à minha querida e para
sempre amada avó, Dolores Alarcon Ferraz
(in memorian), cujo exemplo de vida nunca
será por mim esquecido.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da fé e à Nossa Senhora pela fiel intercessão em todos os dias de minha vida;

Aos meus pais, José Carlos Ferraz e Vera Lúcia de Matos Ferraz, por não terem poupado esforços para que eu tivesse uma boa formação. Devo a vocês todas as minhas conquistas;

Ao meu querido irmão, Henrique José de Matos Ferraz, por todo apoio e melodias;

Ao meu namorado, Eduardo Coelho Marques da Costa, por incentivar-me constantemente no desenvolvimento dos meus trabalhos e conquista dos meus sonhos;

À Ariadne Christina Colombo Vocci, pelas músicas e amizade por toda vida;

A todos os familiares que sempre torceram e torcem por minhas conquistas;

À Adriana, Aurélia, Gabriel Souto, Liana, Ludimila, Mélida, Raphael e Rodrigo, pela amizade;

À Profa. Dra. Alien Thaís Bruni, pela amizade e bons conselhos;

A Roberto Bergamo, pela grande competência da construção das unidades experimentais usadas nesta pesquisa, e por mostrar-se sempre disponível no suporte técnico dessas unidades;

Aos químicos Júlio, Juliana, Maria Aparecida (Cidinha), Natália e Paulo, pela excelência profissional e apoio constantes no desenvolvimento das minhas atividades no Laboratório de Saneamento;

À Luci Aparecida Queiroz e Maria Teresa Hoffmann, por toda ajuda oferecida;

À Rose, Sa e Pavi, por toda ajuda oferecida.

Ao Prof. Tit. Jurandyr Povinelli, por ter concedido a mim a honra de ser sua orientada neste trabalho de Mestrado;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro;

À Prefeitura Municipal de São Carlos por permitir o acesso ao aterro sanitário municipal;

RESUMO

Ferraz, F.M. **Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários**. 2010. 128 p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

O lixiviado de aterros sanitários é um efluente líquido poluente devido, principalmente, à sua elevada concentração de amônia. Seu tratamento faz-se necessário para que sejam atendidas as exigências das legislações ambiental e trabalhista, além de minimizados os impactos ambientais de seu lançamento nos corpos d'água. Esta pesquisa propõe a remoção da amônia presente no lixiviado por meio do processo físico-químico “air stripping”, que promove a transferência da amônia da fase líquida para gasosa. Para que não se contribua com a poluição atmosférica, o efluente gasoso do “air stripping” deve ser tratado em solução de ácido sulfúrico ou água. A neutralização da amônia com solução de ácido sulfúrico gera o sulfato de amônio, e com água, a aquamônia. Tais subprodutos podem ser usados como fertilizantes. Nesta pesquisa, para remoção da amônia do lixiviado foi utilizada uma torre de PVC, com 2,24 m de altura e 15 cm de diâmetro, recheada com anéis do tipo *Raschig* de polietileno corrugados, com diâmetro de 1,5 cm e 5 cm de comprimento. As vazões de ar utilizadas foram 1200, 1600 e 3600 L h⁻¹ e as vazões de lixiviado foram 18 e 30 L h⁻¹. Para ajuste no pH do lixiviado, utilizou-se hidróxido de cálcio (padrão analítico) e cal comercial. Os fluxos de líquido e ar eram em contracorrente. Para o recolhimento da amônia foram usados dois frascos de 6 L, preenchidos com 4 L de solução de ácido sulfúrico 0,4 mol L⁻¹ ou água. Os resultados obtidos indicaram remoção praticamente completa de toda a amônia contida no lixiviado. Nas diferentes condições operacionais avaliadas, a concentração de amônia remanescente no lixiviado foi igual ou inferior aos 20 mg L⁻¹ determinados pela Resolução 397/08 do CONAMA. Quanto ao recolhimento da amônia, a eficiência média obtida nos frascos lavadores próxima a 80 %, tanto quando utilizada a solução de ácido sulfúrico 0,4 mol L⁻¹ quanto quando utilizada água.

Palavras-chave: Lixiviado de aterros sanitários; “air stripping”; torre recheada aerada; remoção de amônia; recolhimento de amônia

ABSTRACT

Ferraz, F.M. **Recovery of ammonia released from air stripping process applied to sanitary landfill leachate treatment.** 2010. 128 p. Dissertation (Master), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Sanitary landfill leachate is a pollutant liquid effluent mainly due to its high ammonia concentration. Its treatment is necessary due to environmental and labour legislation requirements, besides prevention of environmental impacts of leachate release in water bodies. This research proposes ammonia removal from leachate by air stripping process, which transfers ammonia from liquid to gaseous phase. In order to prevent atmospheric pollution, air stripping gaseous effluent must be treated with sulphuric acid solution or water. Ammonia neutralization by sulphuric acid generates ammonium sulphate and by water, aquammonia is generated. Such by-products may be used as fertilizers. In this research, in order to remove leachate ammonia it was used a PVC tower of 2.24 m height and 15 cm diameter, packed with Raschig rings of corrugated polyethylene of 1.5 cm diameter and 5 cm length. Air flows were 1200, 1600 e 3600 L h⁻¹ and leachate flows were 18 e 30 L h⁻¹. Calcium carbonate (standard grade) and commercial hydrated lime were used for pH adjustments. Air and liquid flows were countercurrent. In order to recover ammonia, two flasks of 6 L were used and filled with 4 L of 0.4 mol L⁻¹ sulphuric acid solution or water. Results showed that ammonia was almost completely removed from leachate. In all operational conditions evaluated, remaining ammonia concentration in leachate was equal or less than 20 mg L⁻¹, value established by Resolution n° 397/08 of Brazilian Council of the Environment. Ammonia recovery with water or a 0.4 mol L⁻¹ sulphuric acid solution was about 80 %.

Key-words: sanitary landfill leachate; air stripping; aerated packed tower; ammonia removal; ammonia recovery

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Distribuição dos municípios brasileiros quanto à forma de disposição final dos resíduos sólidos (Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2002).....	20
Figura 2 –	Distribuição dos municípios brasileiros quanto à forma de disposição final dos resíduos sólidos (Ministério das Cidades, 2009).....	21
Figura 3 –	Distribuição setorial de projetos MDL em fase de validação/aprovação (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009).....	27
Figura 4 –	Modelo didático simplificado de um aterro sanitário (adaptado de Souto, 2009).....	28
Figura 5 –	Etapas da digestão anaeróbia nas células do aterro sanitário (Souto, 2009)...	29
Figura 6 –	Representação da atmosfera iônica (adaptada de Harris, 1999).....	30
Figura 7 –	Comparação entre os valores de força iônica estimados pela equação de Langelier a partir das concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos totais fixos (STF) e pela equação de Russell a partir dos valores de condutividade (CE) (Souto, 2009).....	32
Figura 8 –	Aterro controlado de Aguazinha: Olinda – PE (Rocha et al., 2009).....	37
Figura 9 –	Fotografia aérea do aterro sanitário de São Carlos – SP (2008), adaptada de Vega Engenharia <i>apud</i> Contrera (2008).....	51
Figura 10 –	Caixa de passagem de onde se coletava o lixiviado.....	51
Figura 11 –	Esquema do tratamento do lixiviado por <i>air stripping</i> com recolhimento de amônia (adaptado de Metcalf e Eddy (2003) e Bonmatí e Flotats (2003).....	52
Figura 12 –	Instalações da torre recheada aerada.....	53
Figura 13 –	Anéis de polietileno corrugados.....	54
Figura 14 –	Fundo falso da torre.....	54
Figura 15 –	(a) topo da estrutura coberto por um cap de PVC e saída lateral do gás efluente; (b) sistema de distribuição do lixiviado (ducha comercial).....	54
Figura 16 –	Recipiente plástico sem (a) e com tampa (b).....	55
Figura 17 –	Frascos de vidro utilizados no estudo.....	57
Figura 18 –	Sistema de recolhimento de amônia.....	58
Figura 19 –	Novas mangueiras nos frascos recolhedores.....	58
Figura 20 –	Novo posicionamento dos frascos lavadores.....	59

Figura 21 –	Difusores de ar adaptados às mangueiras dos frascos lavadores.....	59
Figura 22 –	Aspecto visual dos frascos lavadores após a neutralização da amônia..	60
Figura 23 –	Comportamento do pH e remoção de nitrogênio amoniacal total (NAT) ao longo do tempo (vazão de ar 3600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹, e sem alcalinização prévia do lixiviado).....	68
Figura 24 –	Comportamento da alcalinidade e formas de carbono ao longo do tempo (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	69
Figura 25 –	Comportamento da DQO ao longo do tempo (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	69
Figura 26 –	Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	70
Figura 27 –	Comportamento da alcalinidade e formas de carbono ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	71
Figura 28 –	Comportamento da DQO ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	71
Figura 29 –	Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação, sem alcalinização prévia do lixiviado, com vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹.....	72
Figura 30 –	Eficiência do sistema de recolhimento da amônia em ensaio sem substituição da solução ácida dos frascos lavadores.....	72
Figura 31 –	Variação do pH nos frascos lavadores em ensaio sem substituição da solução ácida.....	73
Figura 32 –	Aspecto do lixiviado antes e após a alcalinização.....	74
Figura 33 –	Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11).....	75
Figura 34 –	Comportamento da alcalinidade e formas de carbono ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11).....	76
Figura 35 –	Comportamento da DQO ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11).....	76
Figura 36 –	Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação com alcalinização do lixiviado a pH 11, vazão de ar 1600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹.....	77
Figura 37 –	Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar 1200 L h⁻¹, vazão lixiviado de 18 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11).....	78

Figura 38 –	Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação com alcalinização do lixiviado a pH 11, vazão de ar 1200 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹.....	79
Figura 39 –	Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar de 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado 11,35).....	80
Figura 40 –	Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação com 1600 L h⁻¹ de ar, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11,35.....	80
Figura 41 –	Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar de 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 10,35 pelo uso de cal comercial).....	81
Figura 42 –	Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação com 1600 L h⁻¹ de ar, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 10,35 pelo uso de cal comercial.....	82
Figura 43 –	Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo visando recolhimento de amônia em água (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 12, com uso de Ca(OH)₂).....	83
Figura 44 –	Eficiência do sistema de recolhimento da amônia em água, para torre em operação com vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 12, com uso de Ca(OH)₂ (P.A.).....	83
Figura 45 –	Massa seca dos 200 mL de lodo gerados na alcalinização do lixiviado com Ca(OH)₂ (P.A), e submetidos à secagem em estufa a 103° C por 48 h.....	85
Figura 46 –	Relação entre alcalinidade total, alcalinidade a carbonato, alcalinidade a bicarbonato e pH (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	99
Figura 47 –	Distribuição das espécies CO₂, HCO₃⁻ e CO₃⁻² em função dos valores de pH..	100
Figura 48 –	Relação entre as variáveis alcalinidade e nitrogênio amoniacal total (NAT) (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	100
Figura 49 –	Relação entre as variáveis alcalinidade e nitrogênio amoniacal total (NAT) (vazão de ar 1600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	101
Figura 50 –	Variação do pH, porcentagem de NH₃ e NH₄⁺, ao longo do tempo.....	102
Figura 51 –	Comportamento da condutividade e nitrogênio amoniacal total (NAT) ao longo do tempo (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	103
Figura 52 –	Relação entre as variáveis condutividade e nitrogênio amoniacal total (NAT) (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).....	103
Figura 53 –	Comportamento do nitrogênio amoniacal total e condutividade ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e sem ajuste no pH do lixiviado).....	104

Figura 54 –	Relação entre as variáveis condutividade e nitrogênio amoniacal total (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e sem ajuste no pH do lixiviado).....	104
Figura 55 –	Relação entre as variáveis condutividade e NH₄⁺ (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e sem ajuste no pH do lixiviado).....	105
Figura 56 –	Relação entre as variáveis condutividade e nitrogênio amoniacal total (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e sem ajuste no pH do lixiviado).....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Coefficientes de atividade em função da força iônica do lixiviado calculados pela equação de Davies para temperatura de 25 °C.....	33
Tabela 2 –	Características químicas da cal comercial usada nesta pesquisa e fabricada pela Votorantim Cimentos.....	56
Tabela 3 –	Análises físico-químicas utilizadas no monitoramento da torre de arraste.....	62
Tabela 4 –	Características físicas e químicas do lixiviado coletado em período chuvoso e não chuvoso, durante o ano de 2009.....	66
Tabela 5 –	Características do lixiviado e do lodo resultante da alcalinização com Ca(OH)_2 (P.A).....	85
Tabela 6 –	Características dos experimentos realizados no tratamento do lixiviado por “ <i>air stripping</i> ” com recolhimento de amônia.....	88
Tabela 7 –	Exemplos de uso do “ <i>air stripping</i> ” na remoção do nitrogênio amoniacal total (NAT) do lixiviado.....	88
Tabela 8 –	Custos para operação da torre de arraste com ar, com base no tratamento de 12 L de lixiviado, considerando dispêndios com energia elétrica e cal.....	91
Tabela 9 –	Dados sobre o recolhimento da amônia em solução ácida e em água, incluindo os valores comerciais dos subprodutos, com base no tratamento de 12 L de lixiviado.....	92
Tabela 10 –	Custos operacionais totais dos experimentos para remoção (a 20mg L^{-1}) e recolhimento da amônia presente no lixiviado de aterros sanitários.....	93
Tabela 11 –	Custos para operação da torre de arraste com ar, com base no tratamento de 12 L de lixiviado, considerando dispêndios com energia elétrica e cal, para produção de efluente com 200 mg L^{-1} de amônia.....	95
Tabela 12 –	Custos operacionais totais de E – 6 para produção de efluente com 400 mg L^{-1} de amônia e recolhimento dessa substância em solução ácida..	95
Tabela 13 –	Custos para operação da torre de arraste com ar, com base no tratamento de 12 L de lixiviado, considerando dispêndios com energia elétrica e cal, para produção de efluente com 400 mg L^{-1} de amônia.....	96
Tabela 14 –	Custos operacionais totais de E – 6 para produção de efluente com 400 mg L^{-1} de amônia e recolhimento dessa substância em solução ácida..	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (EUA)
CASRN	Chemical Abstracts Service Registry Numbers
CE	Condutividade elétrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
NAT	Nitrogênio amoniacal total
N-org	Nitrogênio orgânico
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
PNSB 2000	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000
POA	Processos oxidativos avançados
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
PVC	Policloreto de vinila ou policloreteno
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
ST	Sólidos totais
STV	Sólidos totais voláteis
STF	Sólidos totais fixos
SDT	Sólidos dissolvidos totais
USEPA	United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Coeficiente de ajuste; atividade química
B	Coeficiente de ajuste
[E]	Concentração molar da espécie química “E” (mol L^{-1})
γ	Coeficiente de atividade (adimensional)
M	Força iônica (adimensional)
K _a	Constante de ionização ácida
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs (joules)
ΔH	Variação da entalpia (joules)
ΔS	Variação da entropia ($\text{joules Kelvin}^{-1}$)
T	Temperatura (Kelvin)
Z	Número de carga dos íons

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	OBJETIVOS.....	24
2.1.	Objetivo geral.....	24
2.2.	Objetivos específicos	24
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1.	A disposição final de resíduos sólidos nos aterros sanitários.....	25
3.2.	O lixiviado de aterros sanitários: formação e principais componentes.....	27
3.2.1.	<i>A força iônica do lixiviado.....</i>	<i>30</i>
3.2.2.	<i>Amônia.....</i>	<i>33</i>
3.2.2.1.	<i>Amônia: origem e principais características.....</i>	<i>33</i>
3.2.2.2.	<i>Emissão da amônia no meio ambiente: principais efeitos nos recursos naturais e saúde humana.....</i>	<i>35</i>
3.2.2.3.	<i>Fertilizantes nitrogenados e o uso de amônia em sua produção</i>	<i>38</i>
3.3.	Propostas de tratamento do lixiviado de aterros sanitários.....	40
3.3.1.	<i>Tratamento biológico do lixiviado de aterros sanitários.....</i>	<i>40</i>
3.3.2.	<i>Tratamento consorciado do lixiviado com esgoto sanitário.....</i>	<i>41</i>
3.3.3.	<i>Tratamento do lixiviado de aterros sanitários por membranas filtrantes.....</i>	<i>42</i>
3.3.4.	<i>Tratamento do lixiviado de aterros sanitários por processos físico-químicos</i>	<i>42</i>
3.3.4.1.	<i>Tratamento do lixiviado por “air stripping” ou arraste com ar.....</i>	<i>44</i>
3.3.4.1.1.	<i>Processo de “air stripping” com recuperação da amônia removida.....</i>	<i>47</i>
3.3.4.1.1.2.	<i>A absorção da ammonia.....</i>	<i>48</i>
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	51
4.1.	Água residuária.....	51
4.2.	Torre recheada aerada: construção e operação.....	52
4.3.	A alcalinização do lixiviado.....	55

4.4.	Análise do lodo gerado.....	56
4.5.	Sistema de recolhimento de amônia: construção e operação.....	57
4.5.1.	<i>Alterações na configuração do sistema de recolhimento de amônia.....</i>	57
4.5.2.	<i>Operação dos frascos lavadores.....</i>	60
4.6.	Avaliação da máxima vazão de ar adequada ao recolhimento da amônia liberada no processo de “stripping”	61
4.7.	Análises físico-químicas.....	61
4.7.1.	<i>Análise de carbono.....</i>	62
4.8.	Análise de econômica.....	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
5.1.	Desempenho da torre de arraste no tratamento do lixiviado sem ajuste no pH, e recolhimento de amônia em solução de ácido sulfúrico ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$).....	67
5.1.1.	<i>1º Experimento: desempenho da torre de arraste, sem alcalinização prévia do lixiviado, para vazão de ar de 3600 L h^{-1} e vazão de lixiviado 18 L h^{-1}.....</i>	67
5.1.2.	<i>2º Experimento: desempenho da torre de arraste, sem alcalinização prévia do lixiviado, para vazão de ar de 1600 L h^{-1} e vazão de lixiviado de 18 L h^{-1}</i>	70
5.1.3.	<i>Recolhimento da amônia em solução de ácido sulfúrico ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$) com o emprego de dois frascos lavadores.....</i>	71
5.2.	Desempenho da torre de arraste e sistema de recolhimento da amônia em solução ácida, com alcalinização prévia do lixiviado pelo uso de Ca(OH)_2 (padrão analítico).....	73
5.2.1.	<i>3º Experimento: desempenho da torre de arraste, com lixiviado alcalinizado pelo uso de Ca(OH)_2 (P.A), vazão de ar 1600 L h^{-1}, vazão de lixiviado 18 L h^{-1} e sistema de recolhimento da amônia com solução de ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$</i>	74
5.2.2.	<i>4º Experimento: verificação da influência da variação da vazão de ar no desempenho da torre recheada aerada, com alcalinização prévia do lixiviado, vazão de lixiviado 18 L h^{-1} e sistema de recolhimento da amônia em solução ácida.....</i>	77

5.2.3.	<i>5º Experimento: verificação da influência da variação da vazão de lixiviado no desempenho da torre recheada aerada e do sistema de recolhimento da amônia em solução ácida, para de vazão de ar 1600 L h⁻¹ e com alcalinização prévia do lixiviado com Ca(OH)₂ (P.A).....</i>	79
5.2.4	<i>6º Experimento: verificação da influência do uso de cal comercial como agente alcalinizante no desempenho da torre recheada aerada e do sistema de recolhimento da amônia em solução ácida, para vazão de ar de 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹</i>	80
5.3	7º Experimento: desempenho da torre recheada aerada para vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹, alcalinização prévia do lixiviado com Ca(OH)₂ (P.A) a pH 12, e recolhimento da amônia em água deionizada.....	82
5.4.	Avaliação do consumo de ar pelo sistema nos experimentos com e sem alcalinização.....	84
5.5.	Aspectos qualitativos e quantitativos do lodo gerado na alcalinização do lixiviado.....	84
5.6.	Comparação dos resultados obtidos nessa pesquisa quanto à remoção e recolhimento da amônia, com aqueles citados na literatura.....	87
5.7.	Análise de custos operacionais.....	90
5.7.1.	<i>Aplicação do processo de “air stripping” como pré-tratamento do lixiviado: produção de efluente com concentração de amônia em torno de 20 mg L⁻¹.....</i>	90
5.7.2.	<i>Análise do desempenho e custos no recolhimento da amônia.....</i>	92
5.7.3.	<i>Estimativa do custo final do tratamento do lixiviado para eliminação da amônia: custos totais (energia elétrica + produtos químicos) e valor dos subprodutos gerados.....</i>	93
5.8.	Simulações: melhoria na qualidade do efluente com a utilização do “air stripping” como pré-tratamento.....	94
5.8.1.	<i>Aplicação do processo de “air stripping” como pré-tratamento do lixiviado: produção de efluente com concentração de amônia em torno de 200 mg L⁻¹....</i>	94
5.8.2.	<i>Aplicação do processo de “air stripping” como pré-tratamento do lixiviado: produção de efluente com concentração de amônia em torno de 400 mg L⁻¹.....</i>	95
5.8.3.	<i>Considerações gerais sobre a análise econômica.....</i>	97
5.9.	Comentários gerais sobre os outros parâmetros físico-químicos estudados...	98
5.9.1.	<i>pH e alcalinidade.....</i>	98

5.9.2.	<i>Cor.....</i>	102
5.9.3.	<i>Condutividade.....</i>	103
5.9.4.	<i>Demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total e volátil.....</i>	105
6.	CONCLUSÃO.....	108
7.	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	110
	REFERÊNCIAS.....	111

1. INTRODUÇÃO

É consenso o fato de que o desenvolvimento social, econômico e tecnológico de uma nação somente é possível se nela estão sanados os problemas básicos de infraestrutura e gerenciamento dos recursos naturais. O Brasil tem enfrentado, além de mazelas sociais, as dificuldades de uma infraestrutura incompatível com suas necessidades, fatores que o distanciam das grandes potências mundiais.

Quanto aos resíduos sólidos, o aterro sanitário é, até o momento, o meio mais adequado para sua disposição final, principalmente nos países em desenvolvimento com grande espaço territorial, como é o caso do Brasil. A principal justificativa para essa tendência seria o baixo custo dos aterros sanitários em relação à incineração, por exemplo.

Nos países desenvolvidos, especialmente os europeus, a incineração dos resíduos sólidos com concomitante geração de energia elétrica tem sido bastante sugerida como alternativa que, comparada aos aterros sanitários, causaria menor impacto ambiental e influência nas mudanças climáticas. Isto porque a contribuição do dióxido de carbono (CO_2) ao efeito estufa é 21 vezes menor quando comparada com a contribuição do metano (CH_4), gás emitido dos aterros sanitários juntamente com o CO_2 (Eörsi-Tóta et al., 2009).

No entanto, é importante ressaltar que as emissões da incineração dos resíduos sólidos vão muito além da produção de CO_2 . Connett (1998) alerta que dioxinas, vapores ácidos, material particulado, dentre muitas outras substâncias podem ser lançadas à atmosfera nesse caso (Informação verbal)¹.

Consequentemente, o controle dessas emissões, quando efetuado, contribui com os elevados custos desse processo de destinação final dos resíduos sólidos e, além disso, o material residual (cinzas) da incineração acaba sendo enviado aos aterros sanitários. Portanto, o cenário atual parece indicar que os aterros sanitários ainda serão muito utilizados, mesmo que se faça uso da incineração e que haja redução, reciclagem e reuso dos resíduos.

A geração de energia elétrica efetuada diretamente a partir dos resíduos sólidos não é uma vantagem exclusiva da incineração. A cidade de São Paulo, por exemplo, possui um dos maiores aterros sanitários do mundo, o Bandeirantes, que tem sido explorado para produção de energia elétrica a partir da queima do biogás (o que reduz os impactos ambientais do

¹ Informação fornecida por Connett em palestra intitulada “Municipal Waste Incineration: A poor solution for the 21st Century”, durante o evento “4th Annual international management conference waste – to – energy”, nov. 24 -25, 1998, Amsterdam.

lançamento do metano), movimentando o mercado de créditos de carbono.

Para que se tenha conhecimento sobre a quantidade de municípios que dispõem de aterros sanitários e sobre as condições operacionais em que estes se encontram, o governo federal disponibiliza publicações como a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000 (PNSB 2000) e o Diagnóstico de Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos – 2007 (Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2002; Ministério das Cidades, 2009). Estas são as versões mais atuais publicadas até o momento.

A PSNB 2000, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), avaliou 5 507 municípios das 27 unidades federativas do país, ao passo que o Diagnóstico de Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos – 2007 (cujos dados foram fornecidos pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS)) avaliou 418 municípios pertencentes às unidades federativas brasileiras. Como a metodologia adotada em cada um desses levantamentos foi diferente, eventuais comparações entre os resultados divulgados devem ser feitas com cautela.

Segundo informações da PNSB 2000 até o ano 2000 apenas 13, 8 % dos municípios brasileiros dispunham de aterros sanitários (Figura 1). Contudo, em 1989 esse cenário era pior: 10,9 % era a totalidade dos municípios com aterros sanitários (Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2002).

Figura 1 – Distribuição dos municípios brasileiros quanto à forma de disposição final dos resíduos sólidos (Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2002).

Todavia, se forem consideradas as informações do Diagnóstico de Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos – 2007, 37 % dos municípios brasileiros teriam aterros sanitários para a disposição final de seus resíduos sólidos (Figura 2) (Ministério das Cidades, 2009).

Figura 2 – Distribuição dos municípios brasileiros quanto à forma de disposição final dos resíduos sólidos (Ministério das Cidades, 2009a).

Deve-se ter cautela ao comparar essas duas publicações, a fim de se evitar a conclusão de que em sete anos o país teve um aumento da ordem de 20 % no número de municípios com aterros sanitários. Os autores do Diagnóstico de Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos – 2007 ressaltam que os dados da pesquisa foram fornecidos pelos próprios operadores dos aterros e, talvez, as respostas podem não representar a real situação dessas unidades (Ministério das Cidades, 2009).

Caso houvesse uma pesquisa que enviasse técnicos não vinculados aos municípios em avaliação, talvez a porcentagem de municípios brasileiros com aterros sanitários diminuiria em relação aos dados atuais.

Quanto às deficiências operacionais dos aterros, o Diagnóstico de Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos – 2007 mostra que em 55 % dos municípios os aterros (sanitário ou controlado) e lixões não dispõem de impermeabilização da base; em 46,5 % dos municípios os aterros sequer dispõem de licença ambiental para operação (Ministério das Cidades, 2009)

Ainda que os aterros sanitários sejam operados em condições adequadas (por exemplo, providos de impermeabilização de base, sistema de drenagem, dentre outros), há geração de gases de efeito estufa (como metano e dióxido de carbono) e lixiviado. Este, por sua vez, é um efluente líquido de forte caráter poluidor, devido principalmente à elevada concentração de amônia, substância potencialmente tóxica ao meio ambiente (Qsaim e Chiang, 1994).

Os recursos hídricos são sempre, direta ou indiretamente, os corpos receptores do lixiviado gerado nos aterros. Ou seja, é possível que o lixiviado seja simplesmente lançado nos corpos d'água sem qualquer tratamento prévio, ou então que ao infiltrar no solo, possa atingir aquíferos freáticos.

Por este motivo, a legislação ambiental brasileira é bastante restritiva quanto ao lançamento nos recursos hídricos de efluentes com elevada concentração de nitrogênio

amoniacal, ressaltando a necessidade de tratamento para essas águas residuárias.

Visando a preservação dos recursos naturais e o cumprimento da legislação ambiental brasileira, a Financiadora de Estudos e Pesquisas (FINEP) criou o Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), que investe nas instituições de pesquisa do país buscando alternativas de tratamento para o lixiviado, além de outros temas de interesse da Engenharia Sanitária (Gomes, 2009).

Os resultados de pesquisas nacionais e internacionais apontam que não há, até o momento, tecnologia disponível capaz de tratar com eficácia e baixo custo o lixiviado. No entanto, deve-se ressaltar que a remoção do nitrogênio amoniacal alcançou sucesso nos últimos anos de pesquisas, notadamente com o emprego das torres de *air stripping*.

A aplicação das torres de *air stripping* (ou arraste com ar) 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 lançado na atmosfera.

Se por um lado o processo de *air stripping* é bastante divulgado na literatura como alternativa eficaz na remoção da amônia do lixiviado, a utilização de torres recheadas aeradas ainda é pouco explorada no tratamento desse efluente líquido. São ainda mais escassos os relatos desse equipamento em escala piloto ou real, e isto é válido tanto no âmbito nacional quanto internacional.

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. Por isso, limites máximos permitidos para a amônia constam na legislação trabalhista brasileira, Portaria nº 3 214/78 do Ministério do Trabalho e Emprego, e ambiental, Resolução 397/08 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Nessas condições, devem ser estudadas formas de retenção ou mesmo recuperação, se for o caso, da amônia, evitando-se sua disseminação na atmosfera e possíveis interferências no meio ambiente.

Uma das formas viáveis da recuperação (ou retenção) da amônia é passar os gases efluentes das torres por uma solução ácida, ou mesmo água. Por exemplo, a reação da amônia com ácido sulfúrico ou água possibilita a formação de sulfato de amônio ou aquamônia, produtos que podem ser utilizados como fertilizante.

Os gases efluentes das torres, descontaminados, poderão ser liberados para a atmosfera, ou ainda serem queimados para evitar um possível lançamento de metano ou gás sulfídrico.

Há algumas pesquisas que citam o recolhimento da amônia liberada no processo de *air stripping*, no entanto, no caso específico do lixiviado, o número das publicações sobre esse assunto é bastante reduzido.

A proteção ambiental e humana, aliada a um possível reaproveitamento comercial ou agrícola da amônia motivaram o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. Não se deve, contudo, pensar que se espera auferir lucros com um possível aproveitamento dos produtos gerados nas reações, e sim evitar que a amônia venha contribuir para a poluição do meio onde é lançada.

O intuito não é outro, senão o de contribuir para o desenvolvimento de uma tecnologia de baixo custo no tratamento do lixiviado de aterros. Espera-se fornecer informações para projetos futuros, sejam eles em escala piloto ou real.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Recuperar a amônia liberada no processo de *air stripping* aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários, evitando sua liberação para a atmosfera.

2.2. Objetivos específicos

- a) Avaliar a eficiência de remoção de amônia pela torre de arraste;
- b) Avaliar quantitativamente a amônia capaz de reagir tanto com ácido sulfúrico quanto com água;
- c) Avaliar os custos do tratamento do lixiviado por “air stripping” sob diferentes condições operacionais, em termos de energia elétrica e reagentes químicos;
- d) Avaliar os custos da recuperação da amônia tanto com ácido sulfúrico quanto com água;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A disposição final de resíduos sólidos nos aterros sanitários

De acordo com a NBR 8419/1992, os aterros sanitários são definidos como “técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se for necessário” (ABNT, 1992).

A construção e modo de operação dos aterros sanitários estão intrinsecamente relacionados às características dos municípios, bem como os recursos disponíveis para instalação dessas unidades. No entanto, em termos gerais, o aterro sanitário consiste em células cuja função é o armazenamento e acondicionamento dos resíduos nelas depositados (Bidone e Povinelli, 1999).

Essas células podem ser tanto sobrepostas quanto construídas separadas umas das outras, mas em ambos os casos devem ser impermeabilizadas em sua base, procedimento que pode ser realizado com o uso de argila compactada e mantas plásticas. A impermeabilização se faz necessária a fim de oferecer resistência à infiltração de líquidos através das células (Qasim e Chiang, 1994; Bidone e Povinelli, 1999).

Os resíduos descarregados nessas células devem ser distribuídos em seu interior e compactados, de modo que haja redução do volume acondicionado. Uma vez atingida a capacidade de armazenamento das células, elas devem ser cobertas com uma camada de terra, evitando-se a propagação de moscas, ratos, baratas, dentre outros (Qasim e Chiang, 1994).

O lodo gerado em estações de tratamento de esgoto (ETE) é apontado como exemplo de material que poderia ser usado como cobertura das células de aterros sanitários (Rhew e Barlaz, 1995; Chung et al., 2006). Ressalta-se que, para tanto, o material precisa obrigatoriamente ser desidratado e estabilizado; caso contrário, o líquido que constitui o lodo percolaria as células dos aterros contribuindo com a produção de lixiviado (efluente líquido que será discutido no subitem 3.2).

Os aterros sanitários dispõem de critérios de engenharia e normas específicas de operação a fim de garantir a segurança no armazenamento dos resíduos. De acordo com a NBR 8419/1992, tais critérios referem-se aos sistemas de drenagem superficial, drenagem e

tratamento do lixiviado, drenagem de gás e impermeabilização inferior e/ou inferior do aterro (ABNT, 1992).

Atingida a capacidade máxima de armazenamento do aterro sanitário, a unidade é fechada para novas disposições de resíduos e deve ser conduzido constante monitoramento ambiental e controle de vetores, conforme determina a NBR 8419/1992 (ABNT, 1992).

Nesse monitoramento são avaliados os sistemas de drenagem, emissão de gases e líquidos, bem como o tratamento destes (Qasim e Chiang, 1994). No caso do Estado de São Paulo, o Decreto estadual nº 32.955/91 determina no Art. 17, § 1º que em áreas onde há depósito de resíduos sólidos deve ser realizado o monitoramento de águas subterrâneas, em conformidade com exigências da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB – (Secretaria Estadual de Meio Ambiente, 2009).

De acordo com a NBR 8419/1992, uma vez encerradas as atividades no aterro sanitário, “deve ser apresentado um plano de uso futuro da área do aterro sanitário” (ABNT, 1992).

McKey (1996) relata que transcorrido o período de pelo menos 5 anos do encerramento do aterro sanitário e tomadas as devidas medidas técnicas, é possível transformar essa unidade em áreas de recreação como parques, jardins e praças esportivas. Nos Estados Unidos da América, o local que abrigava o aterro sanitário de *Sanlando* foi transformado em campo de *softball* (esporte similar ao *baseball*), que sedia vários campeonatos; após o encerramento do aterro sanitário *Key Largo*, ampliou-se uma reserva de proteção a animais selvagens do país.

O aterro sanitário Bandeirantes, localizado na cidade de São Paulo e considerado um dos maiores do mundo, tem sido explorado para produção de energia a partir da queima do biogás (teor de metano 50 %). A potência gerada corresponde a 20 000 kW e é compatível com a demanda energética de uma cidade de 400 000 habitantes. A duração do abastecimento é estimada em 10 anos e a utilização de metano para esse fim é a maior do mundo (informação verbal)².

O Protocolo de Quioto estimulou o desenvolvimento do chamado Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), ferramenta cujo intuito é certificar projetos destinados à redução das emissões de gases poluentes em países em desenvolvimento. Esse protocolo prevê ainda o Comércio Internacional de Emissões (CE), que permite a negociação das

² Informações fornecidas pela Biogás Ambiental S/A, empresa responsável pela exploração do gás no aterro sanitário Bandeirantes (<http://www.biogas-ambiental.com.br>).

reduções mencionadas com países desenvolvidos como forma de compensar os impactos de suas emissões (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009).

A exploração do aterro sanitário Bandeirantes deve resultar em 8 milhões de créditos de carbono, sendo a Prefeitura de São Paulo detentora de 50 % desse valor (informação verbal) ².

No Brasil, os projetos voltados à redução das emissões de CO₂ por parte dos aterros sanitários representam 9 % do total de projetos com esse escopo em validação/aprovação (Figura 3), e a redução anual esperada nas emissões por parte dessas unidades totaliza 11 327 606 t CO₂ ou 24 % (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009).

Figura 3 – Distribuição setorial de projetos MDL em fase de validação/aprovação (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009).

3.2. O lixiviado de aterros sanitários: formação e principais componentes

Antes que seja fornecida a definição de lixiviado é importante que sejam esclarecidos os processos microbiológicos que atuam nas células dos aterros sanitários, bem como o funcionamento dessas unidades.

O modelo didático simplificado de um aterro sanitário desenvolvido por Souto (2009) é mostrado na Figura 4, e esse autor sugere que o aterro seja visualizado como um reator biológico de grandes dimensões.

Conforme mencionado no item 3.1 e indicado na Figura 4, o aterro sanitário tem suas paredes impermeabilizadas e sistemas de drenagem dos líquidos que possam percolar seu interior, sendo constantemente preenchido com a massa de resíduos.

Nas células dos aterros sanitários ocorre o processo de decomposição da fração orgânica dos resíduos depositados, que será apresentada sucintamente. Uma vez que a massa destes contém ar, a degradação inicial dá-se por microrganismos aeróbios e, conforme se

torna escassa a presença de oxigênio ao longo do tempo, há transição da fase aeróbia para anaeróbia de decomposição da matéria orgânica.

Figura 4 - Modelo didático simplificado de um aterro sanitário (adaptado de Souto, 2009).

Durante a fase anaeróbia ácida, a matéria orgânica é convertida ao nitrogênio amoniacal total (índice inerente à soma de NH_3 e NH_4^+) e ácidos voláteis de cadeia longa, por sua vez responsáveis pelos baixos valores de pH. Esses ácidos são convertidos aos ácidos de cadeia curta, principalmente o acetato. Na chamada fase metanogênica, acetato e hidrogênio servem de substrato às arqueas (microrganismos predominantes dessa fase), havendo aumento do pH, produção de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Na chamada fase de maturação, em decorrência da escassez de nutrientes, é significativamente reduzida a atividade dos microrganismos. A concentração inicial da matéria orgânica biodegradável também é sensivelmente reduzida e a matéria remanescente é bastante refratária (Bidone e Povinelli, 1999).

Devido a essa ação dos microrganismos decompositores e à umidade intrínseca dos resíduos acondicionados nos aterros sanitários é gerado o chorume, resíduo líquido de coloração escura e forte odor.

Adotando-se a concepção de Souto (2009) de que o aterro sanitário seria um reator cujo topo é aberto à atmosfera (Figura 4), nos períodos de chuva mais intensa, ainda que exista um sistema de drenagem de águas pluviais, o aterro fica sujeito à infiltração em suas células. Conforme a saturação da massa dos resíduos é atingida, essas águas podem misturar-se com o chorume, gerando o lixiviado (Bidone e Povinelli, 1999).

No caso de aterros em operação com células sobrepostas e de acordo com o modelo didático de Souto (2009), mostrado na Figura 5, o lixiviado que se desloca da célula D para a célula C tem caráter ácido porque nessa célula há grandes quantidades de ácidos voláteis (devido ao estágio inicial de decomposição da matéria orgânica). Mas conforme esse líquido atinge a célula B, ele assume caráter básico em decorrência do metabolismo das arqueas

metanogênicas (previamente mencionado). Ao fluir através da célula A o líquido é retirado do aterro pelo sistema de drenagem de fundo. Portanto, as características do lixiviado drenado do aterro sanitário são devidas ao estágio de decomposição da massa de resíduos presente nas últimas camadas dessa estrutura.

Figura 5 – Etapas da digestão anaeróbica nas células do aterro sanitário (Souto, 2009).

O lixiviado apresenta elevado potencial poluidor e sua composição varia de acordo com as fases da digestão anaeróbica e idade do aterro, além dos tipos de resíduos que nele são depositados.

Souto (2009) ressalta que os termos lixiviado “novo” e “velho”, definitivamente, não estão relacionados às idades dos aterros sanitários. Esta afirmação é corroborada por Harmsen (1983) na medida em que o autor menciona um aterro sanitário com apenas 2 anos já em fase metanogênica, enquanto o outro aterro estudado com idade de 9 anos encontrava-se, ainda, na fase acidogênica.

O lixiviado é denominado “novo” quando suas características remetem a meio ácido, alto teor de matéria orgânica biodegradável, e presença de metais em sua forma solúvel. Diz-se que o lixiviado é “velho” quando o aterro sanitário encontra-se na fase metanogênica, portanto, o meio é básico e a matéria orgânica remanescente é majoritariamente refratária, a exemplo das substâncias húmicas (Harmsen, 1983; Souto, 2009). Essas substâncias parecem ser as principais responsáveis pela demanda química de oxigênio (DQO) de lixiviados “velhos” (Kjeldsen et al., 2002; Souto, 2009).

Kjeldsen et al. (2002) relatam que, passados 30 anos, a concentração dos metais no lixiviado “velho” é inferior a 0,02 % da concentração inicial de metais depositados nos aterros sanitários.

Quanto aos teores de matéria orgânica, o lançamento do lixiviado nos recursos hídricos sem qualquer etapa prévia de tratamento pode provocar diminuição na concentração

do oxigênio dissolvido nos corpos d'água, afetando a fauna e flora deste habitat. Além disso, há a questão da toxicidade da amônia (Kjeldsen et al., 2002).

Encontrada em elevada concentração ($> 800 \text{ mg L}^{-1}$) tanto no lixiviado “novo” quanto no “velho”, a amônia é a substância que mais contribui com caráter poluente desse efluente líquido, gerando impactos significativos caso o lixiviado seja lançado no meio ambiente (Bidone e Povinelli, 1999; Renou et al., 2008). Maiores detalhes sobre a amônia podem ser encontrados no item 3.2.2.

3.2.1. A força iônica do lixiviado

A elevada força iônica é também uma característica do lixiviado e as consequências disso refletem-se na dificuldade de se tratar o lixiviado por coagulação-floculação (Souto, 2009). Isto será discutido neste item, mas antes uma breve descrição será feita sobre a força iônica.

Define-se força iônica como a concentração total de íons em solução. Considerando-se um sal pouco solúvel, por exemplo, o cloreto de prata (AgCl), presente em uma solução aquosa que contém outros íons, ao redor do cátion Ag^+ haverá uma concentração de ânions (denotados por δ^- na Figura 6), e em torno do ânion Cl^- acumular-se-ão os cátions dessa solução (denotados por δ^+ na Figura 6). O campo elétrico gerado pelos íons Ag^+ e Cl^- é denominado atmosfera iônica, e os demais íons dessa região difundem-se dentro e fora de seus limites (Harris, 1999).

A carga líquida do Ag^+ somada à carga negativa de sua atmosfera iônica é menor do que a carga do Ag^+ isolado e o mesmo é válido para o Cl^- . Portanto, quanto maior a força iônica da solução, menor será a carga líquida dos íons Ag^+ e Cl^- , resultando em menor atração entre essas espécies com o intuito de formar o AgCl (Harris, 1999).

Figura 6 – Representação da atmosfera iônica (adaptada de Harris, 1999).

Logo, quando a força iônica do meio não é desprezível, não se pode dizer que toda a concentração de íons adicionados em uma solução (no exemplo, Ag^+ e Cl^-) reagirá para formação de produtos. Neste caso, ao invés da concentração, deve-se considerar a atividade das espécies químicas (Harris, 1999; Snoeyink e Jenkins, 1980).

A atividade de uma espécie química “E” é dada pela Equação 1:

$$A_E = [E]\gamma_E \quad (1)$$

Onde: A_E é a atividade da espécie química “E”;

$[E]$ é a concentração da espécie química “E”;

γ_E é o coeficiente de atividade da espécie química “E”.

O coeficiente de atividade é uma medida do desvio da idealidade, ou seja, quando seu valor é 1 (como é o caso de soluções muito diluídas) a atividade iônica é igual a concentração da espécie química. Nesse caso, todos os íons Ag^+ poderiam reagir com os todos os íons Cl^- presentes em solução para formar o cloreto de prata (Harris, 1999; Snoeyink e Jenkins, 1980).

Se o coeficiente de atividade difere de 1, deve-se considerar a atividade iônica das espécies químicas e, provavelmente, nem todos os íons Ag^+ e Cl^- estariam disponíveis para reação de formação do cloreto de prata (Harris, 1999; Snoeyink e Jenkins, 1980).

Há na literatura várias equações disponíveis para o cálculo desse coeficiente, de acordo com os valores da força iônica.

Souto (2009) considera a equação de Davies (Equação 2) como a mais adequada no caso específico do lixiviado, cuja força iônica é elevada:

$$\log \gamma = -Az^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - b\mu \right) \quad (2)$$

Onde: γ é o coeficiente de atividade;

z é o número de carga do íon;

A e b coeficientes de ajuste;

μ é a força iônica.

Para o cálculo da força iônica (μ) no caso de soluções cujos componentes são conhecidos é utilizada a Equação 3:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3)$$

Onde: c é a concentração molar do íon;

z representa seu número de carga.

Todavia, essa situação não se aplica a soluções cuja composição não é amplamente conhecida (Snoeyink e Jenkins, 1980). O lixiviado é um bom exemplo desse tipo de solução.

Langelier (1936)³ e Russell (1976)⁴ *apud* Snoeyink e Jenkins (1980) propuseram fórmulas empíricas para o cálculo da força iônica em soluções complexas. Langelier relacionou a força iônica à concentração de sólidos dissolvidos totais (STD), ao passo que Russell a relacionou à condutividade elétrica (CE).

$$\mu = 2,5 \times 10^{-5} \times STD \quad (4)$$

$$\mu = 1,6 \times 10^{-5} \times CE \quad (5)$$

Na Figura 7 são mostrados gráficos da força iônica em função dessas duas equações. Trata-se de um exemplo interessante de aplicação dessas equações e acompanhamento da remoção de nitrogênio amoniacal.

Figura 7 - Comparação entre os valores de força iônica estimados pela equação de Langelier a partir das concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos totais fixos (STF) e pela equação de Russell a partir dos valores de condutividade (CE), sendo NAT o nitrogênio amoniacal total (Souto, 2009).

Pode-se notar que a curva descrita pela equação de Russell foi a mais próxima da remoção de nitrogênio amoniacal total (NAT). Essa equação é também a mais adequada para se estimar a força iônica do lixiviado, uma vez que o nitrogênio amoniacal não é computado nas quantificações de sólidos. Além disso, há forte relação entre condutividade e nitrogênio amoniacal total.

³ LANGEЛИER, W.F. The analytical control of anticorrosion water treatment. **Journal of the American Water Works Association**, v. 28, p. 1500, 1936.

⁴ RUSSELL, L.L. **Chemical aspects of groundwater recharge with wastewaters**. Tese de Doutorado. University of California, Berkeley, 1976.

Calculando os valores dos coeficientes de atividade para íons mono, di e trivalentes, em função da força iônica do lixiviado, Souto (2009) pode concluir que os desvios da idealidade foram significativos (Tabela 1).

Tabela 1 – Coeficientes de atividade em função da força iônica do lixiviado calculados pela equação de Davies para temperatura de 25 °C (Souto, 2009).

<i>Força iônica (mol/L)</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,4</i>
$\gamma_{\text{monovalentes}}$	0,73	0,71	0,70
$\gamma_{\text{divalentes}}$	0,28	0,25	0,24
$\gamma_{\text{trivalentes}}$	0,06	0,05	0,04

Essas observações ajudam a elucidar por que a coagulação pode não ser uma técnica bem sucedida no tratamento do lixiviado. O cloreto férrico e sulfato de alumínio são exemplos de agentes coagulantes, cujos íons trivalentes Fe^{3+} e Al^{3+} exibem participação mínima nas reações químicas, ou seja, 4 % para $\mu = 0,4$.

3.2.2. Amônia

3.2.2.1. Amônia: origem e principais características

Denomina-se amônia a substância química que, em temperatura ambiente, apresenta-se como gás incolor, cujo odor é pungente e irritante. Nessas condições, a substância é também denominada amônia anidra (*Chemical Abstracts Service Registry Number (CAS RN)* 7664-41-7). A solubilidade da amônia em água é alta e dentre suas aplicações comerciais, pode-se citar seu uso na indústria de fertilizantes, como será discutido no subitem 3.2.2.3 (Lide, 2003; ATSDR, 2007; Ontario Ministry of Labour, 2009).

Sutton et al. (2008) relatam que a amônia (NH_3), o sal amoníaco ou cloreto de amônio (NH_4Cl) e o sal volátil ou carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) foram descobertos ao longo dos milênios, por várias vezes.

No século XVIII a Europa vivenciava um intenso período de avanços científicos e a chamada descoberta da amônia deu-se pela contribuição de vários pesquisadores. A tese do físico e químico Joseph Black (conhecido pela descoberta do CO_2), apresentada à

Universidade de Edimburgo (Escócia), informava sobre a existência de um componente volátil no carbonato de amônio.

A partir desta e outras contribuições, o químico Joseph Priestley promoveu o isolamento da amônia em experimento com coleta de gases em mercúrio líquido, substância na qual a amônia não era absorvida. O pesquisador apresentou à Sociedade Real a descoberta do chamado “gás alcalino”, em 1774. Onze anos depois, o também químico Claude Louis Berthollet apresentou a composição da amônia como 0,19 g N: 0,33 g H, sugerindo como N_2H_6 a fórmula do gás que, décadas mais tarde, foi caracterizado como NH_3 .

Sutton et al. (2008) relatam que esse desenvolvimento científico europeu teve como alicerce a alquimia, desenvolvida neste continente durante o século XII. Esta, por sua vez, baseou-se nas traduções de textos árabes, que já informavam sobre o sal amoníaco e sal volátil. Contudo, esses textos também haviam sido baseados em informações que remetiam à alquimia grega e, dessa forma, a verdadeira origem da descoberta do amoníaco não está plenamente esclarecida.

No início do século XX, a Alemanha foi cenário de um feito de cunho científico e tecnológico extremamente relevante: a síntese da amônia. Com respaldo da BASF (*Badische Anilin und Soda-Fabrik*), Fritz Haber promoveu esse feito a partir do hidrogênio e nitrogênio sob condições de elevada temperatura e pressão, enquanto Carl Bosch tornou possível a produção de amônia em escala industrial. É válido dizer que a esses expoentes da ciência e tecnologia foram dadas muitas contribuições dos assistentes que os acompanharam no decorrer de suas pesquisas (Chagas, 2006; Erisman et al., 2007; Sutton et al., 2008).

Nos anos que sucederam o desenvolvimento da síntese de amônia em escala industrial, essa substância foi muito utilizada na produção de fibras sintéticas e munições, especialmente requisitadas durante a Primeira e Segunda Guerras Mundiais. Contudo, cessado o período de conflitos a aplicação da amônia voltou-se, praticamente em sua totalidade, à produção de fertilizantes e isto é válido na atualidade (Erisman et al., 2007; Sutton et al., 2008).

Para se ter idéia da importância da epopeia de Haber-Bosch, Erisman et al. (2007) ressaltam que, em termos nutricionais, a existência de 40 % da população mundial se deve ao suprimento alimentar proporcionado pela fabricação de fertilizantes a partir da amônia.

De acordo com Smil (2001) ⁵ *apud* Erisman et al. (2007), o uso de amônia na produção de fertilizantes favoreceu significativamente o desenvolvimento da agricultura, contudo, também houve favorecimento nas emissões atmosféricas de amônia. Essas emissões

⁵ SMIL, V. **Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production.** Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology Press, 2001. 338 p. ISBN: 0-262-19449-x.

ocorrem naturalmente por meio da excreta de animais, mas a partir do século XX foram intensificadas em decorrência da fonte antropogênica (Sutton et al., 2008).

3.2.2.2. *Emissão da amônia no meio ambiente: principais efeitos nos recursos naturais e saúde humana*

A amônia é amplamente encontrada no meio ambiente e sua emissão decorre tanto de processos biológicos quanto de fontes antropogênicas (Ontario Ministry of the Environment, 2001). Estimativas da emissão global de amônia apontam para o total de 53,7 Mt, sendo o setor de agricultura responsável por 65 % desse montante (Erisman et al., 2007).

Em meio aquoso, a amônia se encontra na forma iônica (NH_4^+) e caso o pH esteja próximo a 7, haverá a mesma porcentagem da concentração do íon amônio (NH_4^+) e amônia em sua forma livre (NH_3), como mostram a Reação (R-1) e Equação 6 (Metcalf e Eddy, 2003).

$$\text{NH}_3(\%) = \frac{100}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \quad (6)$$

Onde: K_a é a constante de dissociação ácida, cujo valor é $5,2 \times 10^{-10}$, para temperatura de 25° C e pressão de 1 atmosfera.

Nos recursos hídricos, de acordo com as condições do meio, a amônia em sua forma não ionizada (NH_3) pode ser tóxica para diversos organismos, a exemplo dos peixes, cujas taxas de crescimento e desenvolvimento podem ser afetadas. Conforme mencionado, a amônia exerce importante função nutricional, mas em excesso, juntamente com o fósforo é responsável pela eutrofização, processo que pode comprometer a qualidade dos recursos hídricos (WHO, 1986; Environment Canada, 2001).

Efluentes como o lixiviado têm padrões de lançamento bastante rígidos e estabelecidos pela Resolução CONAMA 397/08. A máxima concentração permitida para o nitrogênio amoniacal total é de 20 mg L⁻¹. Essa Resolução atualiza aquela de número 357, referente a 2005 (Ministério do Meio Ambiente, 2008).

O órgão governamental Environment Canada informa que as emissões atmosféricas da amônia têm gerado impactos ambientais, tais como formação de material particulado, acidificação e eutrofização do solo (Environment Canada, 2001).

De acordo com esse órgão canadense, a formação de material particulado se dá pela neutralização de ácidos presentes na atmosfera, portanto, a reação entre a amônia e ácido sulfúrico ou clorídrico geraria, respectivamente, sulfato de amônio e cloreto de amônio. Bactérias nitrificantes do solo utilizam a amônia, liberando íons H^+ em sua atividade. Porém, quantidades excessivas de amônia podem ocasionar queda do pH, gerando a acidificação mencionada. No caso de ecossistemas adaptados à baixa concentração de nitrogênio, a ocorrência de solo eutrofizado poderia não ser tolerada por períodos muito longos, possibilitando eventuais desequilíbrios metabólicos. A publicação canadense não especificou quais seriam tais desequilíbrios (Environment Canada, 2001).

Quanto à saúde humana, os efeitos resultantes de contato acidental com amônia variam em função da duração e intensidade das exposições. Para exposições leves a moderadas e concentrações entre 40 e 700 $mg\ L^{-1}$, podem ser mencionados: irritação nas vias respiratórias, nos pulmões e nos olhos, além de náusea, dores de cabeça e garganta. Exposições mais severas provocam hemoptise, edema pulmonar, broncoespasmo, graves queimaduras nos olhos e pele; em casos extremos, concentração superior a 5000 $mg\ L^{-1}$, o contato com a amônia pode ser letal (USEPA, 1989; Ontario Ministry of the Environment, 2001; Meulenbelt, 2007).

De acordo com a Portaria nº. 3 214/78 do Ministério do Trabalho e Emprego, a Norma Regulamentadora (NR) nº. 15 estabelece que a atividade dos trabalhadores que lidam com o lixo urbano é considerada insalubre e em grau máximo. No tocante à presença de amônia no ar, esta legislação informa que essa substância oferece grau médio de insalubridade e seu limite de tolerância é de 20 $mg\ L^{-1}$ em tempo de exposição de até 48 h/semana (Ministério do Trabalho, 1978).

Oliveira et al. (2005) avaliaram a emissão de NH_3 por aterros sanitários, promovendo a coleta dos gases numa região próxima à lagoa de armazenamento de chorume. A concentração de NH_3 variou entre 60 e 105 $mg\ L^{-1}$, valores extremamente elevados e que, segundo os autores, ultrapassaram as recomendações das agências de proteção ambiental dos Estados Unidos (0,14 $mg\ L^{-1}$ para exposição diária) e da Europa (0,17 $mg\ L^{-1}$ para exposição anual). Também foi ultrapassado o limite de 20 $mg\ L^{-1}$ para exposição ocupacional estipulado pela legislação trabalhista brasileira citada (Ministério do Trabalho, 1978).

O trabalho de Oliveira et al. (2005) é corroborado por Rebelatto et al. (2009) quanto à elevada concentração de amônia volatilizada do lixiviado. Esses autores analisaram duas amostras de lixiviado de diferentes aterros sanitários e as submeteram à temperatura de 100 °C para coleta dos gases. Os resultados indicaram concentração de amônia de até 3 000 mg L⁻¹ e, em teste olfatométrico realizado com voluntários, a concentração de amônia foi também alta, 12 860 unidades olfatométricas (UO) m⁻³.

Ainda que o tempo de residência da amônia na atmosfera seja em torno de 5 a 10 dias, seus efeitos são notórios (Ontario Ministry of the Environment, 2001). Quando elevada, a concentração de amônia pode tanto prejudicar o meio ambiente quanto a saúde dos trabalhadores que atuam nos aterros sanitários e da comunidade local que possa habitar a região próxima dessa unidade.

Bidone e Povinelli (1999) informam que, em decorrência de exigências legais, os aterros sanitários devem ser construídos à distância de áreas urbanas ou conurbadas. Todavia, é muito provável que na prática esta regra não seja observada em determinados municípios.

Na fotografia aérea do aterro controlado de Aguazinha (Figura 8), localizado no município de Olinda – PE, é fácil notar a existência de bairros bastante próximos dessa unidade. Uma reportagem divulgada em julho de 2009 no site do Ministério Público de Pernambuco informa que esse aterro, devido a deficiências técnicas, terá suas atividades encerradas até setembro de 2010, conforme estabelecido no Termo de Ajuste de Conduta assinado em 2005 (Ministério Público de Pernambuco, 2009).

Figura 8 – Aterro controlado de Aguazinha: Olinda – PE (Rocha et al., 2009).

Segundo a reportagem mencionada, há um complexo de lagoas de armazenamento de lixiviado para atenuação de sua carga orgânica (Ministério Público de Pernambuco, 2009). Logo, é provável que a concentração da amônia volatilizada dessas lagoas para a atmosfera ultrapasse os limites estipulados por órgãos federais nacionais e internacionais, oferecendo riscos à saúde da população que reside próxima ao aterro.

Rocha et al. (2009) informam ainda que o lixiviado é lançado em um corpo hídrico classificado como muito poluído pela agência ambiental de Pernambuco. Portanto, a elevada concentração de amônia presente no lixiviado contribui ainda mais para a poluição desse corpo hídrico.

A seguir, discutir-se-á o uso de amônia na agricultura, setor que muito contribui com o aumento da emissão atmosférica dessa substância. Estimativas apontam que a agricultura seria responsável pelo lançamento de 35 megatoneladas de amônia por ano para a atmosfera (Erisman et al., 2007).

3.2.2.3. Fertilizantes nitrogenados e o uso de amônia em sua produção

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, todavia, até hoje o país depende da importação de fertilizantes para suprir plenamente a demanda destes no âmbito do agronegócio (Fernandes et al., 2009).

De acordo com estimativas da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA) informadas por Lins (2009), a dependência das importações para o enxofre chega a 100 %. O potássio é explorado exclusivamente pela Vale, no estado de Sergipe, e a dependência das importações chega a 90 %. As jazidas de fosfato encontram-se distribuídas em todo território nacional, e a exploração é feita por grandes empresas como a Fosfertil, Galvani, Bunge e Vale. A dependência externa de fosfato é cerca de 40 % (Informação verbal)⁶.

Quanto aos fertilizantes nitrogenados, Lins (2009) relata que a dependência brasileira por importações foi de 71 % em 2009, podendo chegar a 82 % em 2020. Atualmente, o Brasil dispõe de apenas três instalações industriais para produção de fertilizantes nitrogenados, sendo uma da Fosfertil e duas da Petrobrás, cuja produção é direcionada à uréia e amônia anidra.

⁶ Informação fornecida por Lins na Primeira Reunião do Comitê Externo sobre o projeto: *Estudo prospectivo de agrominerais na produção de biocombustíveis líquidos* - CETEM/MCT, em 6 fev. 2009.

Em virtude da importância dos fertilizantes nitrogenados no agronegócio e, porque dois desses produtos, o sulfato de amônio e aquamônia fazem parte do estudo proposto nesse trabalho, serão discutidos neste subitem apenas os aspectos inerentes a eles.

Quanto às características físicas, os fertilizantes podem ser encontrados na forma sólida (em pó ou grânulos), líquida ou fluida (suspensões ou soluções), e ainda gasosa, sendo a amônia anidra o único exemplo desse estado (Alcarde et al., 1998). Este texto será voltado à forma líquida dos fertilizantes.

A partir do século XIX, vários experimentos foram realizados com fertilizantes fluidos, devido ao processo Haber-Bosch. Bishop, em 1843, relatou que a aquamônia tinha potencial para aumentar a produtividade de capineiras (Boareto et al., 1991).

Com o passar dos anos, a popularidade e consumo dos fertilizantes fluidos foram impulsionados por vantagens econômicas e técnicas. Isto porque a produção desse tipo de fertilizante requer menor consumo de energia e mão-de-obra se comparada aos fertilizantes sólidos (Boareto et al., 1991).

No Brasil, a partir da década de 70 iniciou-se a produção em escala comercial dos fertilizantes fluidos inorgânicos, em unidades localizadas nas usinas de canavieiras (Boareto, 1991). A cultura da cana-de-açúcar requer nitrogênio e a infraestrutura das usinas era propícia aos procedimentos para produção dos fertilizantes (Korndöfer et al., 1995).

Andrade et al. (2000) relatam que, desde o início da produção nacional dos fertilizantes fluidos, a aquamônia (NH_4OH) tem sido o produto mais utilizado nas plantações canavieiras. Contudo, o objetivo dessa produção não é essencialmente voltado para fins comerciais (Boareto et al., 1991).

A intenção do uso da aquamônia é justificada pela contenção de gastos com outros fertilizantes. A vinhaça (subproduto das usinas) foi um dos fertilizantes fluidos orgânicos mais utilizados na cultura canavieira, porém, por não conter a nitrogênio suficiente, fazia-se necessária a adubação complementar. Observou-se que, ao hidratar a amônia anidra (82 % N) na própria usina, gerando a aquamônia (20 % N) e utilizando-a como fertilizante, havia redução de até 30 % dos custos de adubação da soqueira de cana com vinhaça (Boareto et al., 1991). Isto motivou a instalação de unidades de hidratação da amônia anidra nas usinas brasileiras e esta prática tem sido adotada desde então (Andrade et al., 2000).

Além de ser dissolvida em água, a amônia pode também reagir com soluções ácidas formando fertilizantes. Ou seja, da reação com ácido sulfúrico, gera-se sulfato de amônio; com ácido clorídrico, o cloreto de amônio; com ácido fosfórico, fosfato de amônio mono e

dibásico (Rocha, 1984; Minocha e Rao, 1988; Bonmatí e Flotast, 2003; Başakçılardan-Kabakcı et al., 2007; Lei et al., 2007).

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). Uma das vantagens desse fertilizante em relação aos demais é o teor de enxofre, 24 % (Muniz Jr., 2009).

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 (Muniz Jr., 2009; Slack, 1967).

Dados do Ministério da Agricultura indicam que a produção nacional desse fertilizante representa apenas 15 % da demanda nacional, ou seja, a dependência de importações é de 85 % (Informação verbal)⁷.

3.3. Propostas de tratamento do lixiviado de aterros sanitários

Frente aos efeitos nocivos das emissões de amônia no meio ambiente e sua expressiva concentração encontrada no lixiviado de aterros sanitários, além da necessidade de se cumprir as normas específicas de operação dos aterros sanitários, faz-se fundamental o tratamento desse efluente líquido.

A literatura apresenta diferentes formas de tratamento para o lixiviado, tais como por processos biológicos, consórcios com esgoto sanitário, físico-químicos e a tecnologia de membranas (Renou et al., 2008).

3.3.1. Tratamento biológico do lixiviado de aterros sanitários

No âmbito do Edital 5 Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), resultados sobre o tratamento do lixiviado em lagoas de estabilização mostram remoção de 66 % da DQO para o tempo de detenção hidráulica (TDH) de 50 dias (Leite et al., 2009).

⁷ Informações divulgadas na 44ª reunião ordinária da Câmara Temática de Insumos Agropecuários realizada em 16 nov. 2009, Brasília (DF).

Wiszniewski et al. (2007) aplicaram o sistema de lodos ativados no tratamento do lixiviado, e a remoção da DQO foi de apenas 36 %, havendo inibição parcial dos microrganismos em decorrência do nitrogênio amoniacal.

Contrera et al. (2005) relatam remoção apenas 3 % da DQO em 25 dias e subsequente colapso de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) aplicado ao tratamento de lixiviado “velho”, ou seja, com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e matéria refratária.

Bidone et al. (2007) propuseram para o tratamento do lixiviado dois filtros anaeróbios de fluxo ascendente associados em série, em escala real. Os autores concluíram que essa associação não é viável, uma vez que a eficácia do tratamento no segundo filtro foi ínfima, ou seja, 6 % para remoção de DQO. No primeiro filtro a máxima remoção dessa variável foi de 50 %, mas a eficiência na remoção do nitrogênio amoniacal foi inferior a 15 %. Portanto, para remoção de amônia o sistema proposto nessas condições não seria o mais indicado.

Shiskowski et al. (1998) avaliou a remoção de nitrogênio do lixiviado de aterros sanitários no sistema de lodos ativados. Para concentração de amônia no afluente do sistema em torno de 200 mg L⁻¹, observou-se remoção de praticamente 100 % dessa substância por meio dos processos de nitrificação e desnitrificação. Quando operado com concentração de nitrogênio amoniacal de 1200 mg L⁻¹ o sistema entrou em colapso.

De acordo com esses artigos e o trabalho de revisão de Renou et al. (2008), os processos biológicos exibem limitações quando o lixiviado a ser tratado contém elevada concentração de matéria orgânica refratária e nitrogênio amoniacal (lixiviado “velho”).

3.3.2. Tratamento consorciado do lixiviado com esgoto sanitário

O consórcio entre lixiviado e esgoto sanitário figura como opção economicamente atrativa tanto para o tratamento desse efluente líquido dos aterros sanitários quanto para o resíduo sólido de estação de tratamento (Ahn et al., 2002). A cidade de São Paulo é um exemplo nacional da implantação desse tipo de tratamento, devido a um convênio firmado há mais de 10 anos entre a Prefeitura do Município de São Paulo e a Companhia de Saneamento Básico de São Paulo (SABESP) (Paganini et al., 2003).

Facchin et al. (2000) relatam que proporções volumétricas em torno de 3,2 % não prejudicaram o desempenho da lagoa de estabilização de uma estação de tratamento de

esgoto (ETE). Todavia, a proporção de 10,7 % implicou no aumento da carga de nitrogênio amoniacal (119,6 kg d⁻¹), com conseqüente desestabilização do sistema.

Para proporção de 20 % de lixiviado em esgoto sanitário, o sistema de lodos ativados em escala de bancada removeu apenas 16 % da matéria orgânica e houve aumento na concentração de nitrito, conseqüência da toxicidade da amônia livre aos microrganismos nitrificantes (Çeçen e Çakrroğlu, 2001).

Ferreira et al. (2009) avaliaram este tipo de tratamento em uma planta piloto de lodos ativados para as proporções volumétricas de lixiviado de 2 a 2,5 %. Houve remoções de DQO e nitrogênio amoniacal em torno de, respectivamente, 70 % e 90 %. A perda de sólidos e os baixos valores do índice volumétrico do lodo (IVL) indicaram possíveis problemas de sedimentabilidade.

No tratamento consorciado é válido considerar não apenas a proporção volumétrica, mas também a carga orgânica gerada pela adição de lixiviado ao esgoto sanitário. De acordo com Paganini et al. (2003), em relação a vazão de esgoto recebida na ETE Barueri (SP), a vazão de chorume correspondia a apenas 0,56 % deste valor. Contudo, em termos de carga orgânica recebida na ETE, o chorume era responsável por 11, 30 % da DQO.

Portanto, os artigos aqui apresentados sobre o tratamento consorciado do lixiviado com esgoto sanitário mostram que essa alternativa é interessante, porém, a elevada concentração de amônia e o aumento da carga orgânica podem oferecer limitações ao processo.

3.3.3. Tratamento do lixiviado de aterros sanitários por membranas filtrantes

A tecnologia de membranas filtrantes exige elevados custos operacionais e sua eficácia na remoção do nitrogênio amoniacal não é compatível com o alto investimento do processo. A nanofiltração aplicada a um lixiviado com baixa concentração de amônia (110 a 220 mg L⁻¹) promoveu remoção de apenas 27 % do nitrogênio amoniacal (Marttinen et al., 2002); o sistema ultrafiltração – osmose reversa aplicado ao lixiviado com cerca de 900 mg L⁻¹ de nitrogênio amoniacal resultou na remoção de 72 % desse valor (Ozturk et al., 2003).

3.3.4. Tratamento do lixiviado de aterros sanitários por processos físico-químicos

Da busca por alternativas que melhor atendessem às necessidades do tratamento do lixiviado, tem-se a aplicação dos processos físico-químicos, tais como precipitação, coagulação-floculação, adsorção, oxidação química e *air stripping*.

Li et al. (1999) promoveram a precipitação química do lixiviado com $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, e observaram eficiências superiores a 90 % na remoção de amônia. Apesar destes resultados, o processo implica na formação de NaCl em concentração elevada e potencialmente tóxica, considerando-se a aplicação do tratamento biológico após o químico. O uso de outros agentes químicos para a precipitação resultou em uma menor eficiência de remoção de amônia.

Máximo e Castilhos Jr. (2007) aplicaram a coagulação-floculação ao tratamento do lixiviado, utilizando-se dos agentes coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio, com o intuito de remover matéria orgânica (denotada pela DQO). Para ambos os coagulantes, a remoção de DQO foi cerca de 30 % e o cloreto férrico mostrou-se mais eficaz removendo 30 % da amônia; a eficiência do sulfato de alumínio na remoção da amônia foi ínfima, ou seja, inferior a 5 %. Com isto, é possível que a toxicidade da amônia remanescente pudesse comprometer a eficácia de um eventual pós-tratamento biológico.

Esses resultados corroboram as observações de Souto (2009) sobre a dificuldade de se tratar o lixiviado por coagulação-floculação, justamente por causa de sua elevada força iônica que, por sua vez, resulta em valores muito baixos dos coeficientes de atividade iônica. A fim de aumentar a eficácia do tratamento, quantidades muito elevadas dos agentes coagulantes seriam exigidas e isto poderia inviabilizar o tratamento, tanto pelos custos quanto pela maior geração de lodo.

Aziz et al. (2004) promoveram o tratamento do lixiviado por meio da adsorção, utilizando carvão ativado e calcário. A eficiência do processo foi de apenas 40 % para remoção do nitrogênio amoniacal e, considerando-se os custos significativos pela necessidade de reposição do carvão, este tratamento pode não ser economicamente o mais adequado aos países em desenvolvimento.

Quando aplicados ao tratamento do lixiviado, os chamados processos oxidativos avançados (POA) promovem significativa decomposição dos poluentes em tempos bastante curtos (Poznyak et al., 2008). Todavia, a eficácia dos processos oxidativos avançados (POA)

também está intrinsecamente relacionada a custos operacionais bastante elevados (Renou et al., 2008).

Diante de todos os processos apresentados nesses itens, pode-se concluir que nenhum deles é capaz de promover uma boa remoção de amônia sem que seus custos operacionais sejam elevados. Portanto, se para países em desenvolvimento a instalação de aterros sanitários é dificultada por limitações econômicas, a adoção de tecnologias de alto custo para o tratamento do lixiviado pode tornar-se impraticável.

A remoção de amônia por *air stripping* (ou arraste com ar) parece ser a alternativa mais viável, embora para não impactar o meio ambiente seja necessário um pós-tratamento do gás de arraste efluente do processo.

3.3.4.1. Tratamento do lixiviado por “*air stripping*” ou arraste com ar

O processo de *air stripping* concilia eficácia e baixo custo, sendo bastante difundido na literatura e sugerido como alternativa mais eficaz na remoção da amônia presente em diversos tipos de águas residuárias, dentre elas o lixiviado (Marttinen et al., 2002; Ozturk, 2003; Renou et al., 2008; Souto, 2009).

O *air stripping* está fundamentado nos conceitos inerentes à transferência de massa, permitindo que compostos indesejáveis contidos nos efluentes líquidos, tais como amônia, ácido sulfídrico ou compostos orgânicos voláteis sejam removidos. A transferência se dá pelo contato do líquido contendo amônia, por exemplo, com o gás de arraste, geralmente o ar isento dela (Metcalf e Eddy, 2003).

Para que esta transferência ocorra, a amônia em sua forma iônica (NH_4^+) deve ser convertida à forma gasosa (NH_3), conforme apresentado na Reação (R-1). Esta conversão pode se dar tanto pela elevação do pH, o que reduz a concentração dos íons H^+ , quanto pelo deslocamento do equilíbrio químico provocado pelo contato do gás de arraste com o lixiviado. Isto porque, na medida em que o gás retira do líquido certa quantidade de NH_3 , uma mesma quantidade de NH_4^+ deverá ser consumida para manutenção do equilíbrio da reação.

Diamadopoulos (1994) aplicaram o *air stripping* ao lixiviado efluente do processo de coagulação-floculação, a fim de remover amônia. O pH do lixiviado foi ajustado para 11 pela adição de hidróxido de cálcio e, sob aeração de 1200 e 1800 L h⁻¹ por um período de 24 h, foram obtidas eficiências de remoção em torno de 95 %.

Cheung et al. (1997) utilizaram o *air stripping* no tratamento do lixiviado em recipiente de PVC de 3 L. Após correção do pH para 12 e aeração de 300 L h⁻¹, passadas 24 h eles puderam observar eficiência de 93 % na remoção da amônia.

Os resultados de Marttinen et al. (2002) sobre esse processo de tratamento ao lixiviado indicam eficiência de 89 % na remoção da amônia, após 24 h sob aeração na taxa de 10 L de ar por litro de lixiviado por hora, pH 11 e 20 °C. A unidade do experimento era um tubo de PVC de 1,1 L.

Ozturk et al. (2003) realizaram um experimento com *air stripping* em bquer de 1 L para tratamento do lixiviado. As condições operacionais indicavam pH 12 e aeração de 456 L h⁻¹. Passadas 17 h, a remoção de amônia foi de 85 %. Os autores também avaliaram o tratamento do lixiviado por precipitação química e membranas filtrantes (ultrafiltração e osmose reversa), concluindo que o custo do tratamento por *air stripping* foi o menor em relação aos avaliados.

Pi et al. (2009) realizaram um experimento com *air stripping* em uma torre de aço de 10 L, avaliando o pré-tratamento do lixiviado por esse processo. O pH do lixiviado foi ajustado para 11, a temperatura 50 °C e a vazão máxima de ar, 70 m³ h⁻¹. Os resultados indicaram remoção de amônia de 89,4 %.

Devido à significativa eficiência do processo e o fato de ser uma tecnologia de baixo custo, comparada aos demais métodos de tratamento, pesquisadores brasileiros foram motivados a avaliar a resposta do *air stripping* para o lixiviado de aterros sanitários do Brasil.

Silva et al. (2004) relatam uso do *air stripping* ao lixiviado efluente dos processos de coagulação-floculação. A unidade experimental consistiu de um frasco com 10 L de lixiviado, cujo pH era 11. Com aeração em torno de 17 L h⁻¹ por um período de 120 h houve remoção de 99,5 % da amônia.

Campos et al. (2007) avaliaram a remoção de amônia do lixiviado por meio de *air stripping* para pH 7,8 e 11, e temperaturas de 25 °C e 65 °C. Os autores concluíram que a melhor condição foi aquela com pH 7,8 e 65 °C, havendo remoção de 96 % da amônia, ao passo que para pH 11 e 25 °C a eficiência foi bastante inferior, 27,6 %. Esse experimento foi avaliado em bquer de 2 L e a aeração, cuja taxa não foi informada, deu-se por meio de aeradores de aquários.

Leite et al. (2007) estudaram a eficiência do *air stripping* aplicado ao lixiviado, avaliando a relação área de contato/volume de lixiviado mais adequada para a maior remoção de amônia. A unidade experimental consistiu de três torres de 8 L, recheadas com brita nº 4, e

o volume de lixiviado foi de 2 L. Com relação área de contato/volume de 1,75 e demanda de ar de $151,2 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ foi possível remover 86,4 % da amônia em 1,5 horas.

Hossaka (2008) avaliou duas unidades experimentais para o *air stripping* do lixiviado: um tanque de 1 m^3 e outro de 250 L, ambos submetidos à aeração em torno de $9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Em ambos os casos a remoção de amônia foi próxima a 50 %, valor discrepante da tendência apresentada nos outros artigos mencionados. Talvez os maiores volumes das unidades experimentais, em relação aqueles avaliados na literatura, justifiquem essa discrepância.

Yokoyama et al. (2009) avaliaram o *air stripping* no tratamento do lixiviado em um béquer de 2,5 L. Nas condições de temperatura ambiente, pH 11, aeração de 240 L h^{-1} e elevada concentração inicial de amônia, 1998 mg L^{-1} , houve remoção de 36,6 % desse valor. Para temperatura de 60°C , esse valor aumentou para 98 %.

Leite et al. (2009) aplicaram o *air stripping* em torres de 35,30 L no tratamento de 10 L de lixiviado. Nas condições de pH 11 e aeração de $6,30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ pelo período de 7 h, a remoção de amônia foi superior a 90 %.

Souto (2009) aplicou o processo de *air stripping* para remoção da amônia do lixiviado por meio de duas torres recheadas, avaliando experimentos com e sem aeração. A princípio constatou-se a necessidade de aeração do sistema, e a vazão de ar foi cerca de 3600 L h^{-1} . Para um volume de lixiviado em torno de 12 L e sem ajuste de pH, observou-se remoção praticamente completa do nitrogênio amoniacal em 7 dias. Para volume de 10 L de lixiviado e pH 12, sob a mesma vazão de ar, o mesmo resultado foi obtido em apenas 2,5 dias.

Apesar da eficácia na remoção da amônia, associa-se como limitação do *air stripping* o lançamento do gás de arraste contendo os contaminantes extraídos da fase líquida, para a atmosfera (Renou et al., 2008).

Conforme discutido no subitem 3.2.2.2, são relevantes os efeitos nocivos da amônia tanto ao meio ambiente quanto à saúde dos trabalhadores. Por este motivo, o *air stripping* será plenamente eficaz única e exclusivamente se a amônia presente no gás de arraste for recuperada.

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 são os exemplos mais comuns e bem sucedidos dessas unidades, proporcionando eficiências de até 99 % quando a água é usada como absorvente (USEPA, 1995). É também comum o uso de soluções ácidas na

neutralização da amônia, resultando em produtos que podem ser comercializados como fertilizantes (Rocha, 1984; USEPA, 1995; Cardillo, 2002; Busca e Pistarino, 2003).

As explicações a seguir baseiam-se nos exemplos do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água na absorção da amônia, uma vez que nesta pesquisa de Mestrado utilizou-se destas substâncias na execução dos experimentos.

3.3.4.1.1. A absorção da amônia

Perry e Green (1997) definem a absorção como um processo no qual componentes solúveis de uma mistura gasosa são dissolvidos em um líquido. No processo de *air stripping* ocorre a remoção de substâncias voláteis da fase líquida para a gasosa, logo, a absorção se caracteriza no inverso desse processo.

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 (Reação (R-2)):

São denominadas irreversíveis as reações que ocorrem em uma única direção, não havendo interação suficiente entre os produtos para formação dos reagentes (Felder e Rousseau). A espontaneidade de uma reação química está intrinsecamente relacionada à chamada energia livre de Gibbs (G). A variação dessa energia (ΔG) é dada pela Equação 7:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Onde: ΔH é a variação da entalpia;

T a temperatura em K;

ΔS a variação da entropia do sistema.

Por definição, denominam-se reações espontâneas aquelas cujos valores de ΔG sejam negativos, portanto, aquelas com valores de ΔG positivos não ocorrem espontaneamente (Snoeyink e Jenkins, 1980).

No caso da reação (R - 2), a variação molar da energia livre no estado padrão (ΔG°) para formação do sulfato de amônio é - 903,1 kJ mol⁻¹ (Lide, 2003). Logo, a neutralização da

amônia pelo ácido sulfúrico é favorecida pela termodinâmica e torna viável o seu processo de recolhimento e recuperação como etapa complementar ao tratamento do lixiviado por *air stripping*.

A amônia é extremamente solúvel em água e para que se tenha noção disso, a 20 °C e 1 atmosfera, um único volume de água é capaz de solubilizar 702 volumes de amônia (Felix et al., 2004).

Quando a absorção da amônia ocorre em água, reação (R -1), o processo é denominado absorção física e, neste caso, ΔG° para formação do hidróxido de amônio (NH_4OH) vale - 254 kJ mol⁻¹ (Lide, 2003). Esse valor indica que a reação é termodinamicamente favorecida, mas tem caráter reversível, ou seja, em condições de pH elevado, por exemplo, o equilíbrio é deslocado no sentido da formação de NH_3 . Conforme visto em 3.2.2.3, o hidróxido de amônio ou aquamônia figura como fertilizante, principalmente no setor sucroalcooleiro.

3.3.4.1.2. Processo de “air stripping” com recuperação da amônia removida

Na literatura há poucos trabalhos que mencionam a recuperação da amônia liberada no processo de *air stripping* aplicado ao tratamento específico do lixiviado. Isto também é válido no caso de outras águas residuárias (Başakçılardan-Kabakcı et al., 2007; Minocha e Rao, 1988) e, nos poucos trabalhos encontrados, há muita superficialidade nas explicações do processo.

A maioria dos trabalhos menciona que essa recuperação é importante e possível de ser executada, porém, sem detalhar as condições operacionais utilizadas. É ainda mais difícil encontrar relatos da obtenção de aquamônia como subproduto da remoção e recuperação de amônia nos sistemas de tratamento. Talvez, isto se deva ao baixo valor comercial da aquamônia, além do fato de sua produção ocorrer principalmente no setor sucroalcooleiro.

Bonmatí e Flotast (2003) promoveram o tratamento de uma água residuária de suinocultura em uma coluna de *air stripping* associada a dois frascos lavadores para recuperação da amônia liberada. As condições operacionais da coluna incluíam ajuste de pH da água residuária para 11, temperatura de 80 °C e aeração de 0,12 L h⁻¹; quanto aos frascos lavadores, as únicas informações operacionais fornecidas foram temperatura ambiente e uso de uma solução de ácido forte. Os resultados indicam remoções de amônia superiores a 95 %,

tanto nos ensaios com a água residuária bruta ou pré-tratada em reator anaeróbio. A eficiência da recuperação da amônia nos frascos lavadores variou entre 84 e 94 %.

Başakcılardan-Kabakcı et al. (2007) avaliaram o processo de *air stripping* para remoção de amônia da urina humana e propuseram sua recuperação em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. A unidade experimental de *air stripping* consistiu de um frasco de 1 L preenchido com urina humana (pH 12) e sob aeração máxima de 270 L h⁻¹. Transcorridas 9 h de aeração, a remoção de amônia foi de 98,7 %, ao passo que na unidade de absorção 92 % da amônia previamente liberada foi neutralizada pela solução ácida.

Lei et al. (2007) aplicaram o *air stripping* ao efluente de uma planta de tratamento anaeróbio (pH 12) e mencionam ter sido possível remover 95 % da amônia após 12 h com aeração de 600 L h⁻¹. O gás de arraste contendo amônia foi conduzido a uma solução de H₂SO₄ 70 % e, segundo os autores, houve produção de sulfato de amônio. Não foi dada ênfase a essa etapa do estudo, de maneira que nem mesmo foi citada a eficiência da recuperação de amônia.

O trabalho de Minocha e Rao (1988) explora um pouco mais que os outros artigos consultados a recuperação da amônia em solução ácida. Os autores utilizaram uma torre de 1,40 m de altura, aerada e recheada (anéis *Raschig*) para remoção de amônia presente na água residuária de uma indústria produtora de uréia. A recuperação da amônia se deu em duas colunas conectadas em série, contendo 400 mL de ácido fosfórico (30 % P₂O₅). A amônia foi retida, majoritariamente, na primeira coluna e a recuperação total foi de 90 %. Justificou-se ainda o uso de ácido fosfórico devido à baixa solubilidade de seus sais de amônio, o que facilita a cristalização do fertilizante formado.

Pi et al. (2009) relatam que o tratamento do lixiviado por *air stripping* previa etapa de recuperação da amônia em solução 4,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Todavia, não foi especificada a unidade em que se deu essa recuperação, ou seja, se foram usadas torres recheadas, simples frascos lavadores ou outros recipientes; tampouco foram mencionadas as eficiências dessa recuperação, ou ainda informado se os níveis de amônia no ar efluente dessa etapa estariam de acordo com os padrões ambientais estipulados pela legislação local.

Bento et al. (2009) promoveram o tratamento do lixiviado utilizando-se de uma torre de arraste com ar (*air stripping*) para remoção de amônia e, acoplado à unidade, um reator de 4 L para recuperação dessa substância. O volume da torre era de 10,6 L, recheada com brita nº 4. Foi utilizado 1 L da água residuária e os resultados indicam que, no ensaio com pH 10, a eficiência da torre foi de 87 % e 88,6 % da amônia removida da fase líquida recuperada em

solução ácido clorídrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. No ensaio com pH 11, as eficiências da torre e unidade de recuperação foram, respectivamente, 97,5 % e 87 %.

Cardillo (2002) realizou um estudo sobre a viabilidade econômica do pré-tratamento do lixiviado de aterros sanitários pelo uso de uma torre recheada aerada em escala piloto, com o intuito de se comercializar fosfato de amônio. O lixiviado produzido no aterro sanitário de Lara (Mauá – SP) foi submetido ao tratamento biológico, cujo custo operacional unitário é R\$ 8,52 por m^3 de lixiviado. De acordo com o autor, esse valor é reduzido para R\$ 2,37 por m^3 de lixiviado quando há a remoção prévia de amônia por *stripping* e, logo após, seu aproveitamento e comercialização como fertilizante.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Água residuária

Para este estudo utilizou-se o lixiviado gerado no aterro sanitário do município de São Carlos (Figura 9), localizado no interior do Estado de São Paulo. A água residuária era coletada na extremidade do sistema de drenagem das células do aterro (Figura 10), e armazenada em recipientes plásticos de 20 L, sob refrigeração a 4 °C na câmara fria do Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR) do Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

Figura 9 – Fotografia aérea do aterro sanitário de São Carlos – SP (2008), adaptada de Vega Engenharia *apud* Contrera (2008).

Figura 10 – Extremidade do sistema de drenagem do aterro sanitário.
Fonte: Ferreira (2010) ⁸

⁸ Dissertação de Mestrado em fase de elaboração.

4.2. Torre recheada aerada: construção e operação

O esquema de funcionamento da torre recheada aerada e sistema de recolhimento de amônia é mostrado na Figura 11. Os experimentos foram realizados em regime de batelada, com recirculação do lixiviado, e eram encerrados quando a concentração de amônia no efluente líquido era de, no máximo, 20 mg L^{-1} (valor estabelecido pela Resolução 397/08 do CONAMA).

Figura 11 – Esquema do tratamento do lixiviado por *air stripping* com recolhimento de amônia (adaptado de Metcalf e Eddy (2003) e Bonmatí e Flotats (2003)).

Em cada batelada, o volume de 12 L de lixiviado era armazenado em recipiente plástico e bombeado até o topo da torre por meio de uma bomba dosadora do tipo diafragma, que operou com as vazões de 18 e 30 L h^{-1} . Em sentido contrário ao deslocamento do líquido, o ar era injetado na parte inferior da torre, com o emprego de um compressor. As vazões de ar eram monitoradas por um rotâmetro fixo à estrutura de suporte da torre, e seus valores mais apropriados ao sistema foram determinados de acordo com o subitem 4.3.

Conforme o ar entrava em contato com o líquido, a amônia em sua forma livre (NH_3) era arrastada para fora da torre juntamente com o ar, a partir da saída lateral localizada no topo da estrutura. O efluente gasoso era encaminhado ao primeiro frasco lavador, promovendo borbulhamento na solução ácida. O efluente gasoso do primeiro frasco era conduzido ao segundo frasco lavador, para garantir o maior recolhimento possível de amônia.

A torre desta pesquisa (Figura 12) foi construída em PVC, apresentando as dimensões de 15 cm de diâmetro e 2,24 m de altura. O material de recheio ocupou cerca de 1,80 m dessa altura, e foi obtido a partir de conduítes de linha popular, que são facilmente encontrados no comércio de materiais de construção. Assim, foram manufaturados anéis do tipo *Raschig* de polietileno corrugados, cujas dimensões são 1,5 cm de diâmetro interno e 5 cm de comprimento (Figura 13). A parte inferior desta consistiu de um fundo falso, tendo sido instalado um ralo na parte interna do Tê de PVC, como suporte ao material de recheio (Figura 14).

Figura 12 – Instalações da torre recheada aerada.

A justificativa para escolha desse material de recheio consiste nas experiências bem sucedidas de seu uso nos trabalhos de Souto (2005), Carneiro (2005) e Souto (2009), todos

desenvolvidos no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

Figura 13 – Anéis de polietileno corrugados.

Figura 14 – Fundo falso da torre.

Detalhes da parte superior da torre são mostrados na Figura 15, incluindo o sistema para distribuição da vazão de líquido através da coluna.

Figura 15 – (a) topo da estrutura coberto por um cap de PVC e saída lateral do gás effluente; (b) sistema de distribuição do lixiviado (ducha comercial).

Como o recipiente plástico que armazenava o lixiviado era aberto para atmosfera, nos primeiros experimentos com a torre em operação observou-se que havia evaporação do

líquido. Assim, tinha-se a falsa impressão de que a concentração de alguns parâmetros físico-químicos aumentava ao final do processo.

Essas observações também foram feitas por Souto (2009) e, a fim de minimizar esse efeito da evaporação, adaptou-se uma tampa ao recipiente plástico deste estudo (Figura 16). Ainda assim, ao final das bateladas cerca de 20 % do líquido era evaporado do sistema de tratamento como um todo. Portanto, os resultados a serem apresentados já incluem correções desse efeito.

Figura 16 – Recipiente plástico sem (a) e com tampa (b).

4.3. A alcalinização do lixiviado

Para ajustar o pH do lixiviado foram usados hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) - padrão analítico (P.A) -, cujo teor de pureza era de 95 %, e cal comercial, também denominada cal hidratada, do tipo CH-III.

As cales comerciais são classificadas em CH – I, CH – II e CH – III, de acordo com seu grau de pureza, onde III seria o menor deles (INMETRO, 2004). A pureza das cales comerciais é estimada a partir dos teores de óxidos presentes na amostra. A cal comercial usada nesta pesquisa foi fabricada pela Votorantim Cimentos, e suas características químicas constam na Tabela 2 (Informação pessoal) ⁹.

De acordo com o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), os óxidos não hidratados representam a porcentagem de

⁹ Informações obtidas na página eletrônica da Votorantim Cimentos: <<http://www.votorantimcimentos.com.br/hotsites/cal/base.htm>>. Acesso em 10 jun. 2009.

cal virgem (CaO) que não foi efetivamente hidratada. Portanto, quanto maior o teor desses óxidos, menor seria a eficácia do produto. Já a pureza da cal é avaliada pelo teor de óxidos totais, ou seja, quanto maior a porcentagem destes, menor é quantidade de impurezas presentes na amostra. O INMETRO informa que o teor de óxidos totais exigido nas amostras de cal é de 88 % (INMETRO, 2004).

Tabela 2. Características químicas da cal comercial usada nesta pesquisa e fabricada pela Votorantim Cimentos.

<i>Substância</i>	<i>Teor (%)</i>
Óxidos de cálcio e magnésio não hidratado (CaO + MgO)	≤ 15
Óxidos totais na base de não voláteis (CaO _t +MgO _t)	≥ 88

(*) Valor referente ao armazenamento do produto no depósito.

Para o procedimento de alcalinização, o volume de 1 L de lixiviado era transferido a um béquer, sob agitação constante e monitoramento de pH.. Em seguida, adicionava-se ao lixiviado Ca(OH)₂ (P.A) ou cal comercial, previamente pesados, até que o pH fosse ajustado para valores entre 10 e 12.

Conhecendo-se a massa de hidróxido de cálcio ou cal comercial necessária à elevação do pH de 1 L de lixiviado, era possível estimar a quantidade de reagente necessária para elevar o pH de um volume maior de lixiviado usado nos experimentos. Após a alcalinização do lixiviado e precipitação do lodo, utilizava-se o volume de 12 L do sobrenadante nos experimentos em batelada. A metodologia usada para análise do lodo será descrita a seguir, no subitem 4.4.

Não foi estabelecido um valor fixo para elevação do pH devido às dificuldades operacionais do procedimento da alcalinização do lixiviado. Uma vez rompido o tamponamento da Reação (R-1), em pH próximo a 9,25, pequenas adições de Ca(OH)₂ (P.A) ou cal comercial eram suficientes para causar elevações súbitas nos valores de pH. Essas observações são também mencionadas por Souto (2009).

4.4. Análise do lodo gerado

Com o intuito de avaliar a eventual remoção de matéria orgânica ocasionada pela alcalinização do lixiviado bruto, foram analisados carbono orgânico total e a DQO presentes no lodo gerado, de acordo com metodologia adaptada de Gomes (1989).

Para tanto, 1 L de lixiviado foi alcalinizado pela adição de Ca(OH)_2 (P.A) e o lodo resultante foi submetido à secagem em estufa a 103 °C, por 48 h. Da massa seca retirou-se 1 g, adicionando-se a essa quantidade 5 mL de água deionizada e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi homogeneizada e, após a diminuição de sua temperatura, transferida a um balão de 250 mL, cujo volume foi completado com água deionizada. Procedeu-se a filtração dessa amostra e o sobrenadante foi analisado quanto à DQO e carbono orgânico total, cujos métodos de execução são mostrados no subitem 4.7.

O restante da massa seca foi calcinado em mufla a 550 °C, por 2 h. Retirou-se 1 g desse material para execução dos mesmos procedimentos descritos no parágrafo anterior, incluindo as análises de DQO e carbono orgânico total.

4.5. Sistema de recolhimento de amônia: construção e operação

O sistema de recolhimento de amônia consistiu em dois frascos de vidro (Erlenmeyers) de 6 L cada (Figura 17). Suas aberturas eram tampadas com rolhas e, a cada experimento, eram vedados com cola de silicone a fim de se evitar perda de gás. Nos itens a seguir, serão informadas as alterações necessárias a este sistema.

Figura 17 – Frascos de vidro utilizados no estudo.

4.5.1. Alterações na configuração do sistema de recolhimento de amônia

Na etapa de testes iniciais deste estudo foram observados alguns entraves que dificultavam a operação da torre e o recolhimento da amônia removida do lixiviado.

Na Figura 18 é mostrado o sistema de recolhimento da amônia e, como se pode observar, houve uma redução no diâmetro da mangueira que conduz o gás contendo amônia até os frascos lavadores ($d_{\text{interno}} = 2,5 \text{ cm}$). Foi utilizado um conector entre a mangueira de cristal de maior diâmetro (ligada ao topo da torre) e a mangueira do primeiro frasco recolhedor ($d_{\text{interno}} = 0,5 \text{ cm}$).

Essa configuração do sistema de recolhimento fez com que o ar de arraste saísse pela parte inferior da torre, ao invés de direcionar-se aos frascos lavadores.

A vazão de ar inicialmente testada foi a máxima oferecida pelo compressor e a mesma utilizada no trabalho de Souto (2009), 3600 L h^{-1} . No entanto, nem mesmo a diminuição da vazão de ar foi suficiente para que se evitasse a saída desse gás pela parte inferior da torre. Foram testadas vazões de ar de 1200, 1600, 2000 L h^{-1} e em todos os testes observou-se a mesma situação.

Optou-se por aumentar o diâmetro das mangueiras que conduziam os gases aos frascos lavadores (Figura 19), e isto foi suficiente para resolver os problemas relatados.

Figura 18 - Sistema recolhimento de amônia.

Figura 19 - Novas mangueiras nos frascos recolhedores.

Durante um teste com o sistema de recolhimento, observou-se que a amônia era retirada do lixiviado, mas não era retida nos frascos lavadores. Notou-se que havia

condensação de vapor d'água nas mangueiras ligadas à torre e aos frascos lavadores, e essas foram lavadas com a mesma solução ácida dos frascos (ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$).

O líquido resultante dessa lavagem foi analisado quanto ao nitrogênio amoniacal e o problema do recolhimento pode ser compreendido: a amônia em sua forma livre era absorvida pelo vapor d'água condensado nas mangueiras, não chegando aos frascos lavadores.

Alterou-se o posicionamento dos frascos, colocando-se o primeiro deles em um patamar superior ao do segundo, e reduziu-se o comprimento das mangueiras que faziam conexão entre a torre e os frascos. Esse novo posicionamento (Figura 20) não impediu por completo a condensação do vapor d'água nas mangueiras, mas favoreceu o deslocamento do líquido formado para os frascos lavadores.

Figura 20 – Novo posicionamento dos frascos lavadores.

De modo análogo ao processo de flotação, para que a absorção da amônia ocorra nos frascos lavadores é importante que o gás se difunda no meio líquido em pequenas bolhas. Estas, por sua vez, têm menor velocidade ascensional e favorecem a reação de neutralização da amônia pelo ácido sulfúrico ou água. Os difusores de ar utilizados neste trabalho são mostrados na Figura 21.

Figura 21 – Difusores de ar adaptados às mangueiras dos frascos lavadores.

4.5.2. Operação dos frascos lavadores

Os frascos lavadores eram preenchidos com 4 L de solução de ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ou com água, de acordo com as condições operacionais de cada experimento realizado.

Como esses frascos dispunham de uma única abertura tanto para seu enchimento quanto para coleta de amostra, optou-se por abri-los com a menor frequência possível, para que fosse evitada a perda de amônia gasosa.

Uma alternativa para minimizar a perda de amônia foi o uso do indicador fenolftaleína, tanto na solução de ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ quanto em água. Esse indicador torna rosa a cor das soluções quando o pH é básico e, portanto, seu uso facilitaria a observação da ocorrência de neutralização da amônia nos frascos lavadores.

Na Figura 22 é mostrado o aspecto visual da solução absorvente contida nos frascos, na medida em que ocorria neutralização de amônia. O indicador tornou muito mais prática a operação do sistema e, conforme havia mudança em sua coloração (de incolor no meio ácido para rosa em meio básico), a bomba dosadora e o compressor eram desligados para que houvesse substituição da solução dos frascos lavadores.

Figura 22 – Aspecto visual dos frascos lavadores após a neutralização da amônia.

Este procedimento era feito pelo menos uma vez no decorrer das bateladas e, após serem preenchidos com nova solução de ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ou água, os frascos eram novamente fechados com as rolhas e vedados com cola de silicone.

A eficiência do processo foi feita por balanço de massa: sabendo-se a massa de amônia removida do lixiviado pela torre de arraste com ar, quantificava-se a massa de amônia recolhida nos frascos lavadores e calculava-se a porcentagem que esta representava do total removido pela torre de arraste com ar.

4.6. Avaliação da máxima vazão de ar adequada ao recolhimento da amônia liberada no processo de “stripping”

Para que os experimentos fossem iniciados foi preciso se determinar a vazão máxima de ar mais adequada ao recolhimento da amônia liberada pela torre.

Ao se utilizar a vazão máxima de ar fornecida pelo compressor (3600 L h^{-1}), observou-se borbulhamento extremamente forte e intenso nos frascos lavadores. Como a solução ácida do segundo frasco era expelida para a atmosfera, considerou-se a vazão de ar de 3600 L h^{-1} inadequada à etapa de recolhimento da amônia.

Sendo assim, esta vazão foi utilizada em um dos experimentos apenas para se comparar o desempenho da torre desta pesquisa com aquela avaliada por Souto (2009).

O tempo de contato entre as bolhas de ar contendo amônia e a solução ácida deve ser suficiente para o favorecimento da reação de neutralização, portanto, borbulhamentos muito intensos diminuem esse tempo de contato e prejudicam o processo.

Nesse sentido, a determinação da vazão de ar da torre de arraste mais adequada ao sistema de recolhimento se deu empiricamente, pela observação visual do borbulhamento gerado nos frascos lavadores. Considerou-se adequadas ao borbulhamento nos frascos lavadores as vazões de ar de 1200 e 1600 L h^{-1} .

4.7. Análises físico-químicas do lixiviado e da amônia neutralizada nos frascos lavadores

As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WEF, 2005) e constam na Tabela 3, onde também é apresentada a frequência dessas análises. A frequência adotada para

monitoramento dos parâmetros físico-químicos foi determinada de acordo com o trabalho de Souto (2009).

Souto (2009) desenvolveu estudo sobre a aplicação de torres de arraste com ar para tratamento do lixiviado de aterros sanitários. De acordo com seus resultados, a série de sólidos e nitrogênio total Kjeldahl não variaram significativamente no decorrer dos experimentos. Por este motivo, esses parâmetros foram monitorados no início e final das bateladas.

Tabela 3 - Análises físico-químicas utilizadas no monitoramento da torre de arraste.

<i>Parâmetro</i>	<i>Frequência</i>	<i>Método</i>
pH	diário	4 500 B
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	diário	2 320 B
Condutividade (µS cm ⁻¹)	diário	2 510 B
Carbono (mg C L ⁻¹)*	diário	5 310 C
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	diário	5 220 D
N-amoniacal (mg NH ₃ L ⁻¹)	diário	4 500-NH ₃ C
NTK (mg NH ₃ L ⁻¹)	início e fim da batelada	4 500-N _{org} C
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	início e fim da batelada	2 540 B
Sólidos voláteis (mg L ⁻¹)	início e fim da batelada	2 540 E
Sólidos fixos (mg L ⁻¹)	início e fim da batelada	2 540 E
Sólidos sedimentáveis (mg L ⁻¹)	início e fim da batelada	2 540 F

* As análises de carbono são feitas para as formas de carbono orgânico, inorgânico, volátil e total.

Para monitoramento do sistema de recolhimento da amônia, foram analisados os parâmetros pH e nitrogênio amoniacal, cujos métodos referentes ao livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* encontram-se na Tabela 3. A frequência dessas análises era de, pelo menos, três vezes no decorrer das bateladas. Esse número foi estimado de acordo com ocorrência da neutralização da amônia pela solução dos frascos lavadores. O conteúdo desses frascos tinha que ser substituído pelo menos três vezes no decorrer das bateladas, para que se evitasse a saturação do meio e perda de amônia. Com isto, justifica-se a frequência de monitoramento do sistema de recolhimento da amônia.

4.7.1. Análise de carbono

De acordo com Souto (2009) a análise de carbono requer um preparo diferenciado para as determinações das seguintes frações: carbono inorgânico, orgânico não volátil e orgânico volátil. Essa última fração é mencionada por APHA, AWWA e WEF (2005) como “purgeable carbon”.

De acordo com APHA, AWWA e WEF (2005), o princípio dessa análise é a oxidação do carbono orgânico, presente na amostra, a dióxido de carbono (CO_2) e água. Tanto o CO_2 do carbono orgânico oxidado, quanto o CO_2 intrínseco a amostra serão quantificados na medida de carbono orgânico total. A amostra deve ser acidificada para que bicarbonatos e carbonatos sejam convertidos a CO_2 . Em seguida, a amostra deve ser borbulhada com qualquer gás, desde que isento de CO_2 e hidrocarbonetos, para que haja remoção das frações orgânica volátil e a inorgânica, restando apenas o carbono orgânico não volátil.

Souto (2009) recomenda que, para o caso do lixiviado, é preciso adicionar mais de 1 mL de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , para baixar o pH a 2 em uma amostra de 50 mL de lixiviado. É importante que a análise seja feita imediatamente após a acidificação da amostra, em virtude da precipitação de substâncias húmicas em pH baixo, resultando na formação de partículas capazes de danificar o equipamento das análises de carbono. Essas recomendações foram adotadas neste estudo.

A amostra acidificada e borbulhada (com gás arraste para remoção do CO_2) correspondia ao carbono orgânico total. A amostra não acidificada e não borbulhada correspondia ao carbono total e a amostra não acidificada, porém borbulhada com gás de arraste, correspondia ao carbono não volátil. A determinação do carbono inorgânico dava-se pela diferença entre o carbono total e carbono orgânico total, enquanto o carbono orgânico volátil era determinado pela diferença entre o carbono total e o carbono não-volátil.

4.8. Análise de econômica

A análise econômica desta pesquisa foi proposta como forma de avaliar os custos necessários ao tratamento do lixiviado, em cada condição operacional estudada. Para tanto, em cada experimento obteve-se o tempo de duração da batelada para que houvesse produção de efluente com a concentração final de amônia de interesse. Sabendo-se este tempo, calculou-se o consumo de energia elétrica e custo a ele associado, para o compressor e bomba dosadora.

Foram feitas três simulações de tratamento em função da concentração final de amônia: a primeira delas previa produção de efluente com 20 mg L^{-1} , a segunda com 200 mg L^{-1} e a terceira, 400 mg L^{-1} .

Em cada caso, além das estimativas de custo com energia elétrica, foram também determinados: custos com a alcalinização do lixiviado (tanto com hidróxido de cálcio quanto cal), custos com o consumo de ácido sulfúrico para neutralização da amônia e o lucro auferido com o subproduto dessa neutralização.

Os valores de custos totais são todos fornecidos na unidade reais por m³ de lixiviado tratado. O consumo de ácido sulfúrico é dado nesta unidade, mas sabe-se que a demanda de ácido é função da quantidade de amônia presente no lixiviado. Dessa forma, supôs-se que no volume de 1 m³ de lixiviado a concentração de amônia fosse a média daquela observada nos experimentos deste estudo, ou seja, 1880 mg L⁻¹.

A massa dos subprodutos da neutralização da amônia (sulfato de amônio e aquamônia) foi estimada de acordo com a eficiência do recolhimento em cada experimento realizado, porém, supondo-se que o volume de lixiviado tratado fosse de 1 m³.

Em termos gerais, a análise de custo foi conduzida de acordo com as seguintes considerações:

- a) Consumo de energia: tempo de funcionamento do compressor e da bomba dosadora, bem como as características dos equipamentos fornecidas pelos fabricantes;
- b) O custo do kWh de R\$ 0,20852 kWh⁻¹, de acordo com a CPFL;
- c) Os custos da cal comercial R\$ 7,90 por saco de 20 kg e de Ca(OH)₂ P.A de R\$ 20 por frasco de 500 g;
- d) Consumo de Ca(OH)₂ P.A entre 13 e 20 g L⁻¹ para ajuste no pH do lixiviado;
- e) Consumo de cal comercial de 24 g L⁻¹ para ajuste no pH do lixiviado;

Para avaliação do “lucro” que seria obtido com a comercialização do sulfato de amônio e aquamônia, consultou-se os valores desses produtos com a acessoria agronômica da Bunge Fertilizantes S/A. Em novembro de 2009, o sulfato de amônio farelado era comercializado a R\$ 400,00 por tonelada, enquanto a amônia anidra (82 % de nitrogênio) custava R\$ 875,00 por tonelada (informação pessoal)¹⁰.

Conforme mencionado no subitem 3.2.2.3, a aquamônia não é comumente comercializada nesta forma, mas o que se faz é promover a hidratação da amônia anidra.

¹⁰ Muller, M. Acessoria Agronômica da Bunge Fertilizantes S.A. Mensagem eletrônica recebida de marcela.muller@bunge.com em 23 nov. 2009.

Sendo assim, o preço da aquamônia foi estimado como 20 % do valor da amônia anidra, uma vez que o teor de nitrogênio na aquamônia é de 20 %. O valor encontrado foi em torno de R\$180,00 por tonelada. Na análise de custos esses valores foram convertidos de toneladas para kg, sendo R\$0,40 por kg o valor do sulfato de amônio e R\$0,18 por kg o valor da aquamônia.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físicas e químicas do lixiviado utilizado neste estudo variaram bastante nos diferentes períodos de coletas (período chuvoso e não chuvoso), conforme indicado pelos parâmetros monitorados e apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Características físicas e químicas do lixiviado coletado em período chuvoso e não chuvoso, durante o ano de 2009.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período chuvoso</i>		<i>Não chuvoso</i>	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	5 047	7 170	6 594	9 745
pH	7,76	8,34	7,91	8,81
Carbono total (mg L ⁻¹)*	1 690	1 907	2 430	3 205
Demanda química de oxigênio (mgO ₂ L ⁻¹)	1 874	1 935	2 435	3 441
Condutividade (µS cm ⁻¹)	14 800	20 210	19 640	29 000
Nitrogênio total Kjeldahl (mg L ⁻¹)	1 068	1 658	2 151	3 288
Nitrogênio orgânico (mg L ⁻¹)	40	149	154	660
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	1 027	1 508	1 828	2 628
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	6 354	9 730	6 558	13 918
Sólidos fixos (mg L ⁻¹)	4 928	7 425	5 062	10 040
Sólidos voláteis (mg L ⁻¹)	1 426	2 305	1 496	4 568

(*) Carbono total = carbono orgânico + carbono inorgânico.

Os resultados desta pesquisa foram organizados, inicialmente, quanto a ocorrência ou não de alcalinização prévia do lixiviado. No subitem 5.1 serão mostrados os experimentos sem ajuste prévio no pH do lixiviado, enquanto no subitem 5.2 são mostrados aqueles com alcalinização prévia do lixiviado.

No decorrer desses experimentos, avaliou-se a eficiência do sistema de recolhimento da amônia. Para tanto, foram avaliadas diferentes condições experimentais da torre de arraste, tal como informado no item 4 (Material e Métodos). Variou-se a vazão de ar e de lixiviado, comparou-se a alcalinização do lixiviado com hidróxido de cálcio e cal comercial, analisou-se o lodo gerado nesse processo, e alterou-se o conteúdo dos frascos lavadores, com o objetivo de analisar o recolhimento da amônia tanto em solução de ácido sulfúrico 0,4 mol L⁻¹ quanto em água.

A partir das respostas fornecidas em cada experimento e, de acordo com as condições operacionais aplicadas a cada um deles, foram analisados os aspectos econômicos desse tratamento do lixiviado. Estimou-se o custo do tratamento em diferentes situações, relacionadas à qualidade desejada para o efluente.

Buscou-se também comparar os resultados obtidos nesta pesquisa com aqueles obtidos em outros estudos mencionados tanto na literatura nacional quanto na internacional.

5.1. Desempenho da torre de arraste no tratamento do lixiviado sem ajuste no pH, e recolhimento de amônia em solução de ácido sulfúrico ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$)

Alguns autores informam que a alcalinização prévia do lixiviado é uma medida que deve ser tomada a fim de que seja efetiva a remoção de amônia pelo processo de *air stripping* (Renou et al., 2008).

Souto (2009) promoveu o tratamento do lixiviado em torres recheadas aeradas e concluiu que a remoção de amônia foi obtida sem que, obrigatoriamente, houve alcalinização prévia do lixiviado.

A fim de avaliar se para as condições operacionais deste estudo a alcalinização seria ou não necessária, buscou-se, inicialmente, avaliar o desempenho da torre de arraste com ar sem que houvesse ajustes no pH do lixiviado. Os resultados dessa avaliação são mostrados a seguir.

5.1.1. 1º Experimento: desempenho da torre de arraste, sem alcalinização prévia do lixiviado, para vazão de ar de 3600 L h^{-1} e vazão de lixiviado 18 L h^{-1}

Conforme demonstrado no item 4, a vazão máxima de ar fornecida pelo compressor, 3600 L h^{-1} não foi adequada ao sistema de recolhimento de amônia, todavia, avaliou-se o desempenho da torre na remoção desta substância.

Na Figura 23, pode-se observar que em apenas 5 dias praticamente toda amônia havia sido removida da fase líquida, resultando em eficiência do processo superior a 99 %. Com 4 dias do experimento a concentração de nitrogênio amoniacal total (NAT) era 6 mg L^{-1} e, portanto, muito abaixo do valor estabelecido pela Resolução 397/08 do CONAMA, ou seja, 20 mg L^{-1} .

Figura 23 – Comportamento do pH e remoção de nitrogênio amoniacal total (NAT) ao longo do tempo (vazão de ar 3600 L h⁻¹, vazão de líquido 18 L h⁻¹, e sem alcalinização prévia do líquido).

Souto (2009) avaliou a remoção de amônia em torres recheadas aeradas de 1,40 m de altura e 150 mm de diâmetro, operadas com vazão de ar de 3600 L h⁻¹ e vazão de líquido de 18 L h⁻¹. Foram obtidas remoções praticamente completas de amônia em 6 dias para um experimento sem alcalinização prévia do líquido.

Uma vez que a torre deste trabalho é maior do que a utilizada por Souto (2009) e, portanto, proporciona maior superfície de contato à transferência de massa, obteve-se a mesma eficiência relatada por esse autor em apenas 4 dias (Figura 23).

De acordo com a Figura 23, na medida em que a amônia era removida do líquido o pH aumentava, contrariando o equilíbrio químico entre NH_4^+ e NH_3 mostrado na Reação (R-1). 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 líquido por *air stripping* (FERREIRA et al, 2009; YOKOYAMA et al, 2009; SOUTO, 2009). O comportamento do pH, neste caso, pode ser explicado pela remoção do CO_2 , juntamente com a amônia, pelo gás de arraste (o ar). Maiores esclarecimentos sobre esse fato são fornecidos no subitem 5.9.1.

Na Figura 24 estão indicados os comportamentos da alcalinidade total e formas de carbono no decorrer do experimento. A remoção de alcalinidade total pelo sistema foi cerca de 80 %, o mesmo valor de remoção do carbono inorgânico, que por sua vez representa o carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono presentes no líquido. Em decorrência do arraste de substâncias voláteis é possível notar que a concentração de carbono volátil tende a zero logo após o primeiro dia do experimento.

Figura 24 - Comportamento da alcalinidade e formas de carbono ao longo do tempo (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).

Quanto à matéria orgânica, nota-se pelas Figuras 24 e 25 que tanto a concentração de carbono orgânico quanto a de DQO decresceram no decorrer do experimento e a remoção de ambas variáveis foi da ordem de 50 %. Esses valores são considerados importantes porque a torre de arraste promoveu remoções de matéria orgânica que podem, inclusive, ser comparadas às eficiências de processos específicos para esse fim, como é o caso dos processos biológicos. Essas comparações serão discutidas no subitem 5.9.4.

Figura 25 - Comportamento da DQO ao longo do tempo (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).

Quanto aos sólidos totais, sólidos voláteis e fixos, não se observou influência do processo de *air stripping* sobre a concentração desses parâmetros. Esta, por sua vez, manteve-se praticamente constante no decorrer do experimento, e seus valores são apresentados na Tabela A1 do Anexo.

Neste experimento não se avaliou o recolhimento da amônia nos frascos lavadores, porque seu objetivo era pura e simplesmente verificar a eficiência da torre recheada para a máxima vazão de ar fornecida pelo compressor (3600 L h⁻¹).

5.1.2. 2º Experimento: desempenho da torre de arraste, sem alcalinização prévia do lixiviado, para vazão de ar de 1600 L h^{-1} e vazão de lixiviado de 18 L h^{-1}

Neste novo experimento, no qual se reduziu a vazão de ar para 1600 L h^{-1} , não se ajustou o pH do lixiviado e, conforme indicado na Figura 26, foram necessários 19 dias de aeração para que 99 % do nitrogênio amoniacal total fossem removidos.

Figura 26 - Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h^{-1} e vazão de lixiviado 18 L h^{-1}).

Tal como observado na Figura 23 do item 5.1.1, também neste experimento houve aumento do pH consoante a remoção de amônia do lixiviado. Porém, transcorridos 8 dias do experimento os seus valores tendem a estabilizar-se, enquanto no experimento da Figura 23 (subitem 5.1.1.) não se observou essa estabilização do pH.

Na Figura 27 estão indicados os comportamentos da alcalinidade e formas de carbono ao longo do tempo, sendo válidas as mesmas observações feitas no subitem 5.1.1. A concentração de carbono volátil tende a zero logo no início do experimento, enquanto a remoção de carbono inorgânico foi em torno de 60 %, sendo acompanhada pela remoção da alcalinidade total, que foi de 70 %.

Quanto à concentração de matéria orgânica, nota-se na Figura 27 que a remoção de carbono orgânico foi discreta, 24 %, ao passo que a remoção de DQO foi maior, 41 % (Figura 28).

Assim como relatado no subitem 5.1.1, esses resultados são importantes e permitiram comparações com a eficiência dos processos biológicos aplicados ao tratamento do lixiviado. Tais comparações encontram-se no subitem 5.9.4.

Figura 27 - Comportamento da alcalinidade e formas de carbono ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).

Figura 28 - Comportamento da DQO ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).

5.1.3. Recolhimento da amônia em solução de ácido sulfúrico (0,4 mol L⁻¹) com o emprego de dois frascos lavadores

Este experimento complementa aquele do subitem 5.1.2, na medida em que se promoveu o recolhimento da amônia liberada pela torre de arraste nas condições operacionais mencionadas nesse subitem (vazão de ar de 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado de 18 L h⁻¹ e sem ajuste prévio no pH do lixiviado).

Esse recolhimento se deu em dois frascos lavadores para que, conforme mencionado no subitem 4.2, fosse possível absorver a maior concentração de amônia possível, evitando-se contribuir com a poluição atmosférica.

O resultado dessa etapa indicou que, ao final dos 19 dias do experimento, a eficiência obtida no recolhimento da amônia foi de 97 %, sendo a eficiência obtida no primeiro frasco

63 % e no segundo frasco 34 % (Figura 29). Na Tabela A2 do Anexo são apresentados os dados obtidos neste experimento, incluindo os valores de pH.

Figura 29 - Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação, sem alcalinização prévia do lixiviado, com vazão de ar 1600 L h^{-1} , vazão de lixiviado 18 L h^{-1} .

Conforme descrito no subitem 4.3.2, quando a solução ácida dos frascos lavadores apresentava coloração rosa, ela era substituída por outros 4 L (de ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$), a fim de que garantisse a máxima absorção possível de amônia nesse sistema.

Este procedimento foi adotado após um teste no qual não era substituída a solução dos frascos lavadores no decorrer da batelada. Na Figuras 30 e 31 apresentam-se, respectivamente, as eficiências dos frascos lavadores e o comportamento do pH.

Figura 30 - Eficiência do sistema de recolhimento da amônia em ensaio sem substituição da solução ácida dos frascos lavadores.

De acordo com Figura 31, após o 5º dia de operação do sistema a eficiência dos frascos diminuiu quando o pH atingiu o valor 8,4. Logo, ocorreu a saturação da solução ácida, restando uma menor quantidade de íons H^+ disponíveis para neutralizar a amônia. Com isto, o

gás que passa pelo sistema de recolhimento é eliminado para a atmosfera contendo parcela da amônia que não foi retida pela solução.

Além da saturação da solução ácida, outro fator pode ter contribuído com a baixa eficiência do sistema: o constante borbulhamento nos frascos pode ter provocado o arraste do NH_3 para fora do sistema, ou seja, ao invés de ocorrer absorção pode ter havido dessorção da amônia.

Esse teste foi assim conduzido e não se promoveu substituição dos frascos lavadores porque não se tinha conhecimento prévio sobre o comportamento do sistema de recolhimento deste estudo. Foi necessário avaliar empiricamente as respostas desse sistema e, a partir deste teste, as substituições da solução ácida foram consideradas o procedimento operacional mais adequado sistema de recolhimento deste estudo.

Figura 31 - Variação do pH nos frascos lavadores em ensaio sem substituição da solução ácida.

Por fim, a eficiência no recolhimento de amônia de 97 % reforça que essas substituições foram necessárias e eficazes ao sistema. Outro aspecto interessante desse sistema foi o uso do segundo frasco lavador: ainda que o primeiro frasco tenha sido o maior responsável pela eficiência total do recolhimento de amônia, o segundo frasco evitou o lançamento de uma parcela de amônia não neutralizada para a atmosfera.

5.2. Desempenho da torre de arraste e sistema de recolhimento da amônia em solução ácida, com alcalinização prévia do lixiviado pelo uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (padrão analítico)

Conforme mostrado no subitem 5.1.2, não havendo alcalinização prévia do lixiviado, o tempo de aeração do experimento com remoção e recolhimento de amônia foi muito elevado, ou seja, 19 dias.

Conforme mencionado por Souto (2009), o fato de não ter havido alcalinização prévia do lixiviado não impediu que a amônia fosse removida pela torre de arraste. Contudo, considera-se 19 dias tempo muito longo para aeração do sistema. No experimento do subitem 5.2.1, buscou-se avaliar a influência do ajuste prévio no pH do lixiviado no tempo de aeração necessário à remoção da amônia (em níveis que atendam à Resolução 397/08 do CONAMA).

5.2.1. 3º Experimento: desempenho da torre de arraste, com lixiviado alcalinizado pelo uso de Ca(OH)_2 (P.A), vazão de ar 1600 L h^{-1} , vazão de lixiviado 18 L h^{-1} e sistema de recolhimento da amônia com solução de ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$

A literatura sugere a elevação do pH do lixiviado como forma de favorecer a retirada da amônia do meio líquido (Cheung et al., 1997; Renou et al., 2008; Souto, 2009). Conforme mostrado na Reação (R-1), a elevação do pH implica no deslocamento do equilíbrio químico para a formação da amônia na forma livre (gasosa), o que facilita seu arraste do líquido pelo ar.

Neste experimento com alcalinização, foram utilizados 18 g de Ca(OH)_2 (padrão analítico) por litro de lixiviado, de modo que o pH fosse ajustado para, aproximadamente, 11. Com isto, a geração de lodo foi expressiva, cerca de 130 mL L^{-1} . No entanto, houve notória clarificação do lixiviado após a alcalinização (Figura 32), o que também foi observado por Santana-Silva (2008) e Souto (2009).

Uma vez ajustado o pH (para valor próximo a 11), o sistema foi operado como no 2º Experimento, sendo os gases efluentes da torre recolhidos nos frascos lavadores, conforme será discutido no item 5.2.2.

Figura 32 - Aspecto do lixiviado antes e após a alcalinização.

Com o auxílio da Figura 33, pode-se observar que a alcalinização do lixiviado provocou uma redução no tempo de aeração de 19 para 12 dias, com o mesmo rendimento (99 %), além da redução na cor comentada.

Figura 33 - Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11).

Quanto ao pH, ao contrário do que se observou nos experimentos sem alcalinização do lixiviado (subitens 5.1.1 e 5.1.2 e Figuras 23 e 26), não houve aumento inicial (nos primeiros 2 dias) nos valores dessa variável conforme a amônia era removida do sistema (Figura 33). Nesse caso, consoante a remoção de amônia, os valores de pH diminuem nos primeiros quatro dias, observando-se sua estabilização quando próximos a 9. Na Figura 26 do 2º Experimento (5.1.2) também foi observada essa estabilização do pH em valores próximos a 9. As considerações sobre o comportamento do pH encontram-se no subitem 5.9.1.

Souto (2009) avaliou o efeito da alcalinização no tratamento do lixiviado em torres recheadas aeradas e, como resultado, também observou remoções de nitrogênio amoniacal superiores a 99 %. A diferença entre o trabalho desse autor e este estudo aqui proposto, foi a duração do experimento: Souto (2009) relata 2,5 dias como tempo suficiente para remoção praticamente completa do nitrogênio amoniacal total, ou seja, tempo 80 % menor do que o necessário neste estudo.

A justificativa para este fato é a vazão de ar aplicada nesta pesquisa, cujo valor é cerca de 2 vezes menor do que a vazão utilizada por Souto (2009). Portanto, em concordância com este autor, pode-se aqui afirmar que a aeração é um fator bastante relevante neste tipo de tratamento.

Quanto à alcalinidade e formas de carbono (Figura 34) continuam válidas as observações do subitem 5.1.2, possivelmente porque o lixiviado deste experimento tem características físico-químicas semelhantes as do lixiviado do 2º Experimento (subitem 5.1.2).

Figura 34 - Comportamento da alcalinidade e formas de carbono ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11).

Portanto, assim como no 2º Experimento, a concentração de carbono volátil tende a zero logo no início do experimento, a remoção de carbono inorgânico foi de 64 %, sendo acompanhada pela remoção da alcalinidade total, que foi de 79 % (Figura 34).

Quanto à matéria orgânica, houve remoção em torno de 40 % para o carbono orgânico e DQO (Figuras 34 e 35). Conforme mencionado nos experimentos do subitem 5.1, esses resultados são importantes e permitiram comparação com a eficiência dos processos biológicos aplicados à remoção de matéria orgânica do lixiviado. No subitem 5.9.4 discute-se essa comparação.

Figura 35 - Comportamento da DQO ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11).

Para a concentração dos sólidos totais, sólidos voláteis e fixos são válidas as observações dos subitens 5.1.1 e 5.1.2, ou seja, eles não sofreram remoções expressivas e seus valores encontram-se na Tabela A3 do Anexo.

Na Figura 36 é apresentada a eficiência dos sistema de recolhimento da amônia retirada pela torre de arraste. O rendimento foi de 75 %, valor inferior aos 97 % obtidos no experimento sem alcalinização do lixiviado.

Figura 36 - Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação com alcalinização do lixiviado a pH 11, vazão de ar 1600 L h^{-1} e vazão de lixiviado 18 L h^{-1} .

Essa menor eficiência no recolhimento da amônia pode ter ocorrido em virtude das perdas de amônia contida no *head space* dos frascos, na medida em que eram abertos para coleta de amostra. Além disso, houve perdas relativas à parcela da amônia que era absorvida no vapor d'água condensado nas mangueiras desses frascos, conforme mencionado no subitem 4.3.1.

Outro fator a ser considerado é que nesse experimento com alcalinização a taxa de remoção de amônia pela torre foi maior, sendo mais curto o tempo de aeração da batelada. Logo, é provável que a taxa de amônia recebida pelos frascos tenha sido maior, diminuindo o tempo de contato entre o gás e a solução ácida, fato que prejudicaria a reação de neutralização.

5.2.2. 4º Experimento: verificação da influência da variação da vazão de ar no desempenho da torre recheada aerada, com alcalinização prévia do lixiviado, vazão de lixiviado 18 L h^{-1} e sistema de recolhimento da amônia em solução ácida

Neste experimento o objetivo foi avaliar se com vazão de ar menor seria possível obter a mesma eficiência na remoção de amônia apresentada no subitem 5.2.1, o que proporcionaria

economia em termos da aeração necessária. Para tanto, alcalinizou-se o lixiviado com Ca(OH)_2 (P.A) a pH 10,8, mantendo-se a vazão de lixiviado em 18 L h^{-1} e fixada a vazão de ar em 1200 L h^{-1} .

Na Figura 37 é apresentado o desempenho da torre recheada aerada, para o lixiviado previamente alcalinizado (pH 10,8), quanto à remoção de amônia. A eficiência do processo foi de 99 % e pode-se observar que a diminuição na vazão de ar aumentou a duração do experimento em cerca de 50 %, se comparada à duração do experimento com vazão de ar de 1600 L h^{-1} .

Figura 37 - Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar 1200 L h^{-1} , vazão lixiviado de 18 L h^{-1} e ajuste no pH do lixiviado para 11).

Os resultados obtidos neste experimento foram muito similares aos do experimento sem alcalinização descrito no subitem 5.1.2. Embora o consumo de ar por grama de amônia removida tenha sido cerca de 40 % menor, em relação ao experimento do subitem 5.1.2, é importante ressaltar que houve consumo de 16 g de Ca(OH)_2 por litro de lixiviado, e a geração de 120 mL de lodo por litro de lixiviado.

Quanto ao recolhimento da amônia, tem-se que a eficiência foi bastante próxima daquela obtida no experimento do subitem 5.2.1, ou seja, aproximadamente 70 % (Figura 38).

Portanto, uma vez que os resultados de eficiência obtidos foram semelhantes aos relatados no item 5.1.2 e que a duração do experimento foi muito elevada, considera-se antieconômica a adoção da vazão de ar 1200 L h^{-1} .

Figura 38 - Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação com alcalinização do lixiviado a pH 11, vazão de ar 1200 L h^{-1} e vazão de lixiviado 18 L h^{-1} .

5.2.3. 5º Experimento: verificação da influência da variação da vazão de lixiviado no desempenho da torre recheada aerada e do sistema de recolhimento da amônia em solução ácida, para de vazão de ar 1600 L h^{-1} e com alcalinização prévia do lixiviado com Ca(OH)_2 (P.A)

Em termos práticos, é importante que se possa aumentar a razão vazão de líquido/vazão de ar porque maior quantidade de resíduo poderia ser tratada com a mesma quantidade de ar consumida. Certamente, isso será válido no caso de não haver prejuízos à eficiência do processo pela ocorrência de inundação da torre (ou o termo em inglês, *flooding*), por exemplo.

Na Figura 39 é mostrado o desempenho da torre recheada aerada quando operada com vazão de lixiviado de 30 L h^{-1} , mantida a vazão de ar em 1600 L h^{-1} , e alcalinização prévia do lixiviado a pH 11,35. Para tanto, foram gastos 20 g de Ca(OH)_2 (P.A) por litro de lixiviado, havendo geração de 150 mL de lodo por litro de lixiviado.

Tanto a eficiência quanto a duração do experimento foram praticamente as mesmas dos outros experimentos alcalinizados, ou seja, 99 % de remoção de amônia em 12 dias. A discreta diferença observada é que enquanto nos experimentos anteriores, ao final de 12 dias atingia-se o limite de 20 mg L^{-1} na concentração de nitrogênio amoniacal total no efluente, neste experimento a concentração foi de 14 mg L^{-1} . Portanto, o aumento da vazão de lixiviado de 18 para 30 L h^{-1} não interferiu significativamente no desempenho da torre quanto à remoção de amônia, nas condições operacionais avaliadas.

Figura 39 - Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar de 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11,35).

Na Figura 40 é mostrada a eficiência do recolhimento da amônia, que foi 75 %, e da mesma forma que não houve alterações significativas em sua remoção pela torre, não houve qualquer influência negativa nos frascos lavadores decorrente do aumento de vazão do lixiviado. Os resultados deste experimento constam na Tabela A5 do Anexo.

Figura 40 - Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação com 1600 L h⁻¹ de ar, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 11,35.

5.2.4. 6º Experimento: verificação da influência do uso de cal comercial como agente alcalinizante no desempenho da torre recheada aerada e do sistema de recolhimento da amônia em solução ácida, para vazão de ar de 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹

A alcalinização é, em certos casos, considerada um fator de aumento de custos operacionais (YOKOYAMA et al., 2009) em decorrência do consumo de reagentes químicos para ajuste de pH e eventuais problemas de incrustação no equipamento. Nos experimentos aqui mostrados houve consumo de elevadas quantidades de Ca(OH)₂ padrão analítico (P.A)

para ajuste de pH (entre 13 e 20 g $\text{Ca(OH)}_2 \text{ L}^{-1}$ de lixiviado) e os custos desse procedimento são consideráveis, uma vez 500 g deste reagente custam cerca de 20 reais.

Considerando-se uma possível aplicação do processo de *air stripping* em escala real, em termos econômicos, não seria conveniente a utilização de Ca(OH)_2 com alto teor de pureza para ajuste do pH. Portanto, o objetivo desta etapa foi avaliar a influência da alcalinização com cal comercial na remoção de amônia, uma vez que esse produto é encontrado facilmente no comércio varejista e é de baixo custo; em média, 20 kg de cal custam menos de 10 reais.

Usando-se de cal comercial para ajuste de pH (pH 10,35), o consumo foi de 24 gramas por litro de lixiviado. Essa quantidade de cal resultou na formação de 175 mL de lodo por litro de lixiviado, volume expressivo e que deve ser levado em consideração quando se deseja ajustar pH com o produto.

Na Figura 41 é mostrado o desempenho da torre de arraste na remoção de amônia, podendo-se observar remoção de 99 % da amônia presente no lixiviado em 12 dias.

Figura 41 - Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo (vazão de ar de 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 10,35 pelo uso de cal comercial).

O uso de cal comercial não prejudicou a eficiência de remoção da amônia, tampouco influenciou no tempo de aeração necessário à remoção de praticamente toda a amônia presente no lixiviado.

Com o auxílio da Figura 42, pode-se observar que a eficiência no recolhimento da amônia pelos frascos lavadores não foi alterada em decorrência da alcalinização do lixiviado com cal comercial. O recolhimento de amônia foi de 80 %.

Figura 42 - Eficiência do sistema de recolhimento da amônia para torre em operação com 1600 L h^{-1} de ar, vazão de lixiviado 30 L h^{-1} e ajuste no pH do lixiviado para 10,35 pelo uso de cal comercial.

5.3. 7º Experimento: desempenho da torre recheada aerada para vazão de ar 1600 L h^{-1} , vazão de lixiviado 30 L h^{-1} , alcalinização prévia do lixiviado com Ca(OH)_2 (P.A) a pH 12, e recolhimento da amônia em água deionizada

Nesta etapa da pesquisa avaliou-se a eficiência do recolhimento da amônia em água e o desempenho do processo pode ser observado pelas Figuras 43 e 44. O ajuste de pH neste experimento foi feito com Ca(OH)_2 (P.A), com consumo de 13 g do reagente por litro de lixiviado. A produção de lodo foi de 80 mL por litro de lixiviado.

O desempenho da torre foi essencialmente o mesmo previamente observado nos experimentos dos subitens 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3, havendo, portanto, remoção de 99 % de amônia em 12 dias (Figura 43).

Quanto ao recolhimento da amônia liberada pela torre, observou-se que sua absorção em água ocorreu muito rapidamente, sendo necessário substituir a água deionizada dos frascos diariamente. Este procedimento foi adotado para que se evitasse a perda da amônia não neutralizada, devido à saturação da água presente nos frascos lavadores. Recorrendo-se à Figura 30 do subitem 5.1.3, é fácil notar a redução na eficiência do recolhimento da amônia quando não se substituiu a solução ácida. Isso pode ter acontecido pela perda da amônia não neutralizada para a atmosfera.

Figura 43 - Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo visando recolhimento de amônia em água (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 12, com uso de Ca(OH)₂).

Com apenas 2 minutos de operação do sistema de recolhimento, o pH do primeiro frasco lavador aumentou de 5,98 a 10,5; após 30 minutos de operação, o pH do segundo frasco sofreu o mesmo aumento. Nos experimentos anteriores (subitens 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3) com solução ácida, o pH era próximo de 1, portanto, a concentração de íons H⁺ disponíveis para neutralização da amônia era muito maior do que aquela do experimento com recolhimento em água, uma vez que o pH da água era 5,98. Isso pode ter contribuído com a rápida elevação do pH observada nos frascos lavadores.

Conforme mostrado na Figura 44, a eficiência do processo foi idêntica àquela observada nos experimentos anteriores (subitens 5.2.1 e 5.2.3), ou seja, 75 % da amônia retirada pela torre foi retida nos frascos lavadores na forma de hidróxido de amônio ou aquamônia (NH₄OH).

Figura 44 - Eficiência do sistema de recolhimento da amônia em água, para torre em operação com vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 30 L h⁻¹ e ajuste no pH do lixiviado para 12, com uso de Ca(OH)₂ (P.A).

Essa semelhança entre resultados do recolhimento de amônia com água e solução ácida (subitens 5.2.1 e 5.2.3) indica que o uso de água para essa finalidade seria a opção mais viável ao processo. Isto seria válido principalmente em termos de operação, uma vez que a manipulação de água requer menores cuidados do que a manipulação de ácidos.

5.4. Avaliação do consumo de ar pelo sistema nos experimentos com e sem alcalinização

Em termos de consumo de ar pode-se dizer que a alcalinização resultou em maior economia energética, e isso válido independentemente do recolhimento de amônia (seja em água ou solução ácida). Nos experimentos com lixiviado alcalinizado foram gastos, em média, 21 m³ de ar por grama de amônia removida, ao passo que no experimento sem alcalinização (subitem 5.1.2) o consumo foi de 29 m³ de ar por grama de amônia removida.

A crítica que se pode fazer ao experimento sem alcalinização é que, embora a eficiência do processo, tanto na remoção quanto no recolhimento da amônia, tenha sido bastante significativa, o tempo de aeração de 19 dias é muito longo.

Todavia, no caso de haver um pós-tratamento do lixiviado para remoção das formas de nitrogênio remanescentes e também de matéria orgânica, poder-se-ia operar a torre em 12 dias. Nessas condições, haveria eficiência de 85 % na remoção de amônia e o efluente produzido teria cerca de 200 mg L⁻¹ dessa substância, valor que impede seu lançamento nos corpos d'água (Resolução 397/08 do CONAMA), mas que poderia não prejudicar um pós-tratamento biológico do lixiviado (Shiskowski et al., 1998; Yang e Zhou, 2008) .

A alcalinização foi considerada uma medida necessária aos experimentos desta pesquisa, porque em relação ao experimento não alcalinizado (subitem 5.1.2), reduziu em pelo menos sete dias o tempo de aeração para que se produzisse efluente com 20 mg L⁻¹ de nitrogênio amoniacal (valor estabelecido pela Resolução 397/08 do CONAMA).

5.5. Aspectos qualitativos e quantitativos do lodo gerado na alcalinização do lixiviado

Os resultados desta pesquisa indicam que uma pequena parcela da matéria orgânica presente no lixiviado bruto seria removida por precipitação, quando este é alcalinizado.

Durante esse procedimento, há também uma discreta redução na concentração de amônia (13 %), em virtude de sua volatilização.

As eficiências na remoção da DQO e carbono orgânico total do lixiviado foram inferiores a 20 % (Tabela 5). Esses valores estão de acordo com o relatado na literatura (Santana-Silva, 2008; Renou et al., 2009; Li et al., 2009).

Na Figura 45 pode-se observar o aspecto visual do lodo gerado durante alcalinização do lixiviado com Ca(OH)_2 (P.A), após secagem em estufa. Trata-se de um pó de coloração amarelo clara, tal como observado por Santana-Silva (2008). A massa seca resultante da secagem dos 200 mL de lodo foi de 20 g.

Tabela 5 – Características do lixiviado e do lodo resultante da alcalinização com Ca(OH)_2 (P.A).

<i>Lixiviado</i>		
<i>Amostra</i>	<i>DQO</i> ($\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$)	<i>COT*</i> (mgC L^{-1})
Bruta	2530	685
Alcalinizada	2090	553
Remoção (%)	17	19
<i>Lodo</i>		
<i>Amostra</i>	<i>DQO</i> ($\text{mgO}_2 \text{kg}^{-1} \text{lodo}$)	<i>COT</i> ($\text{mgC kg}^{-1} \text{lodo}$)
Massa seca	57,5	9,66
Massa calcinada	17,2	1,3

* Valor obtido pela acidificação (pH 2) e borbulhamento da amostra (para remoção do CO_2).

Figura 45 – Massa seca dos 200 mL de lodo gerados na alcalinização de 1 L de lixiviado com Ca(OH)_2 (P.A), e submetidos à secagem em estufa a 103° C por 48 h.

O teor de sólidos totais da amostra de lodo gerada logo após a alcalinização do lixiviado foi cerca de 10 %. Dessa porcentagem de sólidos totais, 12,5 % correspondem ao teor de sólidos totais voláteis, enquanto 87,5 % correspondem ao teor de sólidos totais fixos.

Santana-Silva (2008) promoveu o tratamento do lixiviado por meio de precipitação química com Ca(OH)_2 (P.A), e analisou o lodo gerado no processo. Os procedimentos adotados seguiram NBR 10005 (2004) para ensaio de lixiviação e NBR 10006 (2004) para ensaio de solubilização. O objetivo da análise era a classificação do lodo quanto à sua periculosidade, de acordo com a NBR 10004 (2004).

No ensaio de lixiviação, Santana-Silva (2008) relata que nenhum limite foi ultrapassado, tanto para parâmetros orgânicos quanto inorgânicos. No ensaio de solubilização, também aplicado para parâmetros orgânicos e inorgânicos, apenas as concentrações de cloreto e sódio estiveram acima dos limites estipulados. A concentração de cloreto foi de 1983 mg L^{-1} , quando o máximo permitido é 250 mg L^{-1} ; a concentração de sódio foi de 835 mg L^{-1} , quando o máximo permitido é 200 mg L^{-1} . De acordo com a NBR 10004, 10005 e 10006, o lodo foi classificado como resíduo Classe II A (não perigoso – não inerte) e não Corrosivo e não Reativo.

Santa-Silva (2008) informa que, de acordo com o Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, resíduos Classe II A (não perigoso – não inerte) podem ter como destinação final os aterros sanitários, desde que adequados a esse fim e submetidos a controle e monitoramento ambiental. A autora conclui que a geração de lodo não torna inviável a precipitação química do lixiviado com Ca(OH)_2 e a classificação do resíduo como Classe II A (não perigoso – não inerte) possibilitaria sua aplicação para diversos fins.

Rhew e Barlaz (1995) sugerem o reaproveitamento do lodo gerado em ETE (devido ao uso de Ca(OH)_2), como material de cobertura diária das células de aterros sanitários. A sugestão decorre do estudo com reatores de 4 L, preenchidos em camadas com resíduo sólidos domiciliares. Avaliou-se a cobertura dessas camadas apenas com lodo, lodo misturado com solo e apenas solo. O lixiviado gerado era submetido à recirculação nos reatores e, portanto, entrava em contato com o material de cobertura. A análise físico-química do lixiviado não indicou aumento na concentração de amônia ou metais pesados devido a esse contato com o lodo. O uso de lodo proporcionou a neutralização de ácidos voláteis, acelerando a decomposição dos resíduos e aumentando as taxas de produção de metano. Os autores puderam concluir que esse reaproveitamento do lodo é benéfico (por acelerar a decomposição dos resíduos) e reduz os gastos com a aquisição do material de cobertura das células dos aterros.

É provável que o lodo gerado na alcalinização dos experimentos mostrados no subitem 5.2 seja semelhante àquele analisado no trabalho de Santa-Silva (2008). Caso isso se

confirmasse, o reaproveitamento desse material na cobertura de aterros seria uma interessante alternativa para sua disposição final.

5.6. Comparação dos resultados obtidos nessa pesquisa quanto à remoção e recolhimento da amônia, com aqueles citados na literatura

São poucos os trabalhos publicados que mostram a aplicação de torres recheadas aeradas no processo de *air stripping*, e são muito mais escassas as informações sobre o recolhimento da amônia em soluções ácidas ou água. Isto, somado ao fato de que as unidades experimentais relatadas na literatura são bastante distintas e com diferentes volumes, que dificulta a comparação de resultados com os obtidos neste estudo.

Em termos de eficiência de remoção de amônia, os resultados da literatura são corroborados por aqueles obtidos nesta pesquisa (Tabelas 6 e 7), mas algumas ressalvas devem ser feitas. Na maioria dos trabalhos citados, os volumes de lixiviado utilizados são muito baixos e apenas duas referências mencionam uso de torres recheadas aeradas. A concentração de amônia no lixiviado após o tratamento foi, na maioria dos casos, muito maior do que aquela observada nos experimentos desta pesquisa. Consequentemente, o volume de ar consumido nos experimentos desta pesquisa foi também muito maior do que aquele relatado nas referências citadas, exceto Pi et al. (2009).

Para a condição operacional com vazão de ar 3600 L h^{-1} e 99 % de eficiência na remoção de amônia, os resultados desta pesquisa (subitem 5.1.1) foram superiores ao obtidos por Souto (2009) em termos de tempo de duração do experimento e, portanto, de energia consumida.

Ainda em termos de vazão de ar e volume de lixiviado, o trabalho de Leite et al. (2009) seria o segundo mais próximo das condições do experimento relatado no subitem 5.1.1., exceto pelo uso de agente alcalinizante.

Leite et al. (2009) utilizaram uma vazão de ar praticamente duas vezes maior (6300 L h^{-1}) e, apesar de ter sido relatada eficiência superior a 90 %, o efluente produzido excede em cerca de cinco vezes o limite máximo de 20 mg L^{-1} de nitrogênio amoniacal, estabelecido pela Resolução 397/08 do CONAMA. Ainda que a duração do 1º Experimento relatado no item 5.1.1 tenha sido de 96 horas, não foi necessário corrigir o pH do lixiviado afluente e o efluente atende o padrão de lançamento da Resolução 397/08 do CONAMA para o nitrogênio amoniacal total.

Tabela 6 – Características dos experimentos realizados no tratamento do lixiviado por “air stripping” com recolhimento de amônia.

Experimento	pH	Q_{lix}	$T.O$	Q_{ar}	Vol_{ar}	Rem_{NAT}	Rec_{NAT}	
		($L h^{-1}$)	(h)	($L h^{-1}$)	($m^3 m^{-3}_{lix}$)	(%)	Solução	(%)
E - 1	7,76	18	96	3600	28 800	> 99	H ₂ SO ₄ (0,4 mol L ⁻¹)	--
E - 2	8,03	18	456	1600	60 800	99	H ₂ SO ₄ (0,4 mol L ⁻¹)	97
E - 3	11,00*	18	288	1600	38 400	99	H ₂ SO ₄ (0,4 mol L ⁻¹)	75
E - 4	10,83*	18	288	1200	28 800	99	H ₂ SO ₄ (0,4 mol L ⁻¹)	67
E - 5	10,35*	30	288	1600	38 400	99	H ₂ SO ₄ (0,4 mol L ⁻¹)	75
E - 6	11,35 **	30	288	1600	38 400	99	H ₂ SO ₄ (0,4 mol L ⁻¹)	80
E - 7	12,03*	30	288	1600	38 400	99	H ₂ O	75

(*) Ajuste com Ca(OH)₂ P.A. (95 % de pureza); (**) Ajuste com cal comercial (óxidos totais não voláteis ≥ 88 %); Q_{ar} : a vazão de ar; Vol_{ar} : volume de ar consumido por m³ de lixiviado tratado; Q_{lix} : vazão de lixiviado; Rem_{NAT} : remoção de nitrogênio amoniacal total (NAT); Rec_{NAT} : recolhimento do NAT; T.O: tempo de operação.

Tabela 7 – Exemplos de uso do “air stripping” na remoção do nitrogênio amoniacal total (NAT) do lixiviado.

Referência	pH	$Vol_{lix.}$	$T.O$	Q_{ar}	Vol_{ar}	NAT_A	NAT_E	Rem_{NAT}	Rec_{NAT}
		(L)	(h)	($L h^{-1}$)	($m^3 m^{-3}_{lix}$)	($mg L^{-1}$)	($mg L^{-1}$)	(%)	(%)
Cheung et al. (1997)	12	3,0	24	300	2 400	556	38	93	--
Marttinen et al. (2002)	11	1,1	24	10*	218	150	16	89	--
Ozturk et al. (2003)	12	1,0	17	456	7 750	1025	154	85	--
Silva et al. (2004)	11	0,8	120	16,56	2 488	800	4	99,5	--
Hossaka (2008)	8,45	250	264	8871	9 368	469	232	50,5	--
Yokoyama et al. (2009)	11	2,5	7	240	672	1998	1267	36,6	--
Bento et al. (2009)	10	1,0	1,1	--	--	1340	174	87	88,6*
Pi et al. (2009)	11	10	24	70000	168 000	1868,6	198,3	89,4	N.I
Leite et al. (2009)	10	10	7	6300	4 410	2050	100	> 90	--
Souto (2009)	12	10	60	3600	21 600	1229	0	> 99	--

Q_{ar} : vazão de ar; $Vol_{lix.trat.}$: volume de lixiviado tratado no experimento; NAT_A : concentração de nitrogênio amoniacal total (NAT) no afluente; NAT_B : concentração de NAT no efluente; T.O.: tempo de operação; Rem_{NAT} : remoção de NAT; Rec_{NAT} : recolhimento do NAT; N.I: não informado; (*) Recolhimento em HCl 0,1 mol L⁻¹;

Hossaka (2008) aplicou o processo de *air stripping* para o tratamento de 250 L de lixiviado em tanque de PVC, com vazão de ar cerca de 5 vezes maior do que a adotada no experimento do subitem 5.1.2 (1600 L h^{-1}). Transcorridos 11 dias, a concentração de nitrogênio amoniacal total no efluente excedeu o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 397/08.

Embora o volume utilizado pelo autor tenha sido muito superior aquele avaliado no 1º Experimento do subitem 5.1.1, a eficiência da torre de arraste desta pesquisa foi superior à eficiência do tanque de PVC usado por Hossaka (2008). Além disso, o efluente produzido pela torre apresentou concentração de amônia de 18 mg L^{-1} , estando plenamente de acordo com a legislação ambiental citada.

Silva et al. (2004) utilizaram vazão de ar muito mais baixa do que aquelas avaliadas neste estudo, $16,56 \text{ L h}^{-1}$ e obtiveram efluente com apenas 4 mg L^{-1} de amônia transcorridos 5 dias ou 120 horas. No entanto, o volume de lixiviado era de apenas 800 mL e a concentração de nitrogênio amoniacal no afluente era também muito baixa, 800 mg L^{-1} . Logo, não é possível avaliar se os desempenhos desta pesquisa foram superiores ou inferiores aos resultados dos autores mencionados. O mesmo é válido para as demais referências citadas na Tabela 7, pelos mesmos motivos mencionados.

Há poucos relatos que explicam com detalhes o desempenho de sistemas para recolhimento de amônia, principalmente quando efluente a ser tratado é o lixiviado. Na literatura nacional, Bento et al. (2009) relatam eficiência de 88,6 % no recolhimento da amônia liberada de uma torre de arraste aplicada ao tratamento de 1 L de lixiviado. Os autores não informaram a vazão de ar utilizada, dado que seria importante para comparação desse trabalho com os experimentos realizados nesta pesquisa.

De acordo com os resultados apresentados nos experimentos dos subitens 5.1.2 e 5.2.1, a vazão de ar que se aplica na torre influencia significativamente a eficiência de recolhimento da amônia. Vale lembrar que, se o borbulhamento for muito intenso, o tempo de contato entre os íons H^+ da solução ácida e os íons NH_4^+ pode não ser suficiente para que a reação de neutralização seja efetivada.

Para uma mesma concentração de amônia, a massa dessa substância é proporcional ao volume de lixiviado. Portanto, a massa de amônia disponível para recolhimento nos experimentos deste estudo é muito maior do que a massa de amônia presente em 1 L de lixiviado, como é o caso do trabalho de Bento et al. (2009). Logo, não é possível avaliar por meio de comparações se o recolhimento de amônia foi mais eficiente nos experimentos deste estudo (com água e solução de ácido sulfúrico) ou no trabalho de Bento et al. (2009).

O que se pode dizer diante dos resultados obtidos e confrontados com a literatura, é que a neutralização da amônia, seja em água ou solução ácida, é uma alternativa interessante para minimização dos impactos ambientais decorrentes do lançamento dessa substância na atmosfera.

5.7. Análise de custos operacionais

Os resultados desta pesquisa comprovam a eficiência, tanto do processo de *air stripping* na remoção de amônia, quanto do sistema de seu recolhimento em frascos lavadores. Porém, é importante que se faça uma avaliação dos custos operacionais, levando-se em conta: o lixiviado estudado, as variações nas vazões do gás de arraste (ar) e vazões do lixiviado, as alternativas de alcalinização prévia do lixiviado, e o recolhimento da amônia em solução ácida e água (aquamônia).

A partir dessas considerações, pode-se avaliar melhor as condições de operação do sistema proposto que resultarão em importantes eficiências de remoção e recolhimento de amônia, visando-se atender a legislação vigente para o lançamento de efluentes, no que se refere ao nitrogênio amoniacal total (Resolução 397/08 do CONAMA).

Conforme mencionado no subitem 4.8, considerou-se apenas os dispêndios com energia elétrica e produtos químicos. As despesas com investimentos e pessoal não variam quando as condições operacionais são alteradas.

Ressalta-se que a análise econômica reflete única e exclusivamente os custos inerentes às condições operacionais avaliadas nesta pesquisa. Dessa forma, não se deve associar um possível aumento na escala das unidades experimentais com elevação proporcional dos custos do tratamento.

5.7.1. Aplicação do processo de “air stripping” como pré-tratamento do lixiviado: produção de efluente com concentração de amônia em torno de 20 mg L⁻¹

Dependendo das características do sistema biológico, é possível que o lixiviado eventualmente pré-tratado e com concentração de amônia em torno de 100 mg L⁻¹ ofereça toxicidade aos microrganismos do sistema e, como resultado, baixas eficiências de nitrificação-desnitrificação podem ser observadas (Uygur e Kargı, 2004).

Se o objetivo da aplicação do processo de *air stripping* com recolhimento de amônia é a produção de efluente com concentração de amônia igual ou inferior a 20 mg L^{-1} , é necessário fornecimento de ar por tempos como os indicados na Tabela 8.

Na Tabela 8 são apresentados os custos de energia elétrica e de cal, relacionados à produção de efluente em conformidade com o padrão estabelecido pela Resolução 397/08 do CONAMA (20 mg L^{-1} de nitrogênio amoniacal).

Tabela 8 – Custos para operação da torre de arraste com ar, com base no tratamento de 12 L de efluente, considerando dispêndios com energia elétrica e cal.

Exp.	Despesas com E.E							Despesas com cal		Custo total E.E + alc	
	Q_{ar}	Q_{lix}	T.O	E_{ar}	E_{lix}	C_{ar}	C_{lix}	Produto	P_e		C_{alc}
	($L\ h^{-1}$)	($L\ h^{-1}$)	(dias)	(kWh)	(kWh)	(R\$)	(R\$)		(g)		(R\$)
E – 1	3600	18	3,6	32,2	2,1	6,7	0,4	N.E	N.E	N.E	591,70
E – 2	1600	18	20	46,4	11,6	9,7	2,4	N.E	N.E	N.E	1 008,30
E – 3	1600	18	11	25,5	6,4	5,3	1,3	Ca(OH) ₂ [*]	216	8,64	1 270,00
E – 4	1200	18	22	43,5	12,8	9,1	2,7	Ca(OH) ₂ [*]	192	7,68	1 625,83
E – 5	1600	30	11,5	26,7	6,7	5,6	1,4	Ca(OH) ₂ [*]	240	9,60	1 383,33
E – 6	1600	30	11,5	26,7	6,7	5,6	1,4	Cal ^{**}	288	0,11	592,50
E – 7	1600	30	12,5	29,0	7,3	6,0	1,5	Ca(OH) ₂ [*]	156	6,24	1 145,00

Exp: experimento; E.E: energia elétrica; Q_{ar} : vazão de ar; Q_{lix} : vazão de efluente; T.O: tempo de operação para produzir efluente com 20 mg L^{-1} de NAT; E_{ar} : energia consumida pelo compressor; E_{lix} : energia consumida pela bomba dosadora; C_{ar} : dispêndio com EE na aeração; C_{lix} : dispêndio com EE pela bomba dosadora; N.E: não empregado; P_e : quantidade de reagente utilizada; C_{alc} : dispêndio com a alcalinização; (*) pureza 95 %; (**) $\geq 88 \%$ óxidos totais

Nesta tabela, os dados relacionados às condições operacionais foram extraídos dos gráficos de remoção de amônia dos experimentos 1 a 7. Já os custos foram calculados de acordo com as considerações mostradas no subitem 4.8.

Pela Tabela 8 pode-se verificar que os custos para adequar o efluente às condições da Resolução 397/08 do CONAMA são extremamente altos. Isto se deve, no caso dos experimentos E – 3, E – 4, E – 5 e E – 7, ao uso de Ca(OH)_2 (P.A) e também, para todos os experimentos, pelo uso de compressor, equipamento que apresenta grandes perdas irreversíveis de energia. Seu emprego foi necessário por não se dispor de um soprador de ar, que certamente conduziria os experimentos a um baixo custo ou dispêndio com energia elétrica.

Os experimentos E – 1 e E – 6 oferecem as melhores condições econômicas em relação aos demais. No entanto, o experimento E – 1 não apresenta condições para o recolhimento da amônia, conforme comentado. Os dados permitem ainda visualizar que os experimentos E – 3, E – 5, E – 6 e E – 7 apresentaram custos aproximadamente iguais quanto

ao consumo de energia elétrica. O diferencial de custo de E – 6 em relação aos outros experimentos se deve ao ajuste de pH com uso de cal comercial. O valor desse produto no mercado varejista é suficientemente baixo para que sua utilização não seja apontada como causa do aumento de custos do processo de tratamento.

5.7.2. Análise do desempenho e custos no recolhimento da amônia

O recolhimento da amônia liberada pela torre de arraste foi efetuado em solução 0,4 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico (H₂SO₄) P.A, cujo custo era de R\$ 34,00 por litro, o que encareceu a pesquisa. Quatro litros da solução ácida preenchiam cada um dos dois frascos lavadores que, por sua vez, eram conectados em série. Deve-se ressaltar que no experimento E – 7 foi utilizada água para o recolhimento da amônia e custo desse uso, por ser muito baixo em relação ao ácido sulfúrico, não foi considerado.

Os valores apresentados na Tabela 9 referem-se aos experimentos com eficiências iguais ou superiores a 99 % de remoção de amônia, e que promoviam o recolhimento dessa substância. Para efeito deste estudo, considera-se que a concentração de amônia no efluente dos experimentos seja 20 mg L⁻¹, uma vez que a diferença em massa é muito pequena.

Tabela 9 – Dados sobre o recolhimento da amônia em solução ácida e em água, incluindo os valores comerciais dos subprodutos, com base no tratamento de 12 L de lixiviado.

Exp.	<i>Despesas com a solução neutralizadora</i>			<i>“Lucro” obtido com o subproduto gerado</i>				
	Reagente	Vol _{reag.}	C _{neutr.}	Subproduto	Rec _{NAT}	P _g	V _{com.}	“Lucro” _{fert}
		(L)	(R\$ m ⁻³)*		(%)	(kg)	(R\$ kg ⁻¹) ^a	(R\$ m ⁻³)*
E – 2	H ₂ SO ₄	0,09	255	(NH ₄) ₂ SO ₄	97	7,50	0,40	3,00
E – 3	H ₂ SO ₄	0,09	255	(NH ₄) ₂ SO ₄	75	5,00	0,40	2,00
E – 4	H ₂ SO ₄	0,09	255	(NH ₄) ₂ SO ₄	67	8,33	0,40	3,33
E – 5	H ₂ SO ₄	0,09	255	(NH ₄) ₂ SO ₄	75	6,67	0,40	2,67
E – 6	H ₂ SO ₄	0,09	255	(NH ₄) ₂ SO ₄	80	5,83	0,40	2,33
E – 7	H ₂ O	--	--	NH ₄ OH	75	3,33	0,18	0,60

Exp.: Experimento; Vol_{reag.}: volume de reagente consumido; C_{neutr.}: custo do consumo de reagente na neutralização da amônia; Rec_{NAT}: eficiência de recolhimento da amônia; P_g: massa de subproduto gerada; V_{com.}: valor comercial do subproduto; (*) Valor calculado para o tratamento de 1 m³ de lixiviado;

5.7.3. Estimativa do custo final do tratamento do lixiviado para eliminação da amônia: custos totais (energia elétrica + produtos químicos) e valor dos subprodutos gerados

A estimativa do custo total deste tratamento (Tabela 10) foi desenvolvida de acordo com a qualidade do efluente líquido que se quer produzir (em termos da presença de amônia), nas condições operacionais avaliadas. No presente caso, concentração final de amônia de 20 mg L⁻¹.

Essa estimativa considerou também os valores dos subprodutos gerados e os dados de custo de energia elétrica foram obtidos considerando os tempos totais de duração das bateladas. Vale lembrar que ao final de todas as bateladas a concentração de amônia atendeu o limite de 20 mg L⁻¹ estabelecido pela legislação ambiental.

Conforme mostrado na Tabela 10, o que se auferia com os subprodutos produzidos é ínfimo, portanto, ressalta-se uma vez mais que o objetivo do recolhimento de amônia proposto não visava a redução dos custos operacionais pela comercialização do fertilizante gerado. Além disso, o subproduto deveria passar por outros processos químicos antes de sua comercialização tanto no sentido de que seu pH fosse corrigido para 5 (valor do pH do sulfato de amônio), quanto no que se refere a porcentagem adequada de nitrogênio na amostra (20 % de nitrogênio).

Tabela 10 – Custos operacionais totais dos experimentos para remoção (a 20 mg L⁻¹) e recolhimento da amônia presente no lixiviado de aterros sanitários.

<i>Experimento</i>	$C_{e.e} + C_{alc}$ (R\$ m ⁻³) *	$C_{neutr.}$ (R\$ m ⁻³) *	$C_{ee+alc+neutr.}$ (R\$ m ⁻³) *	“Lucro” _{fert.} (R\$ m ⁻³) *	$C_{total (ee+alc+neutr.-lucro fert.)}$ (R\$ m ⁻³) *
E – 1	591,70	0,00	591,70	--	591,70
E – 2	1 008,30	255	1 263,30	3,00	1 260,30
E – 3	1 270,00	255	1 525,00	2,00	1 523,00
E – 4	1 625,83	255	1 880,83	3,33	1 877,50
E – 5	1 383,33	255	1 638,33	2,67	1 635,66
E – 6	592,50	255	847,50	2,33	845,17
E – 7	1 145,00	N.C	1 145,00	0,60	1 144,44

C_{ee}: custo da energia elétrica consumida; C_{alc}: custo da alcalinização do lixiviado; C_{neutr.}: custo da solução neutralizadora; “Lucro”_{fert.}: lucro que seria obtido com a comercialização do subproduto; C_{total (ee+alc+neutr.-lucro)}: custo total do tratamento descontando-se o “lucro”; (*) Valor calculado para o tratamento de 1 m³ de lixiviado; (*) Valor calculado para o tratamento de 1 m³ de lixiviado;

5.8. Simulações: melhoria na qualidade do efluente com a utilização do “air stripping” como pré-tratamento

Conforme já discutido no subitem 3.3.1, o tratamento biológico do lixiviado pode não ser favorecido nas situações onde este apresenta elevada concentração de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica refratária (Bidone et al., 2007; Hossaka, 2008).

No entanto, havendo um pré-tratamento com a finalidade de reduzir a concentração expressiva de amônia, é possível que sejam aplicados processos aeróbios para o tratamento do lixiviado, a partir dos mecanismos de nitrificação-desnitrificação. Consequentemente, a menor concentração de amônia no afluente implica em menor consumo de ar aos processos de *stripping*, lodos ativados ou lagoas aeradas, uma vez que a duração dos experimentos poderia ser diminuída.

5.8.1. Aplicação do processo de “air stripping” como pré-tratamento do lixiviado: produção de efluente com concentração de amônia em torno de 200 mg L⁻¹

Considerando-se a possibilidade de pós-tratamento do lixiviado em sistema biológico, o pré-tratamento por *air stripping* poderia ser aplicado para a produção de efluente líquido com concentração de amônia em torno de 200 mg L⁻¹. Para esta faixa de concentração as eficiências dos processos biológicos superaram os 95 % (Shiskowski et al., 1998; Yang e Zhou, 2008).

Nessa condição, o tempo de aeração diminui e podem ser reduzidos os custos operacionais do processo. Na Tabela 11 são apresentados os custos de energia elétrica para a situação onde o objetivo do tratamento para o lixiviado é produzir efluente com concentração de amônia em torno de 200 mg L⁻¹.

Observa-se que os experimentos E – 1 e E – 6 seriam os mais econômicos em termos de energia elétrica e, de acordo com a Tabela 12, em termos de custos totais e com recolhimento de amônia, E – 6 seria o experimento mais economicamente viável.

Tabela 11 – Custos para operação da torre de arraste com ar, com base no tratamento de 12 L de lixiviado, considerando dispêndios com energia elétrica e cal, para produção de efluente com 200 mg L⁻¹ de amônia.

Exp.	Despesas com E.E							Despesas com cal			Custo total
	Q_{ar}	Q_{lix}	T.O	E_{ar}	E_{lix}	C_{ar}	C_{lix}	Produto	P_e	C_{alc}	E.E + alc
	($L\ h^{-1}$)	($L\ h^{-1}$)	(dias)	(kWh)	(kWh)	(R\$)	(R\$)		(g)	(R\$)	($R\$\ m^{-3}$)
E - 1	3600	18	1,7	15,22	0,99	3,17	0,21	N.E	N.E	N.E	281,67
E - 2	1600	18	12	27,84	6,96	5,81	1,45	N.E	N.E	N.E	605,00
E - 3	1600	18	6,5	15,08	3,77	3,14	0,79	Ca(OH) ₂ *	216	8,64	1 047,50
E - 4	1200	18	11	21,78	6,38	4,54	1,33	Ca(OH) ₂ *	192	7,68	1 129,17
E - 5	1600	30	8	18,56	4,64	3,87	0,97	Ca(OH) ₂ *	240	9,60	1 203,33
E - 6	1600	30	6	13,92	3,48	2,90	0,73	Cal**	288	0,11	311,67
E - 7	1600	30	4	9,28	2,32	1,94	0,48	Ca(OH) ₂ *	156	6,24	721,67

Exp.: experimento; E.E: energia elétrica; Q_{ar} : vazão de ar; Q_{lix} : vazão de lixiviado; T.O: tempo de operação para produzir efluente com 20 mg L⁻¹ de NAT; E_{ar} : energia consumida pelo compressor; E_{lix} : energia consumida pela bomba dosadora; C_{ar} : dispêndio com EE na aeração; C_{lix} : dispêndio com EE pela bomba dosadora; N.E: não empregado; P_e : quantidade de reagente utilizada; C_{alc} : dispêndio com a alcalinização; (*) pureza 95 %; (**) ≥ 88 % óxidos totais

Tabela 12 – Custos operacionais totais de E – 6 para produção de efluente com 400 mg L⁻¹ de amônia e recolhimento dessa substância em solução ácida.

Experimento	$C_{ee+alc+neutr.}$ (R\$ m ⁻³)*	Rec_{NAT} (%)	P_g (kg)	$V_{com.}$ (R\$ kg ⁻¹ _a)	“Lucro” _{fert.} (R\$ m ⁻³)*	$C_{total (ee+alc+neutr.-lucro fert.)}$ (R\$ m ⁻³)*
E - 6	566,67	80	5,83	0,40	2,33	564,34

C_{ee} : custo da energia elétrica consumida; C_{alc} : custo da alcalinização do lixiviado; $C_{neutr.}$: custo da solução neutralizadora; Rec_{NAT} : eficiência de recolhimento da amônia; P_g : massa de subproduto gerada; $V_{com.}$: valor comercial do subproduto; “Lucro”_{fert.}: lucro que seria obtido com a comercialização do subproduto; $C_{total (ee+alc+neutr.-lucro)}$: custo total do tratamento descontando-se o “lucro”; (*) Valor calculado para o tratamento de 1 m³ de lixiviado; (a) Valores fornecidos Bunge Fertilizantes S.A

5.8.2. Aplicação do processo de “air stripping” como pré-tratamento do lixiviado: produção de efluente com concentração de amônia em torno de 400 mg L⁻¹

De acordo com a literatura, concentrações de amônia na faixa de 400 mg L⁻¹ não prejudicaram o desempenho do tratamento biológico do lixiviado quanto ao mecanismo de nitrificação-desnitrificação (He et al., 2007; Hossaka et al., 2009; Trennepohl et al., 2009).

Na Tabela 13 são apresentados os custos de energia elétrica para a situação onde o objetivo do tratamento para o lixiviado é produzir efluente com 400 mg L⁻¹ de amônia. Observa-se que o experimento E – 6 é o mais econômico em termos de custos totais, incluindo o recolhimento da amônia. Na Tabela 14 é mostrado o custo final de E – 6,

considerando-se os gastos com o recolhimento da amônia e “lucro” auferido com o fertilizante produzido (sulfato de amônio).

Tabela 13 – Custos para operação da torre de arraste com ar, com base no tratamento de 12 L de lixiviado, considerando dispêndios com energia elétrica e cal, para produção de efluente com 400 mg L⁻¹ de amônia.

Exp.	Despesas com E.E							Despesas com cal			Custo total E.E + alc
	Q_{ar}	Q_{lix}	T.O	E_{ar}	E_{lix}	C_{ar}	C_{lix}	Produto	P_e	C_{alc}	
	($L\ h^{-1}$)	($L\ h^{-1}$)	(dias)	(kWh)	(kWh)	(R\$)	(R\$)		(g)	(R\$)	
E - 1	3600	18	1	8,95	0,58	1,87	0,12	N.E	N.E	N.E	165,83
E - 2	1600	18	9	20,88	5,22	4,35	1,09	N.E	N.E	N.E	100,83
E - 3	1600	18	4	9,28	2,32	1,94	0,48	Ca(OH) ₂ *	216	8,64	1 122,50
E - 4	1200	18	6	11,86	3,49	2,47	0,73	Ca(OH) ₂ *	192	7,68	791,67
E - 5	1600	30	4	9,28	2,33	1,94	0,49	Ca(OH) ₂ *	240	9,6	1 002,50
E - 6	1600	30	3	6,96	1,74	1,45	0,36	Cal**	288	0,11	79,17
E - 7	1600	30	3	6,96	1,74	1,45	0,36	Ca(OH) ₂ *	156	6,24	755,83

Exp: experimento; E.E: energia elétrica; Q_{ar} : vazão de ar; Q_{lix} : vazão de lixiviado; T.O: tempo de operação para produzir efluente com 20 mg L⁻¹ de NAT; E_{ar} : energia consumida pelo compressor; E_{lix} : energia consumida pela bomba dosadora; C_{ar} : dispêndio com EE na aeração; C_{lix} : dispêndio com EE pela bomba dosadora; N.E: não empregado; P_e : quantidade de reagente utilizada; C_{alc} : dispêndio com a alcalinização; (*) pureza 95 %; (**) ≥ 88 % óxidos totais

Tabela 14 – Custos operacionais totais de E – 6 para produção de efluente com 400 mg L⁻¹ de amônia e recolhimento dessa substância em solução ácida.

Experimento	$C_{ee+alc+neutr.}$	Rec_{NAT}	P_g	$V_{com.}$	“Lucro” _{fert}	$C_{total} (ee+alc+neutr.-lucro\ fert.)$
	(R\$ m ⁻³)*	(%)	(kg)	(R\$ kg ⁻¹) ^a	(R\$ m ⁻³)*	(R\$ m ⁻³)*
E - 6	334,17	80	5,83	0,40	2,33	331,84

C_{ee} : custo da energia elétrica consumida; C_{alc} : custo da alcalinização do lixiviado; $C_{neutr.}$: custo da solução neutralizadora; Rec_{NAT} : eficiência de recolhimento da amônia; P_g : massa de subproduto gerada; $V_{com.}$: valor comercial do subproduto; “Lucro”_{fert}: lucro que seria obtido com a comercialização do subproduto; $C_{total} (ee+alc+neutr.-lucro)$: custo total do tratamento descontando-se o “lucro”; (*) Valor calculado para o tratamento de 1 m³ de lixiviado; (a) Valores fornecidos Bunge Fertilizantes S.A

Vale também destacar que os custos apresentados são elevados em razão de se utilizado um compressor de ar, que apresenta altos consumos de energia.

Ainda de acordo com a Tabela 14, observa-se o valor do subproduto gerado está muito longe de ser aplicado para minimização dos custos do tratamento do lixiviado, mas, nesse caso, o objetivo principal de se recolher amônia foi a redução do impacto ambiental e na saúde humana, visando-se também evitar a aplicação de multas decorrentes do lançamento do lixiviado nos recursos hídricos sem tratamento prévio.

5.8.3. Considerações gerais sobre a análise econômica

Os valores apresentados nas análises econômicas intrínsecas às condições operacionais avaliadas nesta pesquisa evidenciam que o custo de se tratar o lixiviado por *air stripping* é alto. Além disso, o subproduto gerado no recolhimento da amônia liberada no processo não minimizou os custos operacionais totais.

Isto está de acordo com a proposta inicial deste estudo, que era avaliar a possibilidade de recolher a amônia removida do lixiviado por arraste com ar, gerando-se um subproduto que poderia ser utilizado como fertilizante, porém, sem visar uma produção comercial em ampla escala e significativamente rentável. O intuito do estudo seria informar se haveria ou não viabilidade na recuperação da amônia no sentido de minimizar tanto os impactos ambientais quanto os inerentes à saúde humana (funcionários dos aterros sanitários e população residente nas proximidades desses).

Visando a diminuição dos custos operacionais, poder-se-ia alterar a configuração do sistema de tratamento, ou seja, adaptando-se o sistema de recolhimento de amônia de maneira a torná-lo compatível com a máxima vazão de ar do compressor, ou ainda substituir esse equipamento por um soprador de ar. Visto que o preço da cal comercial é bastante baixo, o pH do lixiviado poderia ser ajustado para 12 com este produto, reduzindo a duração dos experimentos e consumo de energia, além de também diminuir os custos operacionais.

Neste caso, o problema seria estudar o que fazer com o lodo gerado no processo. Todavia, não se deve esquecer que a cor do lixiviado é notadamente reduzida, melhorando sua qualidade. Esta expressiva redução de cor é também relatada por Santana-Silva (2008) e Souto (2009).

Outra opção para reduzir custos seria adotar a vazão de ar de 1600 L h^{-1} , alcalinizar o lixiviado com cal comercial e utilizar água (não necessariamente deionizada) para o recolhimento de amônia. Aliás, independente da vazão de ar que se queira utilizar, a água em substituição ao ácido sulfúrico é uma alternativa tanto para redução de gastos quanto para facilitar a operação do sistema de recolhimento, uma vez que sua manipulação requer menores cuidados em relação à solução ácida.

Além disso, embora o valor comercial da aquamônia seja cerca de 50 % inferior ao valor do sulfato de amônio, a análise econômica mostrou que o “lucro” do subproduto gerado, em ambos os casos (uso de solução ácida ou água), não é representativo e tampouco reduz

efetivamente os custos operacionais totais. Portanto, os resultados desse estudo indicam que a utilização de água nos frascos lavadores é a melhor opção ao recolhimento da amônia.

Apesar dos elevados custos operacionais aqui apresentados, Ozturk et al. (2003) mostraram que o *air stripping* foi o processo mais econômico em relação aos demais avaliados (tecnologia de membranas e precipitação química), mesmo tendo havido ajuste de pH com hidróxido de cálcio. Consoante a essas afirmações, Cardillo (2002) também informa sobre a viabilidade econômica da comercialização do fertilizante gerado no recolhimento da amônia removida do lixiviado por *air stripping*.

Portanto, se por um lado os aterros sanitários são considerados a alternativa mais adequada para disposição final dos resíduos sólidos no Brasil, por outro lado é indiscutível que há geração de lixiviado e tratamento deve ser proposto e aplicado a este efluente líquido. A demanda por recursos financeiros é inevitável e o que se pode fazer é adotar uma tecnologia de tratamento mais compatível com condição econômica do país. Neste estudo, sugere-se o uso de torre recheada aerada para remoção de amônia, além de uma unidade de absorção para essa substância.

5.9. Comentários gerais sobre os outros parâmetros físico-químicos estudados

O objetivo principal da aplicação do processo de *air stripping* é a remoção de substâncias voláteis (Metcafl e Eddy, 2003; Renou et al. 2008). Nesta pesquisa, o tratamento do lixiviado por *air stripping* tinha o propósito de tanto de remover quanto recolher a amônia liberada pela torre de arraste. Todavia, a amônia não foi o único componente removido do lixiviado. Dessa forma, serão apresentadas as influências do tratamento do lixiviado por *air stripping*, nos seguintes parâmetros físico-químicos: pH e alcalinidade, cor, condutividade, DQO e carbono orgânico (total e volátil).

5.9.1. pH e alcalinidade

Nos resultados do 1º Experimento e 2º Experimento (subitens 5.1.1 e 5.1.2) o comportamento do pH chamou muita atenção conforme a amônia era removida do sistema: ao invés de se observar queda nos valores de pH, houve um aumento desses valores. Uma

possível explicação para esse comportamento requer que também seja observado o comportamento da alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e alcalinidade a carbonato. Por este motivo, neste subitem o pH será discutido juntamente com a alcalinidade.

Comparando-se a Figura 23 do subitem 5.1.1 (mostrada na página 68) com a Figura 46, pode-se notar que remoção de amônia é acompanhada pelo decréscimo da alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e alcalinidade a carbonato. Portanto, o equilíbrio químico do sistema carbonato (Reações de (R-3) a (R-6)) poderia estar associado a esse aumento no pH.

Figura 46 - Relação entre alcalinidade total, alcalinidade a carbonato, alcalinidade a bicarbonato e pH (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).

É provável que as concentrações de íons H⁺ aumentem em decorrência da retirada de NH₃ do sistema, contudo, esses íons poderiam ser neutralizados pelo carbonato (R-6) promovendo a formação de CO₂. Ainda de acordo com (R-6), a retirada de CO₂ do lixiviado por *stripping*, implicaria no consumo de íons H⁺ e, portanto, ocasionaria o aumento do pH mesmo com remoção de amônia. Essas informações podem também ser observadas no diagrama do sistema carbonato (Figura 47), no qual a fração de distribuição do CO₂ (em relação ao HCO₃⁻ e CO₃²⁻) diminui com o aumento do pH:

Figura 47 – Distribuição das espécies CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} em função dos valores de pH.

De acordo com a Figura 46, há consumo de alcalinidade a bicarbonato e isto implica na formação de carbonato (R-5), fato que explicaria porque no início do experimento a curva de alcalinidade a carbonato aumenta consoante o decréscimo da curva de bicarbonato.

Após o primeiro dia do experimento, a alcalinidade a carbonato decresce juntamente com a alcalinidade a bicarbonato e alcalinidade total, acompanhando a remoção de amônia. Consequentemente, há forte correlação entre as variáveis alcalinidade total e nitrogênio amoniacal total (Figura 48), com coeficiente de correlação (R) 0,998, indicando a tendência a linearidade. Essas observações também foram feitas por Campos et al. (2007) e Yokoyama et al. (2009).

Essas explicações também são válidas ao 2º Experimento (subitem 5.1.2) e justificariam a forte relação entre as variáveis alcalinidade e nitrogênio amoniacal total. A curva que relaciona essas duas variáveis no 2º Experimento, mostrada na Figura 49, forneceu um bom coeficiente de correlação (R), 0,997.

Figura 48 - Relação entre as variáveis alcalinidade e nitrogênio amoniacal total (NAT) (vazão de ar 3600 L h^{-1} e vazão de lixiviado 18 L h^{-1}).

Figura 49 - Relação entre as variáveis alcalinidade e nitrogênio amoniacal total (NAT) (vazão de ar 1600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).

Talvez essa forte correlação possa ser explicada pelo mesmo mecanismo que poderia resultar na elevação de pH conforme há remoção de amônia. Ou seja, se o CO₂ é retirado do lixiviado junto com a amônia, pode haver consumo de carbonato e bicarbonato para manutenção do equilíbrio químico do sistema carbonato (Reações (R-3) a (R-6)). O consumo de carbonato e bicarbonato poderia contribuir com a queda da alcalinidade total. Logo, a remoção de amônia (e de CO₂) seria acompanhada pelo decréscimo da alcalinidade, resultando na forte relação entre essas variáveis observada no 2º Experimento (Figura 49).

Em todos os experimentos executados, observou-se também que o pH final era, em média, 9,40. Este valor final era obtido independentemente do valor inicial do pH do lixiviado, ou seja, tanto nos experimentos com alcalinização quando naqueles sem alcalinização.

Isto pode ter acontecido porque o arraste amônia teria atingido o equilíbrio químico da Reação (R-1):

Na condição de equilíbrio, a concentração ou a porcentagem de NH₄⁺ e NH₃ deveria ser constante. Observando-se a Figura 50, nota-se que o equilíbrio químico da Reação (R-1) foi praticamente atingido após o quarto dia de aeração do 6º Experimento. A partir desse momento, as variações nos valores de pH foram mínimas (entre 9,48 e 9,50) e a porcentagem de NH₄⁺ e NH₃ foi praticamente constante. Ressalta-se que, embora o gráfico da Figura 50 tenha sido construído com dados do 6º Experimento, as curvas mostradas são também válidas para todos os outros experimentos executados.

Figura 50 – Variação do pH, percentagem de NH₃ e NH₄⁺, ao longo do tempo.

5.9.2. Cor

Ainda que não se tenha medido o parâmetro cor, sua remoção foi facilmente observada durante o processo de alcalinização do lixiviado, tanto com hidróxido de cálcio (P.A) quanto com cal comercial. Após a correção do pH para valores entre 10 e 12, conforme o carbonato de cálcio precipitava, era possível observar que o sobrenadante tornava-se, gradativamente, claro. A coloração escura do lixiviado bruto tornava-se amarelada após a precipitação, tal como mostrado na Figura 32 do subitem 5.2.1. Essa clarificação do lixiviado após a alcalinização foi também observada por Chung et al.(1995), Santana-Silva (2008) e Souto (2009).

A literatura sugere que a coloração escura do lixiviado estaria relacionada à presença de substâncias húmicas (Harmsen, 1983; Renou et al., 2008; Renou et al., 2009). Tem-se, inclusive, estudado o uso hidróxido de cálcio na precipitação química do lixiviado para remoção dessa matéria orgânica refratária, como pré-tratamento ao processo de osmose reversa (Renou et al., 2008, Renou et al., 2009).

Santana-Silva (2008) avaliou a precipitação química do lixiviado com hidróxido de cálcio e, para concentração de 15 g L⁻¹ desse reagente, relatou-se remoção de 85 % da cor do lixiviado. Relatou-se que a coloração da amostra de lixiviado após a precipitação era amarelada, confirmando os resultados obtidos no subitem 5.2.1.

Os resultados do subitem 5.2.1 também corroboram as observações de Souto (2009) quanto à remoção de cor do lixiviado após a alcalinização com hidróxido de cálcio.

Dessa forma, tem-se no tratamento do lixiviado por *air stripping* com alcalinização prévia uma alternativa para remoção de cor, argumento que constitui mais uma vantagem operacional desse processo.

5.9.3. Condutividade

Na Figura 51, referente ao 1º Experimento do subitem 5.1.1, pode-se observar que os decréscimos da concentração de amônia foram acompanhados pela condutividade. Vê-se pela Figura 52 que há um bom ajuste na reta que relaciona essas duas variáveis, visto que o valor do coeficiente de correlação é de 0,996. Essas observações corroboram aquelas feitas por Souto (2009), que também constatou essa relação entre as variáveis nitrogênio amoniacal total e condutividade.

Figura 51 - Comportamento da condutividade e nitrogênio amoniacal total (NAT) ao longo do tempo (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).

Figura 52 - Relação entre as variáveis condutividade e nitrogênio amoniacal total (NAT) (vazão de ar 3600 L h⁻¹ e vazão de lixiviado 18 L h⁻¹).

No 2º Experimento (subitem 5.1.2), também foi observada essa relação entre variáveis nitrogênio amoniacal total e a condutividade, conforme mostrado na Figura 53. Na Figura 54 é mostrada a curva que relaciona essas duas variáveis, cujo coeficiente de correlação é 0,937. Todavia, obtém-se ajuste ainda melhor, ou seja, 0,992, quando se relaciona a concentração de íons amônio com condutividade (Figura 55).

Figura 53 - Comportamento do nitrogênio amoniacal total e condutividade ao longo do tempo (vazão de ar 1600 L h^{-1} , vazão de lixiviado 18 L h^{-1} e sem ajuste no pH do lixiviado).

Figura 54 - Relação entre as variáveis condutividade e nitrogênio amoniacal total (vazão de ar 1600 L h^{-1} , vazão de lixiviado 18 L h^{-1} e sem ajuste no pH do lixiviado).

A medida de condutividade relaciona-se com a capacidade das soluções em conduzir corrente elétrica, e varia de acordo com a concentração de íons presentes (Sawyer et al., 2003). Provavelmente, por este motivo a relação entre a condutividade e nitrogênio amoniacal tenha resultado em coeficientes de correlação bastante próximos de 1.

Souto (2009) sugere que o monitoramento da torre de arraste quanto à remoção de amônia poderia ser feito pela medição da condutividade elétrica, devido à forte relação entre essas variáveis. As condições operacionais apresentadas nos subitens 5.1.1 e 5.2.1 foram

semelhantes àsquelas estudadas por esse autor, portanto, o monitoramento da torre de arraste por meio da condutividade também seria válido para este experimento.

Figura 55 - Relação entre as variáveis condutividade e NH_4^+ (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e sem ajuste no pH do lixiviado).

Essa forte relação entre condutividade e remoção de amônia também foi observada nos experimentos onde o lixiviado era alcalinizado. De acordo com a Figura 56, no 3º Experimento do subitem 2.1.1, o coeficiente de correlação da curva que ajustou o comportamento dessas duas variáveis foi de 0,915.

Figura 56 - Relação entre as variáveis condutividade e nitrogênio amoniacal total (vazão de ar 1600 L h⁻¹, vazão de lixiviado 18 L h⁻¹ e sem ajuste no pH do lixiviado).

5.9.4. Demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total e volátil

As remoções de DQO, carbono orgânico total e volátil nos resultados desta pesquisa foram satisfatórias, na medida em que puderam ser comparadas àsquelas dos processos biológicos aplicados ao tratamento do lixiviado.

No experimento do subitem 5.1.1, as remoções de DQO e carbono orgânico total foram da ordem de 50 %. A eficácia do processo de *air stripping*, neste caso, foi o dobro daquela obtida por Contrera et al. (2005), em estudo com o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), cujo tempo de monitoramento foi de oito semanas.

No experimento do subitem 5.1.2, a remoção de DQO foi de 41 % ao passo que a remoção de carbono orgânico total, 24 %. Comparando-se esses resultados com o sistema de lodos ativados de Maringonda Jr. (2008), que removeu 27 % da DQO do lixiviado, para tempo de detenção hidráulica (TDH) de 10 dias, tem-se que o desempenho da torre de arraste com ar foi mais eficaz.

No experimento do subitem 5.2.1, houve remoção em torno de 40 % para o carbono orgânico e DQO. Comparando-se esses resultados com o sistema de lodos ativados (em escala de bancada) de Wiszniowski et al. (2007), cuja eficiência na remoção da DQO do lixiviado foi de 36 %, nota-se que a torre de arraste com ar apresentou melhor desempenho.

É válido ressaltar que os compostos inorgânicos reduzidos são considerados na medição da DQO, contribuindo expressivamente com esses valores desse parâmetro (Aquino et al., 2006). Portanto, é mais prudente associar a remoção de matéria orgânica ao carbono orgânico total e volátil. Conforme mostrado nos resultados dos subitens 5.1.1, 5.1.2, 5.2.1, a remoção do carbono volátil foi praticamente completa nos primeiros dias de aeração do sistema, e isto pode ter contribuído com as remoções de carbono orgânico total e DQO.

De acordo com Aquino et al. (2006), a remoção da DQO pode estar relacionada com a remoção de amônia. Os autores realizaram um experimento para avaliar a influência de cloretos e íons amônio nos valores da DQO. Os resultados indicaram que, para concentração de 1 g L^{-1} de cloreto, os íons Cl^- seriam oxidados a cloro (Cl_2) e este, por sua vez, poderia reagir com os íons amônio, formando cloraminas. As cloraminas, ao serem oxidadas pelo dicromato de potássio (agente oxidante usado no teste de DQO) gerariam DQO.

Portanto, de acordo a pesquisa de Aquino et al. (2006), a remoção de amônia durante o tratamento do lixiviado poderia estar relacionada às remoções de DQO observadas.

A faixa de remoção da DQO apresentada nos resultados desta pesquisa está de acordo com aquelas citadas na literatura para o tratamento do lixiviado por *air stripping*, com uso de hidróxido de cálcio para correção do pH (Cheung et al., 1997; Bonmatí et al., 2003; Ozturk et al., 2003; Castrillón et al., 2009).

De acordo com a literatura consultada, a remoção de DQO nesse tipo de experimento é, provavelmente, devida à precipitação da fração orgânica do lixiviado, juntamente com o carbonato de cálcio. Essa hipótese tem sido muito mais aceita (para explicar a remoção de

DQO) do que uma eventual remoção devida, principalmente, à atividade de microrganismos (Cheung et al., 1997; Bonmatí et al., 2003; Ozturk et al., 2003; Castrillón et al., 2009).

A elevada concentração de amônia no lixiviado é apontada como uma das causas das dificuldades de seu tratamento por processos biológicos (Shiskowski et al., 1998; Contrera et al., 2005, Wyszniowski et al., 2007). Por esse motivo, talvez, o desenvolvimento de microrganismos na torre de arraste pudesse ser comprometido, dificultando a remoção de DQO pela atividade biológica.

O trabalho de Souto (2009) sugere essa possível limitação ao desenvolvimento de microrganismos no sistema devido à presença de amônia em elevada concentração. O autor analisou as concentrações de nitrito e nitrato, em seu estudo sobre o tratamento do lixiviado em torres de arraste com ar. Enquanto a concentração de amônia no lixiviado era elevada (próxima a 2000 mg L⁻¹), a concentração de nitrito e nitrato foi próxima a zero. Caso a atividade de microrganismos fosse expressiva, podendo inclusive influenciar na remoção de amônia e matéria orgânica, as concentrações de nitrito e nitrato não seriam tão baixas.

No entanto, independentemente do(s) mecanismo(s) atuante(s) na remoção da DQO e carbono orgânico, o fato é que a aplicação da torre de arraste com ar reduziu a concentração de matéria orgânica (biodegradável ou não) do lixiviado. E essa redução foi, inclusive, compatível ou até superior àquela tipicamente observada pelo tratamento do lixiviado por processos biológicos. Isto seria mais um argumento favorável ao emprego das torres de arraste com ar no tratamento do lixiviado.

6. CONCLUSÕES

Esta pesquisa teve por objetivo avaliar a recuperação da amônia liberada no processo de *air stripping* aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitário. Diante dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- a) A torre recheada aerada removeu, em média, 99 % da amônia presente no lixiviado e a concentração dessa substância no efluente esteve em conformidade com o que determina a Resolução 397/08 do CONAMA, 20 mg L⁻¹.
- b) A demanda de ar varia em função da duração da concentração final de amônia no efluente que se deseja obter.
- c) O consumo de energia, obrigatoriamente, depende da vazão de ar, duração do experimento e concentração final de amônia no efluente que se deseja obter.
- d) A alcalinização foi fundamental na redução do tempo necessário à remoção de amônia do lixiviado. O custo deste procedimento é irrelevante frente à economia de energia que se obtém com experimentos de menor duração.
- e) A remoção de cor poderia ser associada às vantagens da alcalinização prévia do lixiviado, tanto com hidróxido de cálcio quanto com cal comercial;
- f) Os valores da condutividade elétrica acompanharam os decréscimos da concentração de amônia, tanto nos experimentos sem alcalinização quanto naqueles com ajuste no pH do lixiviado. Observou-se forte relação entre essas duas variáveis. Portanto, a condutividade, por ser de fácil de medição, poderia ser usada para monitoramento da remoção de amônia.

- g) Não se pode determinar qual seria o principal mecanismo de remoção da DQO, porém, essa remoção ocorre e os valores obtidos sugerem que o desempenho da torre de arraste com ar tenha sido semelhante e, em alguns casos, superior àquele dos processos biológicos.
- h) O efluente produzido pela torre de arraste com ar apresentou-se com: concentração de amônia praticamente removida por completo, menor concentração de matéria orgânica e clarificado. Essas características poderiam favorecer um eventual pós-tratamento biológico do lixiviado, visando o comprimento de padrões estabelecidos pela legislação ambiental.
- i) A eficiência do recolhimento da amônia foi, em média, próxima a 80 %. Tanto a solução de ácido sulfúrico quanto a água deionizada foram bem sucedidas na neutralização da amônia. A água, contudo, torna a operação mais simples, uma vez que os cuidados exigidos em sua manipulação são menores em relação aos da solução de ácido sulfúrico.
- j) Tanto o volume quanto o valor obtidos com a produção de ambos fertilizantes (sulfato de amônio e aquamônia) são ínfimos. Nas condições deste estudo, o valor comercial dos fertilizantes praticamente não reduziu o custo unitário do tratamento proposto ao lixiviado.

7. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- a) Avaliar a viabilidade de se operar a torre recheada aerada e sistema de recolhimento da amônia em regime contínuo, ao invés de batelada.
- b) Avaliação de outro tipo de material de recheio bem como alterações no sistema recolhimento de amônia, que também poderia consistir de torres recheadas a fim de otimizar a neutralização da amônia, além de permitir que maiores vazões de ar possam ser aplicadas.
- c) Caso seja utilizado um sistema de recolhimento da amônia semelhante ao deste estudo, na ausência de “torneiras” para retirada de amostra, outros indicadores poderiam ser utilizados para facilitar a substituição da solução absorvente, em função do pH que se quer obter nesta.
- d) Uma vez que o aumento do pH consoante a remoção de amônia pode estar associado à remoção do CO_2 do lixiviado, o gás efluente da torre contendo CO_2 poderia ser recolhido em solução na qual o CO_2 é solúvel e, posteriormente, essa solução poderia ser titulada com uma base para quantificação do CO_2 removido pelo processo de *air stripping*.
- e) É importante que outros ácidos sejam avaliados na neutralização da amônia, especialmente aqueles que resultem em fertilizantes com maior valor comercial.
- f) Sugere-se ainda o fornecimento de ar pelo uso de um soprador, em substituição ao compressor, com o intuito de reduzir gastos com energia elétrica.

REFERÊNCIAS

AHN, W.Y.; KANG, M.S.; YIM, S.K.; CHOI, K.H. (2002). Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process. **Desalination**, v.149, p.109-114.

ALCARDE, J.C.; GUIDOLIN, J.A.; LOPES, A.S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. 3 ed. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 1998. 43 p. Boletim técnico nº 3.

APHA, AWWA e WEF. (2005) **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21 ed., New York, WPCF.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxic substances portal**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.html>>. Acesso em: 21 nov. 2009.

ANDRADE, L.A.B.; BOCARDO, M.R.; CORREA, J.B.D.; CARVALHO, G.J. (2000). Efeitos do nitrogênio, aplicado nas formas fluida ou sólida, em soqueira de cana-de-açúcar. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 24, p. 516-520.

AQUINO, S.F.; SILVA, S.Q.; CHERNICHARO, C.A.L. (2006). Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, n.4, p.295-304.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (1992). **Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1992. 7p.

AZIZ, H.A.; ADLAN, M.N.; ZAHAR, M.S.M.; ALIAS, S. (2004). Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH_3) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. **Waste Management Research**, v.22, p. 371-37.

BAŞAKÇILARDAN-KABAKCI, S.; İPEKOĞLU, A.N.; TALINLI, İ. (2007). Recovery of ammonia from human urine by stripping and absorption. **Environmental Engineering Science**, v.24, nº 25, p. 615-624.

BENTO, E.R.; LEITE, V.D.; LOPES, W.S.; OLIVEIRA, M.J.; MONTE, F.P. Estudo do processo de stripping e da recuperação de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25., 2009, Recife. **Anais...**Recife: ABES, 2009. CD ROM.

BIDONE, R.F., HARTMANN, F., ROSA, A.L., SOUTO, G.D.B., POVINELLI, J. Filtros anaeróbios aplicados ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. **Anais...**Belo Horizonte: ABES, 2007. CD ROM.

BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J. **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**. 1 ed. São Carlos: EESC-USP, 1999. 109 p. ISBN-10: 858520527X.

BOARETTO, A.E.; CRUZ, A.P.; LUZ, P.H.C. **Adubo líquido**: produção e uso no Brasil. 1 ed. Campinas, São Paulo: Fundação Cargill, 1991. 100 p.

BONMATÍ, A.; FLOTATS, X. (2003). Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 25, p. 261-272.

BUSCA, G.; PISSARINO, C. (2003). Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v.16, p.157-163.

CAMPOS, J.C., YOKOYAMA, L., FERREIRA, J.A., BILA, D.M., MANNARINO, C.F. Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos em estação de tratamento de esgoto: resultados preliminares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007a, Belo Horizonte. **Anais...**Belo Horizonte, MG: ABES, 2007. CD ROM.

CAMPOS, J.C., YOKOYAMA, L., MOURA, D.A.G., BARCELLOS, J.F., CARDILLO, L. (2007b). 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., 2007b, Belo Horizonte. **Anais...**Belo Horizonte, MG: ABES, 2007b. CD ROM.

CARDILLO, L. Pré-tratamento de líquidos percolados do aterro sanitário para remoção do nitrogênio amoniacal e geração de fosfato de amônia: estudo de viabilidade técnico-econômica. (2002). **Revista Limpeza Pública**, v.59, p.18-26.

CARNEIRO, P.H. **Efeito da adição de lodo ao inóculo de reator anaeróbio híbrido sólido-líquido tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 115 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2005.

CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ULMANU, M.; ANGER, E. MARAÑÓN, I. (2009). Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, p.228-235.

ÇEÇEN, F.; ÇAKIROĞLU, D. (2001). Impact of landfill leachate on the co-treatment of domestic wastewater. **Biotechnology Letters**, v. 23, p. 821–826.

CHAGAS, A.E.P. (2006). A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química Nova**, v. 30, nº 1, p. 240-247.

CHEUNG, K.C.; CHU, L.M.; WONG, M.H. (1997). Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. **Water, air and soil pollution**, v.94, p. 209-221.

CHUNG, H.I.; YU, J.; LEE, Y.S. (2006). Utilization of stabilized and solidified sewage sludge as a daily landfill cover material. **Journal of Civil Engineering**, v.10, p. 255-258.

CONTRERA, R. C. ; ZAIAT, M. ; SCHALCH, V. (2005) Tratamento biológico de lixiviados de aterros sanitários utilizando reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). **Revista Minerva**, v. 2, p. 65-74.

DIAMADOPOULOS, E. (1994). Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate. **Water Research**, v. 28, nº 12, p. 2439-2445.

ENVIRONMENT CANADA. (2001). CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT, 1999 - **Priority Substances List Assessment Report - Ammonia in the Aquatic Environment**.

EÖRSI-TÓTA, G.; TÓTH, I.; KISS, G. Incineration versus landfill, technical, economic, and environmental comparison based on hungarian experience. In: INTERNATIONAL WASTE MANAGEMENT AND LANDFILL SYMPOSIUM, 12., 2009, Sardinia. **Anais...Sardinia: International Waste Working Group**, 2009.

ERISMAN, J.W.; BLEEKER, A.; GALLOWAY, J.; SUTTON, M.S. (2007). Reduced nitrogen in ecology and the environment. **Environmental Pollution**, 150, 140-149.

FACCHIN, J.M.J; COLOMBO, M.C.R.; COTRIM, S.L.S.; REICHERT, G.A. Avaliação do tratamento combinado do esgoto e lixiviado de aterro sanitário na ETE Lami (Porto Alegre) após o primeiro ano de operação. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais...Porto Alegre: AIDIS**, 2000. CD ROM.

FELDER E ROUSSEAU. **Princípios elementares dos processos químicos**. 3 ed. LTC, 2005. 604 p.

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. (2004). Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, nº 1, p. 123-130.

FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B.A.; MATHEUS, R.R. (2009). Fertilizantes: Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes. **BNDES Setorial**, n. 29, p. 203-228.

FERREIRA, C.F.A.; MORAVIA, W.G.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C.; VON SPERLING, M. Implantação de um sistema filtro anaeróbio e lagoas de polimento no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. **Anais...Belo Horizonte**: ABES, 2007. CD ROM.

FERREIRA, J.A.; MANNARINO, C.F.; MOREIRA, J.C.; ARIAS, A.R.L.; BILLA, D.M. Avaliação do tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico pelo processo de lodos ativados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25., 2009, Recife, PE. **Anais... Recife, PE**: ABES, 2009. CD ROM.

GOMES, L.P. **Estudo da Caracterização Física e da Biodegradabilidade dos Resíduos Sólidos Urbanos em Aterros Sanitários**. 1989. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 1989.

GOMES, L.P. (Coord.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 360 p.

HARMESEN, J. (1983). Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. **Water Research**, v. 17, nº 6, p. 699-705.

HARRIS, D. **Quantitative Chemical Analysis**. 5 ed. W. H. California: Freeman and Company, 1999. 970 p. ISBN-10: 0716728818.

HOSSAKA, A.L. **Tratamento biológico de lixiviados de aterro sanitário, utilizando como pré-tratamento a remoção parcial de N-amoniaco por stripping**. 2008. 122 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

Instituto Nacional de Normalização, Metrologia e Qualidade Industrial (INMETRO). **Cal hidratada**, 2009. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/calhidratada.asp>>. Acesso em: 26 ago. 2009.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M.A.; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.32, n.4, p.297-336.

KORDÖRFER, G.H.; ANDERSON, D.L.; MUNDIM, V.C.; SIMÕES, M.S. (1995). Produção de adubos fluidos para cana-de-açúcar. **Revista STAB**, v. 14, nº 2, p. 25-29.

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

LEI, X.; SUGIURA, N.; FENG, C.; MAEKAWA, T. (2007). Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. **Journal of Hazardous Materials**, v.145, p.391–397.

LEITE, V. D. ; LOPES, W.S. ; ATHAYDE JR, G. B. ; SOUSA, J. T. ; LUNA, M. L. D. Organic matter removal from landfill leachate in shallow waste stabilization ponds. In: IWA SPECIALIST GROUP CONFERENCE ON WASTE STABILIZATION PONDS, 8., 2009, Belo Horizonte, MG. **Anais...**Belo Horizonte, MG: IWA, 2009. CD ROM.

LEITE, V.D.; LOPES, W.S.; MONTE, F.P.; CIRNE, J.R.R.; BENTO, E.R. Estudo do processo de *stripping* de amônia de líquidos lixiviados em torres empacotadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25., 2009, Recife, PE. **Anais...**Recife, PE: ABES, 2009a. CD ROM.

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...**Belo Horizonte, MG: ABES, 2007. CD ROM.

LIDE, D.R. (Ed). **Handbook of chemistry and physics**. 84th ed. USA: CRC-PRESS, 2003. 2616 p. ISBN-10: 0849304849.

LI, X.Z.; ZHAO, Q.L.; HAO, X.D. (1999). Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Waste Management**, v.19, p.409-415.

MÁXIMO, V.A.; CASTILHOS JR., A.B. Estudo do tratamento por coagulação-floculação de lixiviados gerados em aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...**Belo Horizonte, MG: ABES, 2007. CD ROM.

MARINGONDA Jr., A. **Remoção de nitrogênio de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos empregando sistema de lodos ativados, composto por reator anóxico e aeróbio em série.** 2008. 136 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Universidade Estadual de Londrina, 2008.

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

MEULENBELT, J. (2007). Ammonia. **Medicine**, v.35, nº 11, p. 583-584.

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. 1 819 p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering).

Ministério do Meio Ambiente. (2008). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 397, 03 de abril de 2008, altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA nº 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, 7 de abril de 2008. Seção 1, p. 68.

Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2000.** Rio de Janeiro, RJ: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 2002. 397 p.

Ministério Público de Pernambuco. **Lixão de Aguazinha fechará as portas.** (2009). Disponível em: < http://www.mp.pe.gov.br/index.pl/clipagem20091307_lixao>. Acesso em 01 out. 2009.

Ministério do Trabalho e Emprego (1978). Secretaria de Inspeção do Trabalho. Portaria n.º 3.214, 08 de junho de 1978.

Ministério das Cidades. **Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos – 2007**. Brasília, DF: Ministério das Cidades - Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental (SNSA), 2009. 262 p.

Ministério da Ciência e Tecnologia. **Status atual das atividades de projeto no âmbito do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) no Brasil e no mundo**. 2009. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0207/207618.pdf> Acesso em: 12 nov. 2009.

MINOCHA, V.K.; RAO, A.V.S.P. (1988). Ammonia removal and recovery from urea fertilizer plant waste. **Environmental Technology**, v. 9, nº 7, p. 655-664.

McKEY, R.E. (1996). Three end-uses for closed landfills and their impact on the geosynthetic design. **Geotextiles and geomembranes**, v. 14, p. 409-424.

MUNIZ Jr., A.S. **Adubação Nitrogenada na Cultura do Trigo**. Serrana Fertilizantes, 2009. Disponível em: <<http://www.serrana.com.br/boletim-informativo/junhojulho-de-2009--adubacao-nitrogenada-na-cultura-do-trigo.aspx>>. Acesso em: 12 out. 2009.

OLIVEIRA, A.S.; ALVES, E.M.; CAMPOS, V.P.; TAVARES, T.M. Emissões fugitivas de compostos inorgânicos odoríferos (H_2S e NH_3) de uma lagoa de armazenamento de chorume em aterro sanitário. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28., 2005, Poços de Caldas, MG. **Anais...**Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química. CD ROM.

Ontario Ministry of the Environment. **Ontario air standards for ammonia**. Ontario: Ontario Ministry of the Environment, 2001. 52 p. Disponível em: <http://www.ene.gov.on.ca/envision/env_reg/er/documents/2001/airstandards/pa00e0003.pdf>. Acesso em: 26 set. 2008.

Ontario Ministry of Labour. **Engineering data sheet 4-04: Anhydrous ammonia**. Ontario Ministry of Labour, 2009. Disponível em: <http://www.labour.gov.on.ca/english/hs/pubs/eds4-04_ammonia.php>.

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

PAGANINI, W.S.; BOCCHIGLIERI, M.M.; LOPES, G.F. Avaliação da capacidade das estações de tratamento de esgotos do sistema integrado da região metropolitana de São Paulo – RMSP – para o recebimento do chorume produzido nos aterros sanitários da região. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville, SC. **Anais...**Joinville, SC: ABES, 2003. CD ROM.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. USA: McGraw-Hill, 1997. 2582 p. ISBN: 0-07-049841-5.

PI, K.W.; LI, Z.; WAN, D.J.; GAO, L.X. (2009). Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process. **Process safety and environmental protection**, v.87, p. 191–196.

POZNYAK, T.; BAUTISTA, G.L.; CHAÍREZ, I.; CÓRDOVA, R.I.; RÍOS, L.E. (2008). Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment. In press: **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, nº 3, p. 1108-1114.

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

REBELATTO, C.; OLIVEIRA, D.M.; RANZI, B.D.; CASTILHOS Jr. (2009). Emissões gasosas de compostos inorgânicos odoríferos (H_2S e NH_3) liberados no processo de evaporação de lixiviado de aterro sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25. Recife. **Anais...Recife: ABES. CD ROM**.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p. 468–493.

RENOU, S.; POULAIN, S.; GIVAUDAN, J.G.; MOULIN, P. (2009). Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: Case of landfill leachate. **Desalination**, v. 249, p. 72-82.

RHEW, R.D.; BARLAZ, M.A. (1995). Effect of lime-stabilized sludge as landfill cover on refuse decomposition. **Journal of Environmental Engineering**, v.121, nº 7, p. 499-506.

ROCHA, E.E.M.; JUCÁ, J.F.T.; MOTTA, M. Monitoramento e avaliação do sistema de tratamento de lixiviados do aterro controlado de Aguazinha/Olinda-PE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25. Recife. **Anais...Recife: ABES. CD ROM**.

ROCHA, F.A.N. **Absorção em borbulhadores gás-líquido**. 1984. 336 p. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia do Porto, Portugal, 1984.

SECRETARIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (SMA). Sistema Integrado de Gestão Ambiental. 2009. **Decreto Estadual nº 32.955, de 7 de fevereiro de 1991**. Disponível em: <http://sigam.ambiente.sp.gov.br/sigam2/repositorio/etmc/legislacao_geral.htm>. Acesso em: 27 mar. 2010.

SHISKOWSKI, D.M.; MAVINIC, D.S. (1998). Biological treatment of a high ammonia leachate: influence of external carbon during initial startup. **Water Research**, v. 32, nº 8, p. 2533-2541.

SILVA, A.C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA Jr., G.L. (2004). Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, p. 207-214.

SLACK, A.V. **Chemistry and technology of fertilizers**. New York: Interscience Publishers, 1967. 142 p.

SMIL, V. **Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production**. Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology Press, 2001. 338 p. ISBN: 0-262-19449-x.

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 de Doutorado, Programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

STRACHAN, L.J.; PASS, J. Where from and where to: 15 years of landfilling in South Africa. In: INTERNATIONAL WASTE MANAGEMENT AND LANDFILL SYMPOSIUM, 12., 2009, Sardinia. **Anais...Sardinia: International Waste Working Group, 2009. CD ROM**.

SUTTON, M.A.; ERISMAN, J.W.; DENTENER, F.; MÖLLER, D. (2008). Ammonia in the environment: From ancient times to the present. **Environmental Pollution**, p. 1-22.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Summary Review of Health Effects Associated with Ammonia – Health Issue Assessment**. EPA/600/8-89/052F. U.S Environmental Protection Agency, 1989. 62 p.

_____. **Control and Pollution Prevention Options for Ammonia Emissions**. EPA-456/R-95-002. Control Technology Center, U.S. Environmental Protection Agency, 1995. 69 p.

WISZNIOWSKI, J.; SURMACZ-GÓRSKA, J.; ROBERT, D.; WEBER, J.-V. (2007). The effect of landfill leachate composition on organics and nitrogen removal in an activated sludge system with bentonite additive. **Journal of Environmental Management**, v.85, p. 59-68.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Environmental health criteria, nº 54: Ammonia**. Geneva, 1986. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc54.htm>>.

YOKOYAMA, L.; CAMPOS, J.C.; MOURA, D.A.G.; COSTA, A.P.M.; CARDILLO, L. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping. In: INTERNATIONAL WASTE MANAGEMENT AND LANDFILL SYMPOSIUM, 12., 2009, Sardinia. **Anais...**Sardinia: International Waste Working Group, 2009. CD ROM.

ANEXO

Resultados obtidos durante a execução dos procedimentos experimentais.

Tabela A1 – Resultados obtidos no experimento E - 1

<i>Dia</i>	<i>pH</i>	<i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃ L⁻¹</i>)	<i>Condutividade</i> (<i>μS cm⁻¹</i>)	<i>NAT</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DQO</i> (<i>mgO₂ L⁻¹</i>)	<i>C_{total}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{inorgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{volátil}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
0	7,76	5047	14800	1680	2100	1874	613	1135	126
1	8,7	3028	10300	407	1690	1107	414	672	21
2	8,8	2019	8520	139	1325	791	380	374	37
3	8,95	1817	8470	40	1260	559	268	280	11
4	9,17	1565	8450	6,5	1090	590	324	261	5

<i>Dia</i>	<i>Nitrogênio total Kjedahl</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>N_{Orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Massa de amônia</i> <i>recolhida</i>		<i>Sólidos totais</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos fixos</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos voláteis</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
			<i>Frasco 1</i> (<i>g</i>)	<i>Frasco 2</i> (<i>g</i>)			
0	1340	312	--	--	6534	5104	1430
4	189	2,45	--	--	5749	4694	1055

Tabela A2 – Resultados obtidos no experimento E - 2

<i>Dia</i>	<i>pH</i>	<i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃ L⁻¹</i>)	<i>Condutividade</i> (<i>μS cm⁻¹</i>)	<i>NAT</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DQO</i> (<i>mgO₂ L⁻¹</i>)	<i>C_{total}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{inorgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{volátil}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
0	8,03	9745	26600	1828	3470	2430	671	1632	127
4	9,35	6281	19420	1079	3013	1553	574	959	0
8	9,41	4419	18330	562	2557	1375	548	812	15
12	9,46	3423	18250	266	2422	1301	535	766	0
15	9,51	2797	17110	99	2294	1265	512	743	10
19	9,58	2666	17010	18	2052	1208	508	700	0

<i>Dia</i>	<i>Nitrogênio total</i> <i>Kjedahl</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>N_{Orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Massa de amônia recolhida</i>			<i>Sólidos totais</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos fixos</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos voláteis</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
			<i>Frasco 1 (g)</i>	<i>Frasco 2 (g)</i>	<i>Massa total (g)</i>			
0	2316	488	0	0	0	6558	3778	2780
19	253	235	15,84	8,50	24,34	5045	3549	1496

<i>Intervalo de tempo</i>	<i>Variação de pH</i>	
	<i>Frasco 1</i>	<i>Frasco 2</i>
0 – 6 dias	1,10 - 8,64	1,10 - 1,41
6 – 12 dias*	1,10 - 3,45	1,41 - 8,3
12 – 19 dias**	3,45 - 7,31	1,10 - 2,78

* Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 1

** Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 2

Tabela A3 – Resultados obtidos no experimento E – 3

<i>Dia</i>	<i>pH</i>	<i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃ L⁻¹</i>)	<i>Condutividade</i> (<i>μS cm⁻¹</i>)	<i>NAT</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DQO</i> (<i>mgO₂ L⁻¹</i>)	<i>C_{total}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{inorgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{volátil}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
0	11	9264	18950	1848	2550	2116	735	1320	60
2	9,93	4638	17170	665	2641	1628	667	953	8
4	9,5	3807	17130	460	2140	1364	611	700	53
6	9,37	3119	16480	259	1939	1155	635	520	0
8	9,28	2508	16320	123	1915	1083	637	446	0
10	9,37	2358	15990	72	1981	933	456	477	0
12	9,23	1904	15800	22	1274	921	446	475	0

<i>Dia</i>	<i>Nitrogênio total</i> <i>Kjedahl</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>N_{Orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Massa de amônia recolhida</i>			<i>Sólidos totais</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos fixos</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos voláteis</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
			<i>Frasco 1 (g)</i>	<i>Frasco 2 (g)</i>	<i>Massa total(g)</i>			
0	2051	203	0	0	0	14341	11342	2999
12	134	112	11,13	5,25	16,38	10927	9066	1861

<i>Intervalo de tempo</i>	<i>Varição de pH</i>	
	<i>Frasco 1</i>	<i>Frasco 2</i>
0 – 3 dias	1,10 – 8,87	1,10- 1,45
3 – 6 dias*	1,10 – 1,53	1,45 - 8,46
6 – 12 dias**	1,53 – 7,84	1,10 – 1,35

* Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 1

** Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 2

Tabela A4 – Resultados obtidos no experimento E – 4

<i>Dia</i>	<i>pH</i>	<i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃ L⁻¹</i>)	<i>Condutividade</i> (<i>μS cm⁻¹</i>)	<i>NAT</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DQO</i> (<i>mgO₂ L⁻¹</i>)	<i>C_{total}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{inorgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{volátil}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
0	10,83	6808	19640	2628	2000	1205	518	581	105
4	10,13	3506	13190	512	1955	908	404	504	0
8	9,52	2969	14360	403	1657	820	372	418	30
17	9,40	2526	13950	60	1164	713	405	249	59
22	9,39	1957	12310	18	1156	623	370	253	0

<i>Dia</i>	<i>Nitrogênio total</i> <i>Kjedahl</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>N_{Orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Massa de amônia recolhida</i>			<i>Sólidos totais</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos fixos</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos voláteis</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
			<i>Frasco 1 (g)</i>	<i>Frasco 2 (g)</i>	<i>Massa total (g)</i>			
0	3020	392	0	0	0	9100	6421	2679
12	94	76	19,71	8,57	28,28	8627	6641	1986

<i>Intervalo de tempo</i>	<i>Variação de pH</i>	
	<i>Frasco 1</i>	<i>Frasco 2</i>
0 – 3,50 dias	1,10 – 9,07	1,10- 1,20
3,5 – 7 dias*	1,10 – 3,40	1,20 - 6,90
7 – 14 dias	3,40 – 6,30	6,90 – 8,70
14 – 22 dias **	6,30 – 7,80	1,10 – 1,34

* Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 1

** Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 2

Tabela A5 – Resultados obtidos no experimento E – 5

<i>Dia</i>	<i>pH</i>	<i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃ L⁻¹</i>)	<i>Condutividade</i> (<i>μS cm⁻¹</i>)	<i>NAT</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DQO</i> (<i>mgO₂ L⁻¹</i>)	<i>C_{total}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{inorgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{volátil}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
0	10,35	8689	26600	1980	2740	1890	789	913	0
2	9,85	5375	17534	902	2214	1602	754	844	4
4	9,42	4201	15533	474	1783	1349	609	676	65
6	9,39	3196	14882	300	2064	1277	555	665	57
8	9,41	2966	15279	157	1811	1105	490	562	53
10	9,45	2612	15416	79	1868	1009	483	526	0
12	9,52	2230	15380	15	1461	931	470	461	0

<i>Dia</i>	<i>Nitrogênio total</i> <i>Kjedahl</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>N_{Orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Massa de amônia recolhida</i>			<i>Sólidos totais</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos fixos</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos voláteis</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
			<i>Frasco 1 (g)</i>	<i>Frasco 2 (g)</i>	<i>Massa total (g)</i>			
0	2261	281	0	0	0	13918	9350	4568
12	100	85	12,86	78,86	20,75	10030	7211	2819

<i>Intervalo de tempo</i>	<i>Variação de pH</i>	
	<i>Frasco 1</i>	<i>Frasco 2</i>
0 – 2 dias	1,10 - 9,88	1,10 - 1,45
2 – 6 dias*	1,10 - 2,20	1,45 - 7,12
6 – 12 dias**	2,20 - 8,87	1,10 - 1,25

* Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 1

** Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 2

Tabela A6 – Resultados obtidos no experimento E – 6

<i>Dia</i>	<i>pH</i>	<i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃ L⁻¹</i>)	<i>Condutividade</i> (<i>μS cm⁻¹</i>)	<i>NAT</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DQO</i> (<i>mgO₂ L⁻¹</i>)	<i>C_{total}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{inorgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{volátil}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
0	11,35	8680	18080	1953	3050	2100	780	800	520
2	9,81	5201	17320	743	2350	1496	674	732	90
4	9,48	4340	17290	344	2112	1314	589	685	40
6	9,48	3585	17310	224	1872	1202	562	616	24
8	9,50	3510	17020	114	1927	1130	528	595	6
10	9,51	3113	17105	64	1584	988	489	499	0
12	9,50	2830	16870	14	1483	939	471	468	0

<i>Dia</i>	<i>Nitrogênio total</i> <i>Kjedahl</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>N_{Orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Massa de amônia recolhida</i>			<i>Sólidos totais</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos fixos</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos voláteis</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
			<i>Frasco 1 (g)</i>	<i>Frasco 2 (g)</i>	<i>Massa total (g)</i>			
0	2118	165	0	0	0	11542	8619	2923
12	165	151	12,07	6,58	18,65	9255	6989	2266

<i>Intervalo de tempo</i>	<i>Variação de pH</i>	
	<i>Frasco 1</i>	<i>Frasco 2</i>
0 – 2 dias	1,10 - 8,85	1,10 - 3,70
2 – 7 dias*	1,10 - 5,44	3,70 - 7,80
7 – 12 dias**	5,44 - 8,20	1,10 - 1,56

* Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 1

** Neste período foi substituída a solução ácida do Frasco 2

Tabela A7 – Resultados obtidos no experimento E – 7

<i>Dia</i>	<i>pH</i>	<i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃ L⁻¹</i>)	<i>Condutividade</i> (<i>μS cm⁻¹</i>)	<i>NAT</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DQO</i> (<i>mgO₂ L⁻¹</i>)	<i>C_{total}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{inorgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>C_{volátil}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
0	12,03	7170	18260	1310	1525	1400	671	619	110
2	9,63	6185	14280	552	1376	1013	560	437	16
4	9,25	3436	15210	341	1275	988	530	431	27
6	9,37	2642	13330	288	1100	734	408	298	13
8	9,40	2232	12980	162	948	602	365	236	0
10	9,43	1793	12270	63	884	545	340	205	0
12	9,31	1736	13610	22	710	490	300	190	0

<i>Dia</i>	<i>Nitrogênio total</i> <i>Kjedahl</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>N_{Orgânico}</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Massa de amônia recolhida</i>			<i>Sólidos totais</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos fixos</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Sólidos voláteis</i> (<i>mg L⁻¹</i>)
			<i>Frasco 1 (g)</i>	<i>Frasco 2 (g)</i>	<i>Massa total (g)</i>			
0	1587	278	0	0	0	10815	8296	2519
12	211	192	7,93	4,86	12,89	9730	7425	2305

<i>Intervalo de tempo</i>	<i>Variação de pH</i>	
	<i>Frasco 1</i>	<i>Frasco 2</i>
0 – 2 dias*	5,98 - 10,72	5,98 - 10,6
2 – 5 dias*	5,98 - 9,67	5,98 - 9,65
5 – 10 dias*	5,98 - 9,31	5,98 - 9,10
10 – 12 dias *	5,98 - 8,84	5,98 - 8,77

* Neste período substituiu-se a água dos frascos 1 e 2