

II-387 - ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DA AMÔNIA REMOVIDA POR *AIR STRIPPING* DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Ajadir Fazolo⁽¹⁾

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

Fernada Martins Nonaka

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

Victor Marques Frederice

Engenheiro Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

Endereço⁽¹⁾: Avenida dos Pioneiros, 3131 – Jardim Marumbi - Londrina - PR - CEP: 86036-370- Brasil - Tel: (43) 3315-6100 - e-mail: afazolo@utfpr.edu.br

RESUMO

No lixiviado, o nitrogênio amoniacal total (NAT) necessita atenção especial devido a sua alta concentração, mesmo em aterros mais antigos, tendo como possível efeito, a inibição de processos biológicos de tratamento. Assim, a remoção preliminar da amônia (N-NH_3) pode favorecer as etapas posteriores de tratamento. Este trabalho buscou avaliar o desempenho da remoção e recuperação da amônia em uma unidade composta por duas torres (*air stripping* e lavador de gases) construídas com tubos de PVC com 150 mm de diâmetro. A torre de *air stripping* possuía altura total de 4,0 m, sendo 3 m preenchida por grade de enchimento de polipropileno, com $63,2 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ de área superficial e 96% em volume de vazios. O lavador de gases com altura total de 1,6 m era alimentado pela recirculação de 4 L de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,1 M), que em contato com a amônia removida pelo processo de *air stripping*, produzia o sulfato de amônio. Foi avaliada a influência das variáveis independentes Qar (2000 a 4000 Lmin^{-1}), Qlixiv. (0,2 a 1,0 Lmin^{-1}) e pH (9 a 12) nas eficiências de remoção e recuperação de N-NH_3 tratando lixiviado de aterro sanitário distinto na região de Londrina PR. Para concentrações iniciais de $2874 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$, foi possível remover acima de 80 % da amônia, operando a torre de modo contínuo, com vazão de ar de 2400 Lmin^{-1} , vazão de lixiviado de 0,2 Lmin^{-1} (taxa de aplicação superficial de $16,3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e pH na faixa de 11,4. No lavador de gases, foi possível recuperar até $1,25 \text{ kgN m}^{-3}$ na forma do sal, sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que contém em torno de 21% de nitrogênio e pode ser utilizado como fertilizante agrícola. Os processos de *air stripping* e lavagem de gases, podem ser uma alternativa eficaz na remoção e posterior recuperação do nitrogênio presente no lixiviado de aterros sanitários.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, nitrogênio, *air stripping*, recuperação amônia.

INTRODUÇÃO

Os aterros sanitários têm sido considerados como a alternativa de disposição final para os resíduos sólidos urbanos mais viável do ponto de vista técnico, econômico e ambiental, considerando as características do Brasil. Seu processo construtivo permite o controle dos dois principais impactos ambientais associados à degradação dos resíduos sólidos: a geração de gases e de lixiviado. O lixiviado, resultante da ação microbiológica de degradação da matéria orgânica e da precipitação de águas pluviais, pode apresentar grande complexidade e heterogeneidade de suas características e de volumes gerados, e consequentemente, o seu tratamento se tornar complexo (SANTOS, 2011).

No lixiviado, o nitrogênio amoniacal necessita de atenção especial devido a sua concentração permanecer alta ($800\text{-}5210 \text{ mgN L}^{-1}$) mesmo em aterros mais antigos (TORRETTA et al., 2017; LOPEZ et al., 2004), tendo como possível efeito, a inibição de processos biológicos de tratamento (ASTALS et al. 2018).

A remoção do nitrogênio pelo método de *air stripping*, consiste na transferência da massa de amônia livre (NH_3) na fase líquida (água residuária) para uma fase gasosa (ar). O processo é favorecido em pH próximo de 11 e temperaturas acima de 20°C (COTMAN; GOTVAJN, 2010; GUO et al., 2010).

Após a remoção, é recomendável recuperação da amônia na forma de sal, pela absorção em meio ácido, minimizando a poluição do ar (TORRETTA et al., 2017)

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o desempenho da remoção e recuperação da amônia, por meio da técnica de superfícies de resposta, em um sistema de *air stripping* tratando lixiviado de aterro sanitário.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta fotografia e esquema das unidades utilizadas para a remoção e recuperação de amônia, construídas em policloreto de vinila (PVC), com diâmetro de 150 mm. O sistema foi operado de modo contínuo sem recirculação.

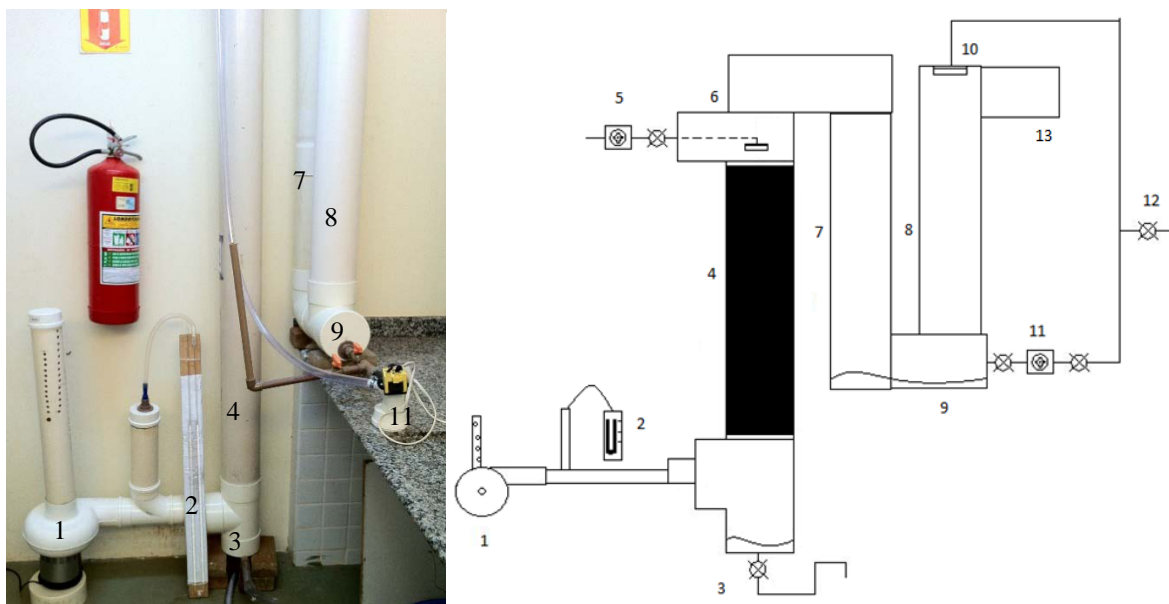


Figura 1. Fotografia e esquema das instalações experimentais

Fotografia e esquema das instalações: (1) soprador de ar; (2) manômetro; (3) dreno (4) torre de arraste da amônia com recheio; (5) bomba dosadora; (6) distribuidor de lixiviado; (7) conexão; (8) torre de lavagem dos gases; (9) reservatório de solução ácida; (10) distribuidor solução ácida; (11) bomba de circulação da solução ácida; (12) coleta de amostras; (13) tubo de saída de gases.

Como material de recheio da torre de arraste foi utilizada grade de enchimento, em polipropileno, utilizado em torres de resfriamento de água, por combinar elevada área superficial ($63,2 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$) e volume de vazios (96%), propiciando grande área de contato do líquido com o ar e baixa perda de carga para injetar o ar, reduzindo o consumo de energia.

Utilizou-se o planejamento estatístico delineamento composto central rotacional (DCCR) a fim de inferir o efeito das variáveis independentes: vazão de ar (Q_{ar}), vazão aplicada do lixiviado (Q_{lixiv}) e do pH, sobre as eficiências de remoção de N-NH_3 (%), conforme Tabela 1, resultando em 20 ensaios

Tabela 1. Valores codificados e reais para as variáveis estudadas

Variáveis independentes	Valores codificados/ Valores reais				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Qar (Lmin ⁻¹)	2000	2400	3000	3600	4000
Qlixiviado. (Lmin ⁻¹)	0,20	0,36	0,60	0,84	1,0
pH	9,0	9,6	10,5	11,4	12,0

O lixiviado foi coletado em um aterro sanitário, com cerca de 10 anos de operação, localizado na cidade de Londrina, PR, e apresentou pH inicial igual a 7,85 e concentração de 2874 mgN-NH₃L⁻¹.

Foram coletados 100 L, armazenados sob refrigeração em freezer a 4°C. Em cada ensaio, foram utilizados 3 L de lixiviado. O pH foi ajustado entre 9,0 e 12,0 por meio da adição de hidróxido de sódio [NaOH].

O monitoramento do pH e nitrogênio amoniacal, seguiram as metodologias descritos pelo *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 sumariza os ensaios realizados, conforme o método DCCR, e os valores de eficiência de remoção de N-NH₃.

Tabela 2. Ensaios realizados e seus respectivos valores de eficiência de remoção

Ensaio	Valor codificado / (Valor real)			Eficiência de Remoção (%)
	Qar (Lmin ⁻¹)	Qlixiv. (Lmin ⁻¹)	pH	
1	-1 / (2400)	-1 / (0,36)	-1 / (9,6)	49,7
2	1 / (3600)	-1 / (0,36)	-1 / (9,6)	50,0
3	-1 / (2400)	1 / (0,84)	-1 / (9,6)	38,9
4	1 / (3600)	1 / (0,84)	-1 / (9,6)	42,1
5	-1 / (2400)	-1 / (0,36)	1 / (11,4)	63,9
6	1 / (3600)	-1 / (0,36)	1 / (11,4)	74,5
7	-1 / (2400)	1 / (0,84)	1 / (11,4)	55,9
8	1 / (3600)	1 / (0,84)	1 / (11,4)	58,1
9	-1,68 / (2000)	0 / (0,6)	0 / (10,5)	55,4
10	1,68 / (4000)	0 / (0,6)	0 / (10,5)	56,7
11	0 / (3000)	-1,68 / (0,2)	0 / (10,5)	73,2
12	0 / (3000)	1,68 / (1,0)	0 / (10,5)	52,5
13	0 / (3000)	0 / (0,6)	-1,68 / (9,0)	22,2
14	0 / (3000)	0 / (0,6)	1,68 / (12,0)	77,7
15	0 / (3000)	0 / (0,6)	0 / (10,5)	58,7
16	0 / (3000)	0 / (0,6)	0 / (10,5)	60,9
17	0 / (3000)	0 / (0,6)	0 / (10,5)	58,5
18	0 / (3000)	0 / (0,6)	0 / (10,5)	59,1
19	0 / (3000)	0 / (0,6)	0 / (10,5)	60,4
20	0 / (3000)	0 / (0,6)	0 / (10,5)	60,0

Constata-se que os melhores resultados (remoção de 77,7%) foram obtidos para pH igual a 12 e as menores eficiências (22,2) com pH 9, evidenciando o efeito desta variável no desempenho do sistema.

Com os resultados obtidos nos 20 ensaios, foram calculados os coeficientes de regressão, e após simplificação, com a exclusão dos parâmetros não significativos (Tabela 3), foi obtida a equação (1) e (13) que representa o modelo reparametrizado das variáveis codificadas.

Tabela 3. Coeficientes de regressão para a resposta remoção de nitrogênio amoniacal

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(16)	p-valor	Estimativa por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	58,98	1,29	45,63	0,0000	56,24	61,72
pH (L)	12,08	1,22	9,88	0,0000	9,49	14,67
pH (Q)	-3,74	1,18	-3,17	0,0060	-6,25	-1,24
Qlixiv. (L)	-5,70	1,22	-4,66	0,0003	-8,30	-3,11

$$\text{Remoção (\%)} \text{ N-NH}_3 = 58,98 + 12,08 \text{ pH} - 3,74 \text{ pH}^2 - 7,70 \text{ Qlixiviado} \quad (1)$$

Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), utilizando-se o *software* Statistica 10 (Statsoft®), ao nível de significância adotado de 5% ($p < 0,05$), conforme Tabela 3, que valida o modelo reparametrizado das variáveis codificadas, podendo-se gerar superfícies de respostas.

Tabela 4. Resultado da análise de variância (ANOVA)

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	Fcalculado
Regressão	2639,2	3	879,7	43,12
Resíduos	326,6	16	20,4	
Total	2965,8			

$$(R^2) = 89\% \quad F_{\text{tabelado}(3; 16; 0,05)} = 3,24$$

Observa-se que o valor de Fcalculado foi altamente significativo (em torno de 13 vezes superior ao de Ftabelado). Além disso, a porcentagem de variação explicada, de 89%, permite inferir que o modelo gerado pela equação (1) se ajusta bem aos dados experimentais.

Nas superfícies de resposta (Figura 2), observa-se que os melhores resultados são obtidos nos valores mais elevados de pH e vazão do ar, e vazão do lixiviado mais baixas.

Este comportamento pode ser explicado, uma vez que o aumento do pH leva a formação de amônia gasosa (NH_3), conforme equação (2) proposta por Emerson et al. (1975), a qual pode ser removida pelo arraste do ar.

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3} (\%) = \frac{100}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{100}{1 + 10^{pK_a - \text{pH}}} = \frac{100}{1 + 10^{(9,09018 + (\frac{2729,82}{T + 273,20}) - \text{pH})}} \quad (2)$$

A redução da vazão de lixiviado aumenta a eficiência do processo, uma vez que reduz a espessura do filme líquido em contato com o material suporte (recheio), favorecendo a transferência da amônia do líquido para o ar.

Na Figura 2(b), pode-se constatar que o aumento da vazão de ar, resultou em um pequeno incremento da remoção de N-NH_3 , não sendo considerado estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95%. Isto significa que, o sistema pode ser operado com vazões de ar mais baixas que as adotadas.

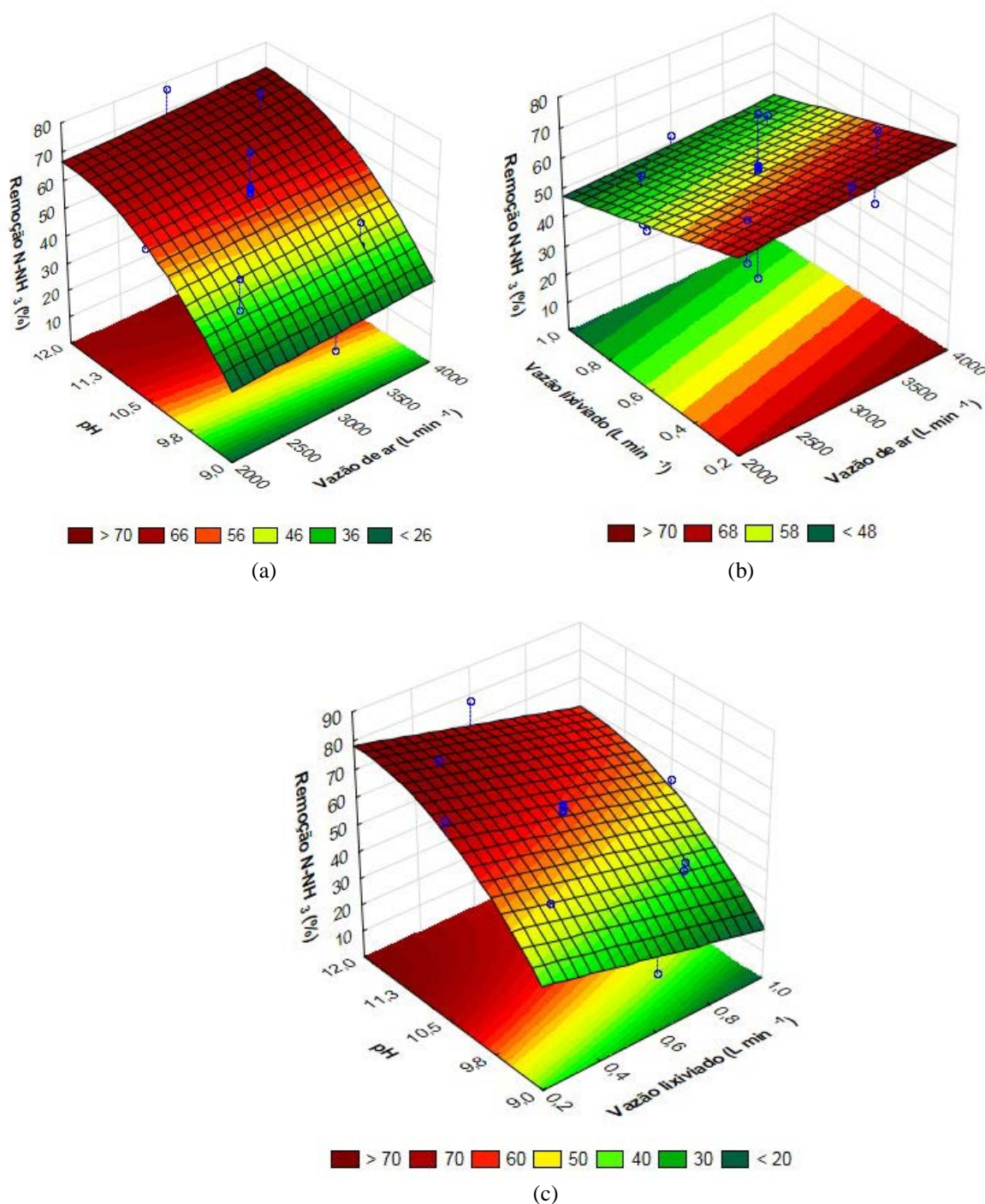


Figura 2. Superfícies de resposta para a remoção de nitrogênio amoniacal (%) em função (a) do pH e da vazão de ar, (b) da vazão de líquido e da vazão de ar e (c) do pH e da vazão do líquido

Teoricamente, a relação entre a vazão de ar pela vazão de líquido, de acordo com Metcalf & Eddy (2016), é de 1785 L de ar por L de água (a 25°C e 1 atm), adotando-se na prática um fator de segurança entre 1,5 a 3,0 vezes o valor mínimo de referência. Este valor é influenciado, principalmente, pela configuração da unidade (torre) utilizada para promover a transferência da amônia da água para o ar. Neste estudo, os valores mínimos adotados foram de 3000 L de ar por L de líquido tratado (fator de segurança igual a 1,6) indicando uma boa performance de transferência de massa.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados de validação do modelo matemático e a recuperação do nitrogênio removido. Para estes ensaios, foram fixados os valores de pH (11,4), vazão de ar (2400 L min^{-1}) e variou-se as vazões de lixiviado na faixa de $0,2 \text{ Lmin}^{-1}$ a $1,0 \text{ Lmin}^{-1}$.

Observa-se que os valores experimentais foram ligeiramente superiores aos previstos pelo modelo.

Tabela 5. Ensaios de validação do modelo matemático e de recuperação do nitrogênio

Ensaio	Valor codificado / (Valor real)			Remoção (%)		Recuperação (%)
	Qar (Lmin^{-1})	Qlixiviado (Lmin^{-1})	pH	Experimental	Prevista	
1	-1 / (2400)	-1,68 / (0,2)	1 / (11,4)	83,4	80,3	52,3
2	-1 / (2400)	0,00 / (0,6)	1 / (11,4)	70,9	67,3	53,9
3	-1 / (2400)	1,68 / (1,0)	1 / (11,4)	57,7	54,4	55,0

Pode-se verificar que a máxima eficiência alcançada chegou a 83,4% de remoção de amônia, tratando a vazão de lixiviado de $0,2 \text{ Lmin}^{-1}$, correspondendo a uma taxa de aplicação superficial na torre de $16,3 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}$.

As eficiências de recuperação foram semelhantes nos três ensaios, alcançando valores pouco superiores a 50% da amônia removida.

Considerando-se a concentração inicial de amônia de $2874 \text{ mgN-NH}_3 \text{L}^{-1}$ ($2,87 \text{ kgN-NH}_3 \text{ m}^{-3}$) pode-se estimar, um potencial de remoção próximo a $2,40 \text{ kg N-NH}_3 \text{ m}^{-3}$, sendo recuperado em torno de $1,27 \text{ kg N m}^{-3}$, na forma de sulfato de amônio.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho desenvolvido, pode-se concluir que:

- O processo de *air stripping*, pode ser aplicado na remoção e posterior recuperação do nitrogênio presente no lixiviado de aterro sanitário;
- Para concentrações iniciais de $2874 \text{ mgN-NH}_3 \text{L}^{-1}$, foi possível remover até 83,4% da amônia, operando a torre de modo contínuo, com vazão de ar de 2400 Lmin^{-1} , vazão do lixiviado de $0,2 \text{ Lmin}^{-1}$ (taxa de aplicação superficial de $16,3 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}$) e pH na faixa de 11,4;
- Foi possível obter modelo um matemático para previsão da remoção de amônia em função das variáveis estudadas (pH, vazão de ar e vazão do lixiviado), com boa aderência aos dados experimentais;
- Potencialmente, pode-se recuperar até $1,27 \text{ kgN m}^{-3}$ de lixiviado, na forma de sulfato de amônio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
2. ASTALS, S.A; PECES M. B.; BATSTONE D.J.A.; JENSEN, P.D.A.; TAIT, S. Characterising and modelling free ammonia and ammonium inhibition in anaerobic systems. *Water Research* v.143, p.127-135, Out. 2018.
3. COTMAN, M.; GOTVAJN, A. Ž. Comparison of Different Physico-Chemical Methods for the Removal of Toxicants from Landfill Leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1–3, p. 298–305, jun. 2010.
4. GUO, J.S. et al. Treatment of Landfill Leachate Using a Combined Stripping, Fenton, SBR, and Coagulation Process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1–3, p. 699–705, jun. 2010.
5. KJELDSEN, P.; BALAZ, M.A., ROOKER, A.P., BAUN, A., LEDIN, A., CHRISTENSEN, T.H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297–336, out. 2002.
6. LOPEZ, A., PAGANO, M., VOLPE, A., PINTO, A. C.Fenton's Pre-Treatment of Mature Landfill Leachate. *Chemosphere*, v. 54, n. 7, p. 1005–1010, fev. 2004.

7. METCALF, L.; EDDY, H. P. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016
8. SANTOS, H. A. P. Recuperação da amônia removida por processo de *air stripping* aplicado ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário: estudo em escala piloto. Florianópolis, 2011. Dissertação de mestrado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental-Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
9. TORRETTA, V.; FERRONATO, N.; KATSOYIANNIS, I. A.; TOLKOU, A.K.; AIROLD, M. Novel and Conventional Technologies for Landfill Leachates Treatment: A Review. Sustainability. v.9, n.9, p. 2-40, jan. 2017.