



**PROJETO DE UMA UNIDADE DE
RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DE
ATERRO SANITÁRIO POR
CRISTALIZAÇÃO**

Alexandre do Vale Lima

PROJETO FINAL DE CURSO

Orientadores:

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc

Prof. Lídia Yokoyama, D.Sc

Maio de 2011

PROJETO DE UMA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DE ATERRO SANITÁRIO POR CRISTALIZAÇÃO

Alexandre do Vale Lima

Projeto de Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Denize Dias de Carvalho, D. Sc

Estevão Freire, D. Sc

Valéria Castro de Almeida, D. Sc

Orientado por:

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc

Lídia Yokoyama, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2011

Lima, Alexandre do Vale.

Projeto de uma unidade de recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário por cristalização/Alexandre do Vale Lima.Rio de Janeiro: EQ/UFRJ,2011

xiv, 42 p.;il.

(Projeto Final de Curso) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Carlos Augusto G. Perlingeiro e Lídia Yokoyama.

1.Resíduos Sólidos 2.Engenharia de Processos 3. Dimensionamento 4.Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.Carlos Augusto G. Perlingeiro e Lídia Yokoyama I. Projeto de uma unidade de recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário por cristalização

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me abençoado em todos os momentos da minha vida.

A meus pais pelo incentivo e sustento durante esta jornada.

Ao meu amor Caroline Azevedo de Souza pela compreensão e carinho.

Aos professores da Escola de Química, em especial a Érika Chrismann , Peter Seidl, Marcio Nele e Frederico W. Tavares por terem me dado oportunidade de trabalhar em seus laboratórios como bolsista de iniciação científica e estagiário.

A Rogério Fernandes Gonçalves e a Diego Ornelas da Silva pelas horas dedicadas em meu auxílio.

A meus orientadores Lúcia Yokoyama e Carlos Augusto G. Perlingeiro, pela dedicação, atenção e paciência.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE TECNOLOGIA
ESCOLA DE QUÍMICA



Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PROJETO DE UMA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DE
ATERRO SANITÁRIO POR CRISTALIZAÇÃO

Alexandre do Vale Lima(alexdovale@gmail.com)

Maio,2011

Orientadores: Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, *D.Sc*

Prof. Lídia Yokoyama, *D.Sc*

Este trabalho visa à concepção e a determinação das condições de operação de uma unidade de recuperação de amônia, proveniente do lixiviado de aterro sanitário por arraste com ar, por cristalização na forma de sulfato de amônio. Entende-se por condições de operação, o dimensionamento dos equipamentos envolvidos na unidade, bem como determinação das correntes do processo a fim de se obter a produção de sulfato de amônio a partir de uma carga pré-determinada. A recuperação da amônia do lixiviado é de grande importância devido o seu valor econômico como fertilizante. Além disto, sob o ponto de vista ambiental, a amônia deve ser removida antes do descarte do lixiviado devido a sua toxicidade. O sistema estudado é composto de um lavador da corrente gasosa contendo amônia livre em uma solução de ácido sulfúrico, e uma etapa de cristalização do Sulfato de Amônio formado. Foram utilizados dados termodinâmicos da literatura para prever o comportamento físico-químico do sistema em estudo, tanto na etapa de reação para obtenção do sulfato de amônio aquoso quanto na etapa de cristalização e separação dos cristais. Usando os conceitos e procedimentos da Engenharia de Processos, ao final, um modelo matemático foi implementado em Excel-VBA para efetuar o dimensionamento da unidade. Concluiu-se que com um reator de 20 m³, um separador de cristais de 10m³, uma fonte de 500kmol/h de água para refrigeração e 730m³ de ar seco a uma temperatura de 45°C é possível se produzir 3kmol/h de sulfato de amônio.

ÍNDICE

Índice de figuras	vi
Índice de Tabelas	vii
Nomenclatura	vii
Capítulo I – Introdução	1
I.1 – Considerações Iniciais e Motivação	1
I.2 – Objetivos do Projeto	2
Capítulo II – Sulfato de Amônio	3
II.1– Aplicabilidade	3
II.2– Panorama do Mercado	4
II.2.1 – Os Fertilizantes	4
II.2.2- Produção, consumo e importação	5
Capítulo III– Análise do Lixiviado de Aterro Sanitário	13
III.1 – Características do Lixiviado	14
III.2 – Análise Quantitativa da Geração de Nitrogênio Amonical	17
III.3 – Degradação e Extração da Amônia do Lixiviado	19
Capítulo IV – Fluxograma Proposto para o Processo	25
Capítulo V – Modelagem Matemática	30
Capítulo VI – Dimensionamento do Processo	35
VI.1 – Variáveis Conhecidas e Metas de Projeto	35
VI.2 – Balanço de Informação	36
VI.3 – Estratégia de Cálculo	37
VI.4 – Implementação Computacional	39
VI.5 – Resultados	40
Capítulo VII – Conclusão e sugestões	43
Referências Bibliográficas	44
Apêndice	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.II.1 – Faturamento Líquido do Setor de Adubos e Fertilizantes(1990-2007)	6
Fig.II.2 – Divisão por origem/grupo exportador da importação de sulfato de amônio pelo Brasil em 2006	7
Fig. II.3 – Divisão da demanda nacional de fertilizantes por cultura em 2007.	9
Fig. II.4 – Projeção da demanda brasileira por tipo de fertilizante	10
Fig. II.5 – Evolução dos preços do sulfato de amônio	11
Fig. III.1 – Aumento da quantidade de resíduos produzidos no Brasil 2007-2008	17
Fig. III.2 – Efeito da variação do pH e da temperatura sobre “f”.	21
Fig. III.3 – Esquema de tratamento de lixiviado por arraste com ar com recolhimento de amônia.	23
Fig.IV.1 – Fluxograma do Processo	26
Fig.IV.2 – Representação gráfica de um reator	27
Fig. VI.1 – Tela do PDSA	39
Fig. V1.2 – Limites de Convergência	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tab. II.1 – Impacto de impostos no valor final do sulfato de amônio	8
Tab. II.2 – Projeção da exportação nacional por produto	9
Tab. II.3 – Projeção da demanda de produtos e fertilizantes do Brasil	10
Tab.II.4 –Capacidade Instalada Atual e Projeção da Capacidade Necessário por Fertilizante	11
Tab. III.1 – Destino final dos resíduos sólidos por unidades de destino dos resíduos no Brasil 1989/2008	13
Tab. III.2 – Correlação entre íon e material de origem	14
Tab. III.3 – Parâmetro do lixo de diferentes aterros	15
Tab. III.4 – Modificação de parâmetros do lixiviado ao longo dos anos	16
Tab. III.5 – Composição do lixiviado por aterro	18
Tab. V.1 – Parâmetros Físicos	30
Tab. V.2 – Modelo Matemático do Reator	31
Tab. V.3 – Modelo Matemático do Separador de Cristais	32
Tab. V.4 – Modelo Matemático do Divisor de Corrente	33
Tab. V.5 – Modelo Matemático do Misturador	34
Tab. VI.1 – Variáveis Conhecidas para o Dimensionamento	35
Tab. VI.2 – Metas de projeto	36
Tab. VI.3 – Sequência de Cálculo	38
Tab. VI.4 – Resultados do dimensionamento para diferentes valores de f_{65}	41

NOMENCLATURA

LATINAS

C_{p1}	Capacidade calorífica da amônia gasosa($\text{kcal} * \text{kmol}^{-1} * ^\circ\text{C}^{-1}$)
C_{p2}	Capacidade calorífica da água gasosa($\text{kcal} * \text{kmol}^{-1} * ^\circ\text{C}^{-1}$)
C_{p21}	Capacidade calorífica da água líquida($\text{kcal} * \text{kmol}^{-1} * ^\circ\text{C}^{-1}$)
C_{p3}	Capacidade calorífica do dióxido de carbono gasoso($\text{kcal} * \text{kmol}^{-1} * ^\circ\text{C}^{-1}$)
C_{p41}	Capacidade calorífica do ácido sulfúrico líquido($\text{kcal} * \text{kmol}^{-1} * ^\circ\text{C}^{-1}$)
C_{p5}	Capacidade calorífica do ar($\text{kcal} * \text{kmol}^{-1} * ^\circ\text{C}^{-1}$)
C_{p6}	Capacidade calorífica do sulfato de amônio sólido($\text{kcal} * \text{kmol}^{-1} * ^\circ\text{C}^{-1}$)
E	Variáveis especificadas
f_{11}	Vazão molar da amônia na corrente 1 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{21}	Vazão molar da água na corrente 1 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{23}	Vazão molar da água na corrente 3 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{24}	Vazão molar da água na corrente 4 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{25}	Vazão molar da água na corrente 5 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{27}	Vazão molar da água na corrente 7 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{28}	Vazão molar da água na corrente 8 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{29}	Vazão molar da água na corrente 9 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{210}	Vazão molar da água na corrente 10 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{211}	Vazão molar da água na corrente 11 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{212}	Vazão molar da água na corrente 12 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{31}	Vazão molar do dióxido de carbono na corrente 1 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{310}	Vazão molar do dióxido de carbono na corrente 10 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{43}	Vazão molar do ácido sulfúrico na corrente 3 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{44}	Vazão molar do ácido sulfúrico na corrente 4 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{45}	Vazão molar do ácido sulfúrico na corrente 5 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{47}	Vazão molar do ácido sulfúrico na corrente 7 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{48}	Vazão molar do ácido sulfúrico na corrente 8 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{49}	Vazão molar do ácido sulfúrico na corrente 9 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{52}	Vazão molar do ar na corrente 2 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{510}	Vazão molar do ar na corrente 10 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)
f_{63}	Vazão molar do sulfato de amônio na corrente 3 ($\text{kmol} * \text{h}^{-1}$)

f_{64}	Vazão molar do sulfato de amônio na corrente 4 ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)
f_{65}	Vazão molar do sulfato de amônio na corrente 5 ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)
f_{66}	Vazão molar do sulfato de amônio na corrente 6 ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)
f_{67}	Vazão molar do sulfato de amônio na corrente 7 ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)
f_{69}	Vazão molar do sulfato de amônio na corrente 9 ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)
G	Graus de Liberdade
N	Número de equações
Taur	Tempo de residência do reator(h)
Taus	Tempo de residência do separador de cristais(h)
Tr	Temperatura do reator ($^{\circ}\text{C}$)
Ts	Temperatura do separador de cristais ($^{\circ}\text{C}$)
T_1	Temperatura da corrente 1 ($^{\circ}\text{C}$)
T_2	Temperatura da corrente 2 ($^{\circ}\text{C}$)
T_3	Temperatura da corrente 3 ($^{\circ}\text{C}$)
T_4	Temperatura da corrente 4 ($^{\circ}\text{C}$)
T_5	Temperatura da corrente 5 ($^{\circ}\text{C}$)
T_6	Temperatura da corrente 6 ($^{\circ}\text{C}$)
T_7	Temperatura da corrente 7 ($^{\circ}\text{C}$)
T_8	Temperatura da corrente 8 ($^{\circ}\text{C}$)
T_9	Temperatura da corrente 9 ($^{\circ}\text{C}$)
T_{10}	Temperatura da corrente 10 ($^{\circ}\text{C}$)
T_{10a}	Temperatura da corrente 10 (K)
T_{11}	Temperatura da corrente 11 ($^{\circ}\text{C}$)
T_{12}	Temperatura da corrente 12 ($^{\circ}\text{C}$)
V_r	Volume do reator (L)
V_s	Volume do separador de cristais (L)
V	Número de Variáveis

GREGAS

α	razão de divisão de fluxo
ε	Grau de avanço da reação($\text{mol} * \text{h}^{-1}$)
λ	Calor de reação de formação do sulfato de amônio($\text{kcal} * \text{mol}^{-1}$)
ρ_2	Razão entre densidade e massa molar da água($\text{kmol} * \text{L}^{-1}$)
ρ_4	Razão entre densidade e massa molar do ácido sulfúrico($\text{kmol} * \text{L}^{-1}$)
ρ_6	Razão entre densidade e massa molar do sulfato de amônio($\text{kmol} * \text{L}^{-1}$)

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1– Considerações Iniciais e Motivação

Projeta-se como um dos maiores desafios da sociedade moderna, se não o maior, o equacionamento da questão do resíduo sólido urbano. Visualiza-se claramente um acréscimo acentuado da geração de resíduos sólidos, sobretudo em países em desenvolvimento. O crescimento populacional aliado à intensa urbanização gera uma produção de elevadas quantidades de resíduos e a existência de cada vez menos áreas disponíveis para a alocação destes materiais.

Com este cenário, a tarefa de eliminar ou, ao menos, reduzir de forma drástica os adversos impactos ambientais, sanitários, sociais e econômicos provocados pelas práticas inadequadas de destinação final do lixo se faz urgente e fundamental para o bem estar das próximas gerações.

Dentre os problemas existentes, destaca-se o fato da decomposição dos resíduos sólidos gerar um líquido lixiviado denominado chorume, cuja composição é variada e complexa. Nele existe uma série de poluentes que podem contaminar rios, córregos e etc. devido ao mau condicionamento dos resíduos, uma realidade no Brasil. Assim o tratamento deste líquido passa a ser importante, sobretudo pela diminuição da oferta de recursos hídricos no planeta.

Cabe ressaltar que mesmo com o condicionamento adequado dos resíduos sólidos, a geração de chorume ocorre e não finda após o encerramento das atividades do aterro. Em geral, quanto mais velho o aterro, menos biodegradável é o efluente, necessitando de processos de tratamento mais complexos e, por conseguinte mais custosos.

Um dos componentes do lixiviado é a amônia, seu dispêndio na natureza é danoso, vide que, ao se dissolver na água, pode ser tóxica aos peixes mesmo em baixas concentrações. Segundo SEIFFERT (2000), a agência americana de proteção ambiental estabelece um limite de 0,02 mg/L de N na forma de (NH₃) em águas, para proteção da vida aquática. No Brasil, a legislação ambiental estabelece limites que variam de acordo com a classe do corpo receptor e com o pH do efluente, no caso de águas de classe 1 (águas doces), o limite

é de 3,7 mg/L de nitrogênio amoniacal total se o pH do efluente seja menor que 7,5 e 0,5mg/L para pH maior que 8,5..

Estes fatores motivaram este trabalho a fim de se gerar uma destinação mais adequada a esta amônia produzida.

1.2- Objetivos do Projeto

O projeto tem como objetivo a concepção e dimensionamento de uma unidade de recuperação de amônia arrastado com ar de lixiviado de aterro sanitário por cristalização de sulfato de amônio.

Prever os rendimentos das etapas de solubilização do nitrogênio amoniacal em solução de ácido sulfúrico e da cristalização do sulfato de amônio através da aplicação da engenharia de processos.

Para isso, será desenvolvido um programa em Excel-VBA usando dados termodinâmicos da estequiometria físico-química das reações, principalmente relacionadas com as características de solubilidade.

CAPÍTULO II – SULFATO DE AMÔNIO

II.1 - Aplicabilidade

O sulfato de amônio, cuja fórmula química é $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, é um sólido branco de estrutura rômica, inodoro, com boa solubilidade em água e insolúvel em álcool. Pode ser encontrado na natureza como um mineral raro, o mascagnite.

O sulfato de amônio possui uma grande variedade de utilidades, podendo ser encontrado em diversos segmentos da indústria.

A seguir estão alguns dos segmentos:

- **Madeira**

Utilizado como agente de cura de resinas para chapas de madeira.

- **Têxtil**

Utilizado na composição da solução de tingimento de poliéster, fibras e lã, para melhoria da fixação do corante.

- **Bioquímica/Farmacêutica**

Utilizado como floculante na purificação de proteínas, por este fato é citado como aditivo para produção de vacinas.

É utilizado ainda em processos fermentativos de produção de antibióticos e enzimas.

- **Curtumes**

Utilizado nas etapas de descalcinação, purga e tingimento.

- **Alimentício**

O sulfato de amônio também é um aditivo para melhoria do aspecto de alimentos.

- **Fertilizantes**

Usado como fonte de nitrogênio e enxofre. Tem seu uso ampliado em solos alcalinos, devido ao fato de diminuir o pH do mesmo ao ser aplicado, além de contribuir na fertilização.

É também usado como adjuvante de pulverização agrícola de inseticidas solúveis em água, herbicidas e fungicidas.

- **Outros Usos**

Utilizado em espectroscopia de RMN como padrão externo e na produção de: outros compostos nitrogenados, retardantes de chama, de pó para extintores, de persulfatos, alimentos para gado e na produção de fermentos.

Dentre todos os setores citados, sem dúvida o de fertilizantes é o mais importante, e por isso, boa parte da produção mundial de sulfato de amônio tem como destino esta indústria.

Devido a este fato, a seguir será realizado um estudo da demanda de sulfato de amônio sob a ótica do mercado de fertilizantes.

II.2 – Panorama do Mercado

II.2.1 Os fertilizantes

Os fertilizantes são utilizados na agropecuária como uma forma de aumentar a produtividade do solo, e o fazem através da reposição de substâncias retiradas da terra devido ao seu cultivo. Os fertilizantes têm diferentes origens, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos, líquidos ou granulados.

Sabe-se que existe uma gama de nutrientes indispensáveis para o crescimento sadio das plantas e, portanto, necessitam estarem presentes no solo onde se desenvolve a cultura.

Estes elementos são divididos em dois grandes grupos, devido à diferença de quantidade requerida pelas plantas(BNDES,1995):

- **Macronutrientes:** Carbono, hidrogênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre; e

- Micronutrientes: boro, cloro, ferro, manganês, molibidênio, zinco, sódio silício e cobalto.

Do ponto de vista industrial, o nitrogênio(N), o fósforo(P) e o potássio(K) são os mais importantes, devido a isto, os fertilizantes produzidos recebem a classificação de acordo com o nutriente essencial contido, podendo ser: fertilizante nitrogenado, fosfatado ou potássico.

Dentre os macronutrientes, o de maior demanda mundial é o nitrogênio, tornando os fertilizantes nitrogenados os de produção em maior escala. Estes fertilizantes têm como matéria-prima a amônia, originária basicamente do gás natural(BNDES,1995).

No Brasil os fertilizantes nitrogenados mais utilizados são a uréia e o sulfato de amônio. Este último, por ser o foco do trabalho, fará com que este tipo de fertilizante seja enfatizado.

II.2.2 Produção, consumo e importação

Os maiores produtores de nitrogenados atualmente são China e Índia que juntos respondem a quase 40% da oferta mundial(Informe Setorial do BNDES, 2010).

Segundo histórico disponível no estudo “Principais Empresas e Grupos Brasileiros do Setor de Fertilizantes” produzido pelo BNDES em 2009, no Brasil, por meio do I Plano Nacional de Fertilizantes, as primeiras fábricas de fertilizantes surgiram na década de 1940, se dedicando inicialmente à mistura NPK com base em fertilizantes simples importados. As importações das matérias-primas eram necessárias porque, até o início da década de 1960, só havia exploração de uma mina de fosfato no estado de São Paulo, algumas poucas unidades de amônia, ácido nítrico, nitrato de amônio e nitrocálcio ligados à indústria petrolífera nacional e alguns produtores pioneiros de superfosfato simples. Neste período, o governo utilizava-se de uma política cambial para possibilitar a importação em condições favoráveis.

A partir da década de 1970, com o II Plano Nacional de Fertilizantes, o Estado tentou minimizar a dependência externa com investimentos para produção de matérias primas nitrogenadas e fosfatadas. Estas medidas foram adotadas por consequência ao

grande aumento do preço do petróleo que por conseqüência aumentou o valor dos insumos básicos importados.

Com a abertura da economia dos anos 1990, ocorreu a privatização da indústria brasileira de fertilizantes. A partir de então este segmento teve um crescimento vigoroso, que pode ser observado pela evolução do faturamento líquido do setor, mostrado na figura II.1.

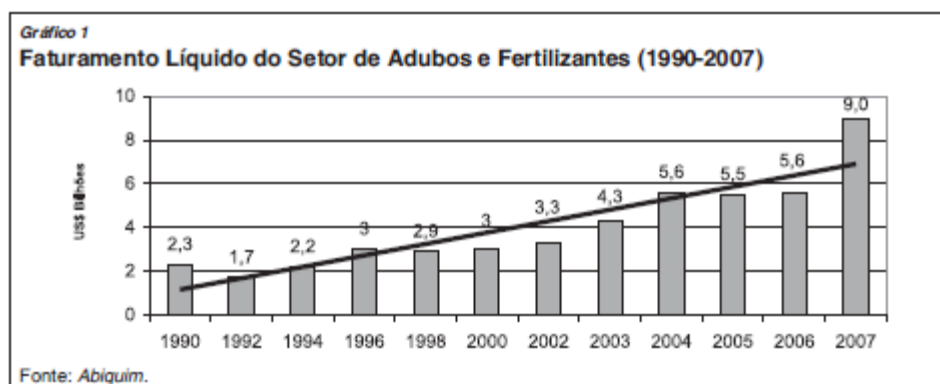


Fig II.1. Faturamento Líquido do Setor de Adubos e Fertilizantes(1990-2007).
Fonte: Abiquim

O Brasil, apesar de ter fábricas que produzem fertilizantes em seu território, não é auto-suficiente neste campo, pelo contrário, sua produção ainda é bem aquém da sua demanda.

Segundo dados de 2007 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a produção de nitrogenados foi de 757 mil toneladas e a importação foi de 2.318 mil toneladas, isto equivale a dizer que 75,4% vieram do exterior.

Este cenário não é diferente quando se olha para os outros tipos de fertilizantes. No caso dos fosfatados, a importação foi de 51,07% com 2.199 mil toneladas. A pior situação é quanto aos potássicos, onde a importação correspondeu a incríveis 93,41% de seu consumo interno.

Somando-se todos os fertilizantes NPK, denominação usual para nitrogenados, fosfatados e potássicos, a importação em 2007 foi de 73,2% com as 8.613 mil toneladas adquiridas do exterior.

Visualizando apenas o sulfato de amônio, a porcentagem de importação ficou próximo a 90%, o que indica uma necessidade imediata de aumento da produção nacional

para diminuição do cenário altamente deficitário da balança comercial brasileira neste segmento.

A figura II.2 permite visualizar a divisão por origem/grupo exportador da importação de sulfato de amônio pelo Brasil no ano de 2006.

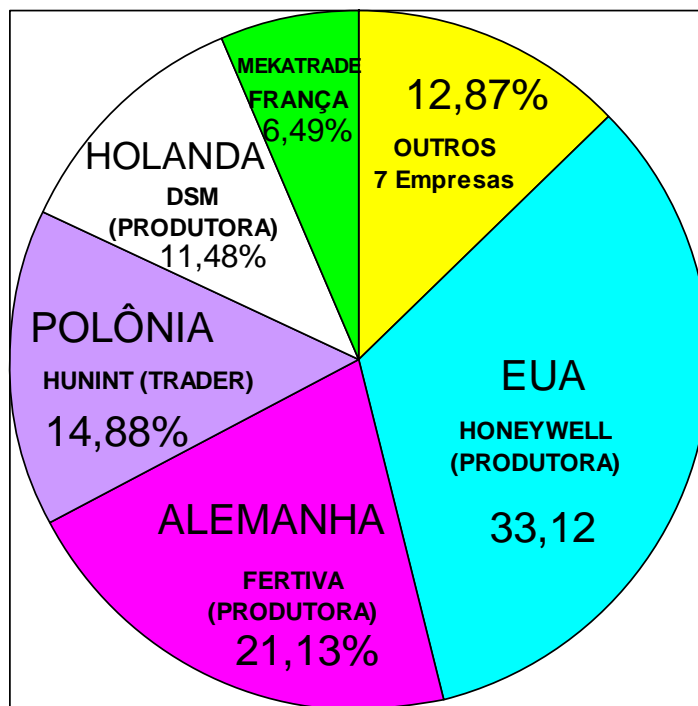


Fig.II.2 – Divisão por origem/grupo exportador da importação de sulfato de amônio pelo Brasil em 2006. Fonte: SIACESP- Organização AMA BRASIL

Segundo cálculos da Associação Nacional para Difusão de Adubos (Anda), em 2008 o déficit foi da ordem de US\$ 8,84 bilhões FOB.

Uma das consequências graves deste alto volume de importações é o aumento dos preços das culturas produzidas no país, isto é amplificado pela alta carga de impostos praticada. A Tabela II.1 demonstra como o preço de um produto é inflacionado pela carga tributária.

Tab II.1. Impacto dos impostos no valor final do sulfato de amônio.

Fonte: AMA BRASIL – U\$ 1,00 = R\$ 2,02

ESPECIFICAÇÃO	SULFATO DE AMÔNIO/R\$	%
FOB À VISTA (U\$ 155,00)	313,1	67,07%
FRETE MARÍTIMO (U\$ 35,00)	70,7	15,15%
AFRMM	17,67	3,79%
DEMURRAGE/OUTROS	12	2,57%
PORTO	44	9,43%
QUEBRA	9,33	2,00%
TOTAL	466,8	100,00%

Onde:

AFRMM- Adicional ao Frete para a Renovação da Marinha Mercante

Demurrage- Sobreestadia

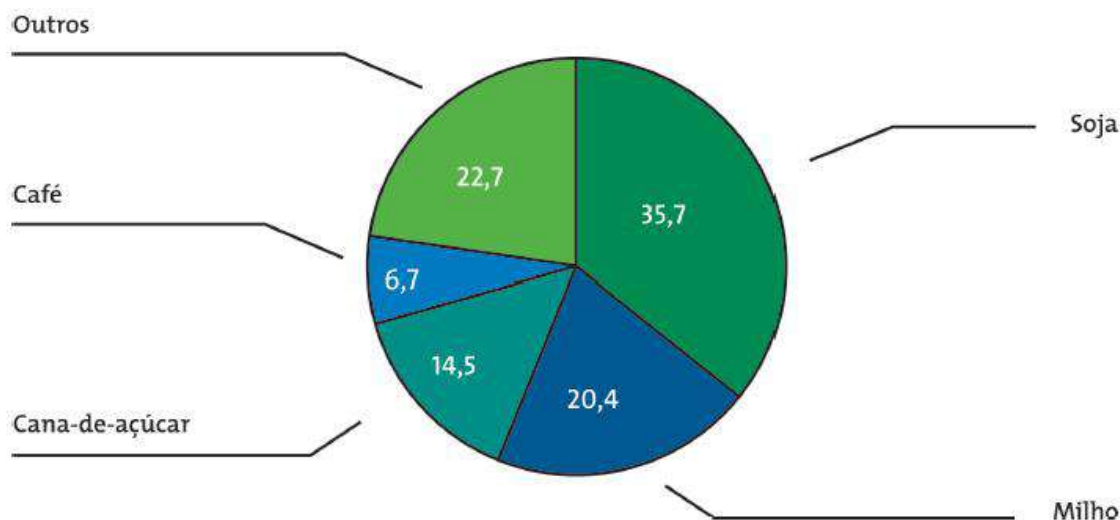
O valor comercial do sulfato de amônio em novembro de 2009, segunda a Bunge Alimentos era de R\$ 875,00 por tonelada, enquanto que a amônia era vendida a R\$400,00 a tonelada.

Levando em conta que a população mundial aumenta a cada dia, estimativas do Valor Análise Setorial (2008) indicam um aumento anual de 75 milhões de consumidores de alimento, e que a necessidade de produção de fertilizantes é diretamente proporcional a produção de alimentos, é de se esperar que a demanda mundial por fertilizantes tenha um acréscimo nos próximos anos. Segundo a International Fertilizer Industry Association (IFA), o consumo mundial de fertilizantes foi de 170 milhões de toneladas em 2008.

Se comparado o consumo mundial de nitrogênio entre 2008 e 2007, o aumento foi de 4,9% (dados da IFA). No Brasil, o aumento do consumo de fertilizantes intermediários chegou a 80% entre 2001 e 2007, segundo a Anda. Atualmente o Brasil é o quarto consumidor mundial de fertilizantes, atrás apenas de China, Estados Unidos e Índia(BNDES,2010).

A crescente demanda mundial por alimentos faz com que exista a necessidade de haver países com capacidade de atender a isto. Devido à grande capacidade de expansão em terras ainda não cultivadas, o Brasil torna-se um forte candidato a suprir esta demanda.

O Brasil possui quatro culturas que dominam, com 77,3%, a demanda por fertilizantes no país, são elas: soja, milho, cana de açúcar e café. Isto pode ser observado na figura II.3 que mostra a porcentagem demandada de fertilizantes no ano de 2007.



Fonte: Anda, elaboração BNDES.

Fig II.3 Divisão da demanda nacional de fertilizantes por cultura em 2007.

Fonte: Anda, elaboração BNDES

A demanda por fertilizantes no país pode ser prevista para os próximos anos, analisando as projeções de exportação das quatro principais culturas. Na tabela II.2, há uma projeção de produção de diversas culturas no Brasil.

Tab II.2. Projeção da exportação nacional por produto.

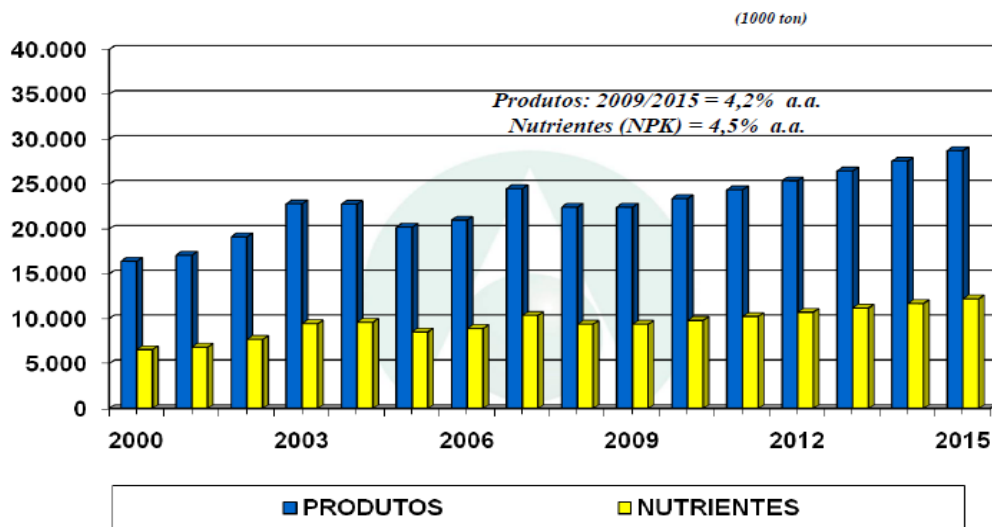
Fonte: AGE/MAPA, 2008

Produto	Unidade	2007/08	2018/19	Variação (%)
Milho	mil toneladas	11.553,7	22.907,5	98,3
Soja	mil toneladas	25.750,0	36.461,4	41,6
Suco de Laranja	mil toneladas	2.136,3	2.796,8	30,9
Carne de Frango	mil ton eqiv.carcaça	3.615,5	6.602,0	82,6
Carne Bovina	mil ton eqiv.carcaça	2.400,0	4.626,6	92,8
Carne Suína	mil ton eqiv.carcaça	625,0	1.113,5	78,2
Açúcar	mil toneladas	21.000,0	32.637,1	55,4
Etanol	bilhões litros	3,5	8,9	153,8
Algodão	mil toneladas	520,0	686,7	32,1
Farelo de Soja	mil toneladas	13.200,0	15.030,6	13,9
Óleo de Soja	mil toneladas	2.120,0	2.972,0	40,2
Leite	milhões de litros	1.051,5	2.087,3	98,5

Fonte: AGE/ MAPA , 2008

O volume de exportações de milho, soja, açúcar e etanol (nacionalmente produzido a partir de cana de açúcar) crescerão bastante, chegando a 153,8% no caso do etanol.

No gráfico da Figura II.4 é possível visualizar uma projeção tanto dos produtos quanto dos fertilizantes necessários no país até 2015.



Fonte: ANDA + MAPA

Fig. II.4 Projeção de demanda de produtos e fertilizantes do Brasil.
Fonte: ANDA + MAPA.

Se comparada a demanda nacional por fertilizantes e a oferta, percebe-se que o crescimento da oferta tem sido numa taxa muito superior ao da demanda, por consequência, o volume de importações cresce cada vez mais.

A seguir tem-se uma tabela II.3 com a projeção de demanda de alguns fertilizantes nitrogenados elaborado por Ali A. Saab(Ano), do Ministério da Agricultura.

Tab II.3. Projeção de demanda brasileira por tipo de fertilizante.

Fonte: Apresentação de Ali A. Saab, do Ministério da Agricultura(2010).

PREVISÃO DA DEMANDA NACIONAL ATÉ 2019 (MIL TON.)

Produtos	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Uréia	2806	2814	2822	2830	2838	2847	2856	2865	2874	2883	2892
Uréia p/ milho	0	32	64	96	128	160	192	224	256	288	320
Uréia p/ cana	0	80	160	240	320	400	480	560	640	720	800
Uréia p/ ARLA 22	0	0	0	40	95	190	285	380	475	570	665
Ureia Total	2806	2926	3046	3206	3381	3597	3813	4029	4245	4461	4677
Sulfato de Amônia	1802	1807	1812	1817	1822	1827	1832	1837	1843	1849	1855
Nitrato de Amônia	1279	1283	1287	1291	1295	1299	1303	1307	1311	1315	1319

Neste mesmo estudo, são apresentados dados que mostram que a importação de sulfato de amônio cresceu 15,1% enquanto que a produção nacional aumentou apenas 3,2% entre os anos de 2008 e 2009.

Como os fertilizantes nitrogenados possuem seu valor atrelado ao petróleo, a expectativa é que o preço destes fertilizantes se eleve muito mais, o que já ocorre, como pode ser visto no gráfico da Figura II.5 que mostra a evolução dos preços do sulfato de amônio nos últimos anos.

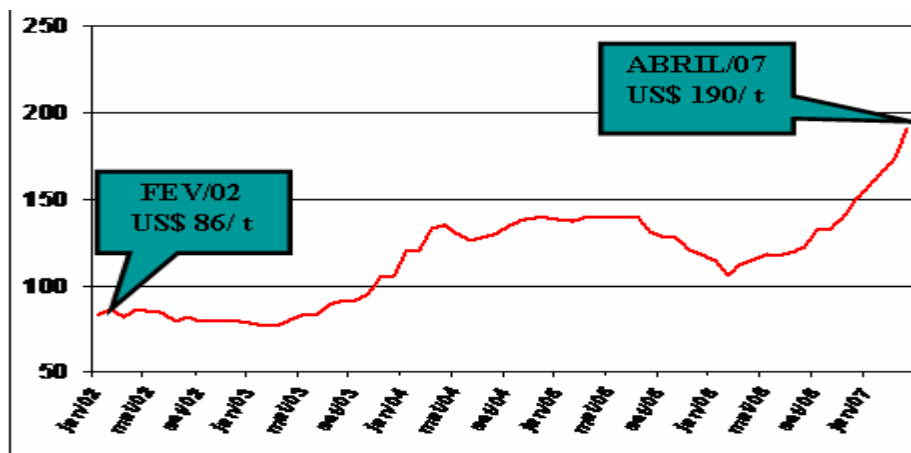


Fig. II.5 Projeção de demanda de produtos e fertilizantes do Brasil.

Fonte: ANDA + MAPA.

Esta alta nos valores reforça a projeção de que o déficit tende a crescer.

Comparando a capacidade instalada atual e capacidade de produção necessária em 2019, tem-se a visão do desafio. A Tabela II.4 apresentada no mesmo estudo demonstra esta tendência.

Tab. II.4 Capacidade instalada atual e projeção de capacidade necessária por fertilizante.

Fonte: SIACESP/EMPRESAS DO SETOR

Capacidade Atual		Capacidade Necessária(2019)	
PRODUTO	CAPACIDADE ANUAL(Ton/ano)	PRODUTO	CAPACIDADE ANUAL(Ton/ano)
NITRATO DE AMÔNIO	406.000	NITRATO DE AMÔNIO	1.400.000
URÉIA	1.100.000	URÉIA	5.500.000
SULFATO DE AMÔNIO	270.000	SULFATO DE AMÔNIO	2.000.000

Em resumo ao que foi detalhado neste tópico, tem-se o seguinte panorama:

- O contexto internacional aponta para uma expansão da indústria de fertilizantes, mesmo em caso de crises.
- O Brasil se coloca como potencial líder mundial na produção de alimentos, aumentando fortemente sua demanda por fertilizantes.
- O setor de fertilizantes é um ponto frágil da agricultura nacional, necessitando ampliar muito a sua produção nos próximos anos a fim de diminuir a dependência de importados atual.

CAPÍTULO III – ANÁLISE DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

A geração de resíduos sólidos se expande, alavancada pela industrialização e aumento do consumo da população no mundo inteiro. As regiões metropolitanas são as mais afetadas pelo excesso de resíduos acumulados.

De acordo como o IBGE, na Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, ocorreu uma redução na quantidade de resíduos depositados em vazadouros a céu aberto, conhecidos como lixões, que é a pior maneira possível de manuseio do lixo, sem qualquer tratamento ou acompanhamento. Estes dados são mostrados na tabela III.1.

Tab. III.1 Destino final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos no Brasil 1989/2008. Fonte: IBGE

Ano	Destino final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos (%)		
	Vazadouro a céu aberto	Aterro controlado	Aterro sanitário
1989	88,2	9,6	1,1
2000	72,3	22,3	17,3
2008	50,8	22,5	27,7

Entretanto, os dados ainda demonstram uma situação alarmante, pois cerca de metade do resíduo sólido gerado no Brasil ainda não é tratada. Os dados mostram ainda um aumento da porcentagem de aterros sanitários, a forma de destino mais adequada, porém ainda em um nível longe do ideal.

A melhora destes índices demonstra que a preocupação ambiental e sanitária vem aumentando nas últimas décadas, sendo um processo que tende a continuar. A lei 12305, de agosto de 2010, proíbe a lançamento “in natura” de resíduos sólidos a céu aberto.

A lei diz ainda que o uso de aterros sanitários para qualquer resíduo sólido é restrito aos próximos quatro anos, após este período, somente rejeitos poderão ser armazenados desta forma. Entendo-se por rejeitos, resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

Os aterros sanitários, seguindo esta tendência, serão no futuro não tão distante o principal destino dos resíduos sólidos no Brasil, porém a composição dos lixiviados gerados serão diferentes das atuais devido as restrições impostas pela lei.

Estes aterros possuem uma impermeabilização do solo com drenos para coleta de gás e do lixiviado produzido. Os gases são utilizados para geração de energia e o lixiviado deve passar por um tratamento, por apresentar riscos de toxicidade aos corpos hídricos.

Nos aterros, mesmo após o fim da operação, o lixiviado continuará sendo gerado por muitos anos, o que deve ser continuamente tratado.

Para que este tratamento seja eficaz, é necessário o gerenciamento da qualidade e de quantidade do lixiviado produzido.

III.1 – Características do Lixiviado

Segundo SILVA (2002), os percolados de aterros são líquidos escuros, turvos, de odor desagradável e que apresentam em sua composição altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, em formas dissolvidas e coloidais, liberadas no processo de decomposição do lixo, com seu volume influenciado pela água da chuva.

Sendo assim, a composição química do chorume está diretamente relacionada ao tipo de resíduo depositado, e o teor dos íons presentes é inversamente proporcional ao volume de chuvas da região.

A tabela III.2 cita algumas correlações entre o íon encontrado e o resíduo sólido de onde ele pode provir, demonstrando o quanto a composição é variável em função do material depositado.

Tab III.2 Correlação entre íon e material de origem.
Fonte: Adaptado de Segato,2000

Íons	Origem
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos
PO ₄ ⁻³ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ⁻²	Material orgânico
Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Sn ²⁺	Material eletrônico, latas, tampas de garras
Hg ²⁺ , Mn ²⁺	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes
Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio, automóveis)
Al ³⁺	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral
Cl ⁻ , Br ⁻ , Ag ⁺	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios-X
As ⁺³ , Sb ³⁺ , Cr ³⁺	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos

A tabela III.3 apresenta dados que mostram a variabilidade das características do lixiviado, de acordo com o local aonde o resíduo é depositado, alterando assim a composição do lixo.

Tab III.3 Parâmetros do lixo de diferentes aterros.

Fonte: Adaptado de Castilhos Jr., 2006

Parâmetro (mg/L), exceto pH	Santo André (SP)		Bandeirantes (SP)		Itapecerica da Serra (SP)		São Giácomo (RS)		Londrina 2005 (PR)
	min	max	min	max	min	max	min	max	-
pH	6,90	8,65	7,14	8,50	7,05	7,14	5,71	8,40	8,3
DQO	2.600	8.050	5.500	7.150	2.560	3.700	558	49.680	4.500
DBO	1.720	5.790	3.410	8.430	2.520	2.720	99	26.799	330
N _{TOTAL}	600	4.950	80	650	160	160	144	1.494	1300
N _{AMON.}	25	1.000	62	220	*	*	0,6	1.258	1100
Nitrito	0,005	0,10	---	< 0,05	---	0,015	*	*	*
Nitrato	< 0,20	0,60	0,40	0,60	0,06	0,08	*	*	*
SST	1.230	3.350	3.560	5.100	1.320	2.760	*	*	82

Além do volume de chuvas e das características do resíduo sólido, outro fator que atua na composição do lixiviado é a idade do aterro. Existe uma dinâmica bioquímica que atua na degradação do resíduo, de modo que ocorrem as fases: aeróbia, anaeróbia ácida, metanogênica instável e metanogênica estável.

Estas fases alteram a composição de forma bastante acentuada, de forma que o estado de degradação fica sendo o parâmetro mais importante para descrever o lixiviado, podendo ser descrito como: novo, intermediário ou estabilizado. Na tabela abaixo é possível identificar alguns parâmetros que se modificam em função da idade do Aterro de Gramacho, no estado do Rio de Janeiro, com dados fornecidos por SILVA(2002):

Tab III.4 Modificação de parâmetros do lixiviado ao longo dos anos.

Fonte: Silva, 2002.

Parâmetros	Amostras					
	COPPE-UFRJ 1991	CAMMAROTA 1994	GEOPROJETOS 1995	HIDROQUIMICA 1997	TECMA 1998	BILA 2000
pH	8,3	8,3	7,9	8,2	8,0	8,2
DQO (mg/L)	9590	6924	8805	3792	2694	3096
DBO ₅ (mg/L)	360	468	3232	857	494	150
DQO/DBO ₅ (mg/L)	26,64	14,79	2,72	4,42	5,45	20
Cloretos (mg/L)	15540	8169	-	-	3534	3700
Sulfatos (mg/L)	2200	1871	-	-	500	-

De acordo com KJELDSEN ET AL.(2002), pode-se dividir os poluentes presentes em lixiviados em quatro grupos:

- **Matéria Orgânica Dissolvida:** quantificada em termos de DQO (demanda química de oxigênio) ou COT (carbono orgânico total), ácidos voláteis (acumulado durante a fase ácida de estabilização dos resíduos) e compostos húmicos e fúlvicos.
- **Macrocomponentes Inorgânicos:** Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}), Sódio (Na^+), Potássio (K^+), N-amoniacal ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), Ferro (Fe^{2+}), Manganês (Mn^{2+}), Cloreto (Cl^-), Sulfato (SO_4^{2-}), Bicarbonato (HCO_3^-).
- **Metais Pesados:** Cádmiio (Cd^{2+}), Cromo (Cr^{3+}), Cobre (Cu^{2+}), Chumbo (Pb^{2+}), Níquel (Ni^{2+}) e Zinco (Zn^{2+}).
- **Compostos Orgânicos Xenobióticos (XOCs):** originados em indústrias químicas, geralmente estão presentes em concentrações relativamente baixas (concentrações menores que 1mg/L de cada componente). Entre eles são comumente encontrados: os hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas.

A grande dificuldade se projetar um tratamento adequado para o lixiviado se encontra na grande variabilidade de composição dependendo das variáveis descritas neste tópico.

Porém, existem algumas características que estão presentes em todos os lixiviados, nos quais se pode citar a concentração de matéria orgânica e o teor de nitrogênio total que geralmente são elevados.

Este estudo visa estudar a recuperação de nitrogênio amoniacal na corrente gasosa da extração de amônia do lixiviado por arraste com ar aquecido e se aplica principalmente aos aterros antigos, onde a concentração de nitrogênio amoniacal se apresenta mais elevada.

III.2 – Análise Quantitativa da Geração de Nitrogênio Amoniacal

A quantidade de resíduos sólidos produzidos no Brasil é muito grande. O gráfico da Figura III.1, cujos dados tem como fonte a Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais(ABRELPE), mostra como o crescimento entre 2007 e 2008 da quantidade de resíduos no Brasil em toneladas/dia:

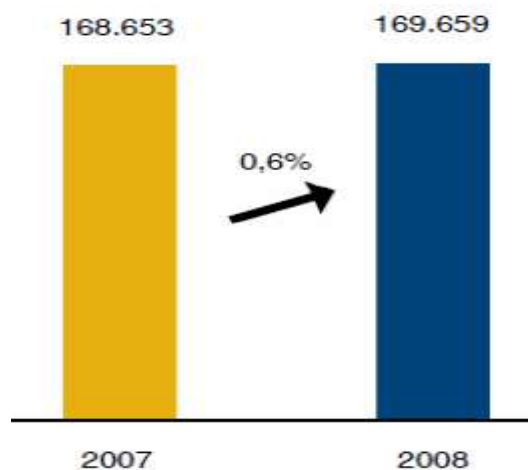


Figura III.1 Aumento da quantidade de resíduos produzidos no Brasil 2007-2008
Fonte: Panorama ABRELPE 2008

Segundo dados de 2007, da Prefeitura do Município do Rio de Janeiro, RJ, a produção per capita média de resíduo urbano é de 256,7 Kg/ano por pessoa.

A determinação do volume de percolato gerado em um aterro não é uma tarefa simples. Alguns estudiosos tentam modelar utilizando métodos matemáticos, porém a imprecisão é grande, em decorrência do grande número de variáveis envolvidas. Devido a isto, serão utilizados dados reais para um cálculo desejado.

O Aterro Sanitário Metropolitano de Jardim Gramacho, que recebe os resíduos da região metropolitana do estado do Rio de Janeiro recebe, segundo dados de 2009 da Companhia de Lixo Urbano(Comlurb), uma média de 8800 toneladas/dia de resíduo urbano, gerando um volume de cerca de 2 mil m³ por dia de lixiviado.

O poluente de interesse do lixiviado ao trabalho é o Nitrogênio na forma amoniacal e a quantidade gerada pode variar dentro de uma larga faixa , porém sempre com valores relativamente elevados. A tabela III.5 demonstra a variabilidade existente dentre alguns aterros no Brasil.

Tab. III.5 Composição do lixiviado por Aterro.
Fonte: Silva(2002).

	Parâmetros				
	pH	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	N – NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cloretos (mg/L)
Médias na fase Metanogênica ¹	7,5-9,0	500-4500	20-550	30-3000	100-5000
Chorume de Gramacho-RJ ²	8,0	3275	494	934	3534
Chorume do Jockey Club-DF ³	7,4-7,7	*	*	955	*
Chorume do Jangurussu-CE ⁴	8,5	6027	409	526	4204
Chorume de Nitéroi-RJ ⁵	7,7-8,7	5200-1150	2800-4000	*	22-42
Chorume de São Giácomo-RS ⁶	5,57-8,4	588-49680	99-26799	0,6-1258	*
Chorume de Porto Alegre-RS	7,6	298	61	47,3	*
Chorume de Biguaçu-SC ⁸	7,43-7,57	2370-8480	*	*	*

* - Não foi avaliado

O valor de nitrogênio amoniacal do aterro de Gramacho foi retirado de Ferreira(2000). Utilizando este valor(934 mg/L) e o valor de 2000 m³/dia de chorume produzido neste aterro, tem-se uma produção de 1,87 toneladas/dia de nitrogênio amoniacal.

Este valor bastante elevado demonstra a necessidade de se ter um tratamento adequado para este poluente a fim de se evitar danos ao meio ambiente, além de gerar uma possibilidade de uso desta capacidade produtiva para se gerar um produto rentável.

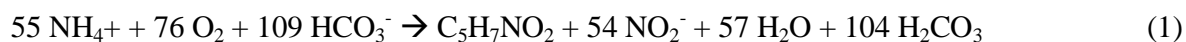
III.3 –Degradação e Extração da Amônia do Lixiviado

Existem algumas tecnologias disponíveis para a remoção de nitrogênio, entretanto, os principais são os físico-químicos e os biológicos.

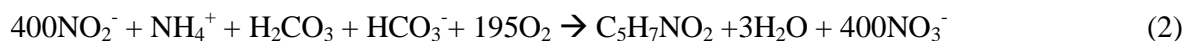
O processo de tratamento biológico para a remoção de nitrogênio é a reprodução do que ocorre no ambiente natural dentro do ciclo do nitrogênio, no qual as formas de nitrogênio são transformadas biologicamente por nitrificação e desnitrificação, apresentando diferentes estados de óxido-redução. O processo de tratamento convencional para a remoção biológica do nitrogênio é baseado na nitrificação completa, em ambiente aeróbio, e posterior desnitrificação, em ambiente anóxico(FREITAS,2009).

A nitrificação é o termo usado para descrever o processo biológico formado, basicamente, por duas etapas para oxidação do nitrogênio amoniacal até nitrato. A amônia é oxidada a nitrito por espécies de bactérias, principalmente do gênero Nitrosomonas, no processo chamado de nitritação. Na segunda fase o nitrito é oxidado a nitrato por bactérias do gênero Nitrobacter, no processo chamado de nitratação, conforme as reações (1) ,(2) e (3) (FREITAS,2009).

Nitritação:



Nitratação:

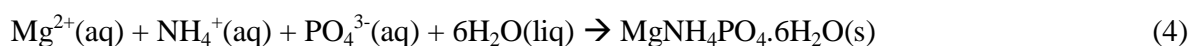


Desnitrificação:



Dentre os processos físico-químicos de extração, tem-se o de precipitação como estruvita e o arraste com ar (SILVA,2009).

A estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é uma substância branca e cristalina, fosfato de amônio e magnésio, que pode ser obtida pela seguinte reação (4) estequiométrica:



A grande vantagem dessa técnica é a utilização de seus produtos como fertilizantes. A desvantagem fica por conta da elevada concentração de sais, além do nitrogênio amoniacal, no efluente que poderiam prejudicar um possível tratamento biológico posterior. Entretanto, em geral, os aterros possuem baixa concentração de fosfatos e magnésio em comparação com a concentração de nitrogênio amoniacal, necessitando adição destes íons para a precipitação da estruvita.

O Arraste com ar, também conhecido como “air stripping”, consiste em um processo de remoção de compostos voláteis da fase líquida para a fase gasosa pela injeção de ar na fase líquida.

O Nitrogênio amoniacal pode estar presente em soluções aquosas sob duas formas inorgânicas: como amônia dissociada, NH_4^+ , também se referindo a amônia na forma iônica, ou ionizada e, como amônia não dissociada, NH_3 , também conhecida como amônia gás, amônia volátil ou amônia livre. A equação da relação de equilíbrio entre a amônia gás e a amônia iônica é expressa, de forma simplificada, conforme a equação (5):



A amônia ionizada pode ser convertida a amônia livre através da adição de uma base, como pode ser observada na reação (5): a adição de OH^- provoca o deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos onde a amônia livre se encontra. Na prática, fontes de OH^- geralmente usados, são o hidróxido de sódio ou cal. Também é observado que à

medida que a temperatura da água se eleva a quantidade de gás de amônia livre também aumenta, em decorrência da diminuição da solubilidade do NH_3 na solução (EDEN, 2001).

A proporção de amônia na fase gasosa em relação ao nitrogênio amoniacal total, referido com “f”, pode ser expressa através da equação 6:

$$f = [\text{NH}_3] / ([\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]) \quad (6)$$

Onde:

$[\text{NH}_3]$ = concentração de amônia livre (kg/m^3)

$[\text{NH}_4^+]$ = concentração de amônia ionizada (kg/m^3)

A relação entre pH, temperatura e “f” é apresentada na Figura II.2.

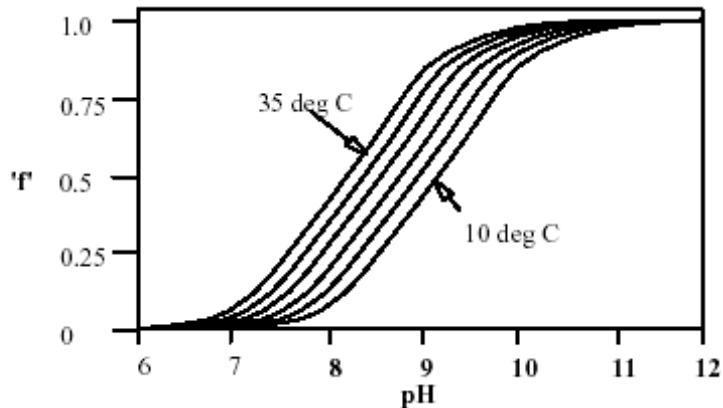


Figura III.2 Efeito da variação do pH e da temperatura sobre “f”.
Fonte: EDEN,2001

A equação 7 a seguir pode ser utilizada para o cálculo da concentração de amônia livre (BONMATI & FLOTATS, 2002):

$$[\text{NH}_3] = ([\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]) / (1 + [\text{H}^+]/K_a) \quad (7)$$

Onde:

$[\text{NH}_3]$ = concentração de amônia livre (kg/m^3)

$[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]$ = concentração total de amônia (livre e ionizada) (kg/m^3)

$[\text{H}^+]$ = concentração de hidrogênio ionizado (moles/L)

K_a = constante de ionização de amônia em fase ácida (moles/L)

A amônia livre (NH_3) dissolvida na água pode ser tóxica aos peixes, mesmo em baixas concentrações. A agência americana de proteção ambiental (EPA) estabelece um limite de 0,02 ppm de nitrogênio em forma de NH_3 em águas, para proteção da vida aquática (SILVA, 2002). No Brasil, concentrações < 5 mg de amônia/L são estabelecidas como padrões para lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos receptores (INEA, 2007).

Elevando-se o pH para a região de equilíbrio da amônia livre ($\text{NH}_3 - \text{g}$), a amônia pode ser removida por arraste com ar, processo esse denominado de stripping, ou por oxidação com cloro ou ainda por co-precipitação ou co-oxidação na prévia remoção de metais (ECKENFELDER, 1989).

A dissolução da amônia livre na água depende da pressão parcial do gás amoníaco na atmosfera. Se a pressão parcial diminuir, a tendência é a volatilização da amônia da água. Caso a injeção do gás de arraste seja contínua, a tendência é que, em algum momento, todo o composto seja volatilizado.

Existem técnicas utilizadas para aumentar a transferência de massa nestes equipamentos, como: borbulhamento com ar ou agitadores mecânicos. Os sistemas que possuem a fase gasosa contínua são denominados torres de arraste. Nestes sistemas é comum se utilizar um recheio a fim de se aumentar a superfície de contato.

A Figura III.3 mostra esquematicamente uma unidade de recuperação de amônia por arraste com ar:

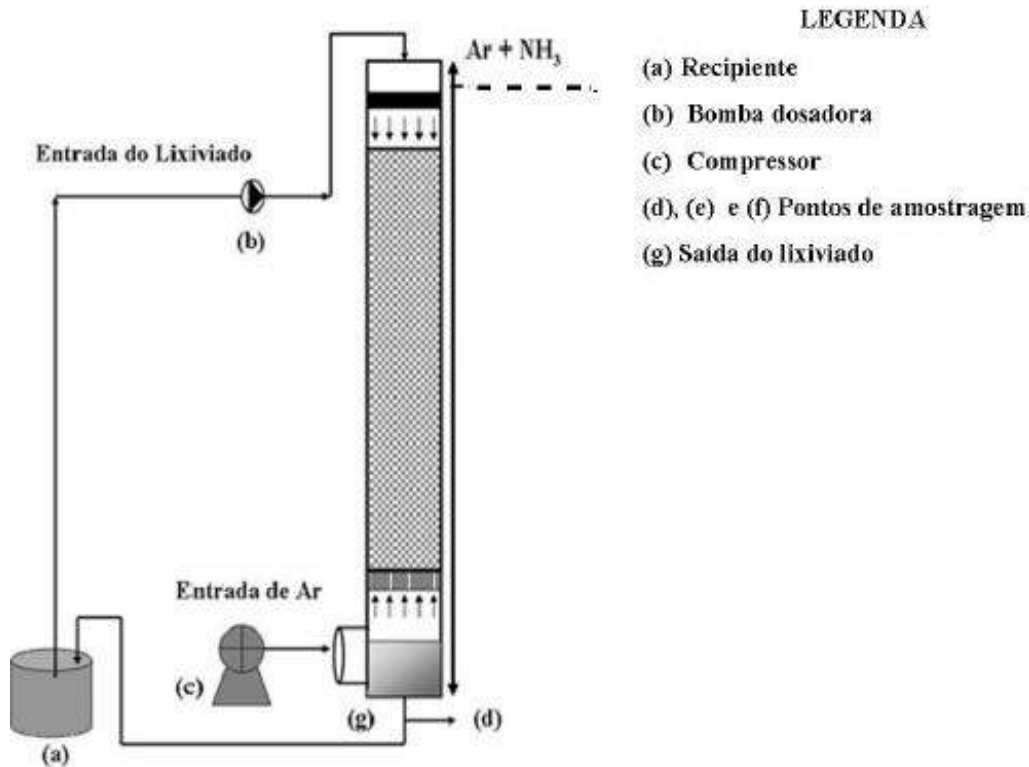


Fig III.3 Esquema do tratamento do lixiviado por arraste com ar com recolhimento de amônia. Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy, 2003 e Bonmatí e Flotats, 2003.

O processo é simples, porém apresenta tanto vantagens quanto desvantagens. Dentre as vantagens, destacam-se o fato de não ser sensível a substâncias tóxicas e de apresentar resultados de remoção de até 95%. Dentre as desvantagens está um alto custo de operação e manutenção, principalmente devido a necessidade de utilizar produtos químicos e calor para o aquecimento do ar de arraste. Entretanto, nos aterros projetados, pode-se aproveitar o calor gerado pela queima do biogás.

Existem casos onde o tratamento com arraste com ar é aconselhado. Por exemplo, no caso de um efluente que apresente nitrogênio amoniacal em concentrações de 500 a 1000 mg/L, juntamente com valores de DQO acima de 2000 mg/L e elevada alcalinidade, é considerado como de difícil tratamento por processo biológico, principalmente devido a alta toxicidade do nitrogênio. Por esta razão, aconselha-se a remoção prévia da amônia por arraste com ar.

Uma vez que o nitrogênio amoniacal é removida por arraste com ar, não é recomendável o seu lançamento na atmosfera. Uma solução para isto é realizar a sua

absorção em solução de ácido sulfúrico para recuperação desta amônia na forma de sulfato de amônio, um importante fertilizante.

CAPÍTULO IV – FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA O PROCESSO

A produção de sulfato de amônio ocorre por meio de reação química na fase líquida, sendo denominada absorção química. É caracterizada como uma reação irreversível e espontânea entre amônia e ácido sulfúrico, descrita abaixo:



Uma reação é dita irreversível quando ocorre em apenas uma direção, não havendo interação suficiente entre os produtos para haver a formação dos reagentes. A espontaneidade de uma reação química está diretamente relacionada à dita energia livre de Gibbs(G). A variação dessa energia(ΔG) é dada pela equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Sendo: ΔH – variação da entalpia

T – temperatura(K)

ΔS – variação de entropia

As reações que com valores de ΔG negativos são espontâneas. No caso da reação em estudo, utilizando as condições padrão, obtém-se um ΔG^0 de formação de sulfato de amônio igual a -903,1kJ/mol(LIDE,2003). Logo, a reação é espontânea, e será mesmo com mudanças na temperatura.

Sendo assim, torna-se um processo termodinamicamente viável para a recuperação da amônia proveniente do lixiviado, como uma etapa posterior ao arraste com ar de obtenção da amônia.

Para o processo de recuperação de amônia, foi proposto o fluxograma apresentado na Fig. IV.1, com os seguintes equipamentos:

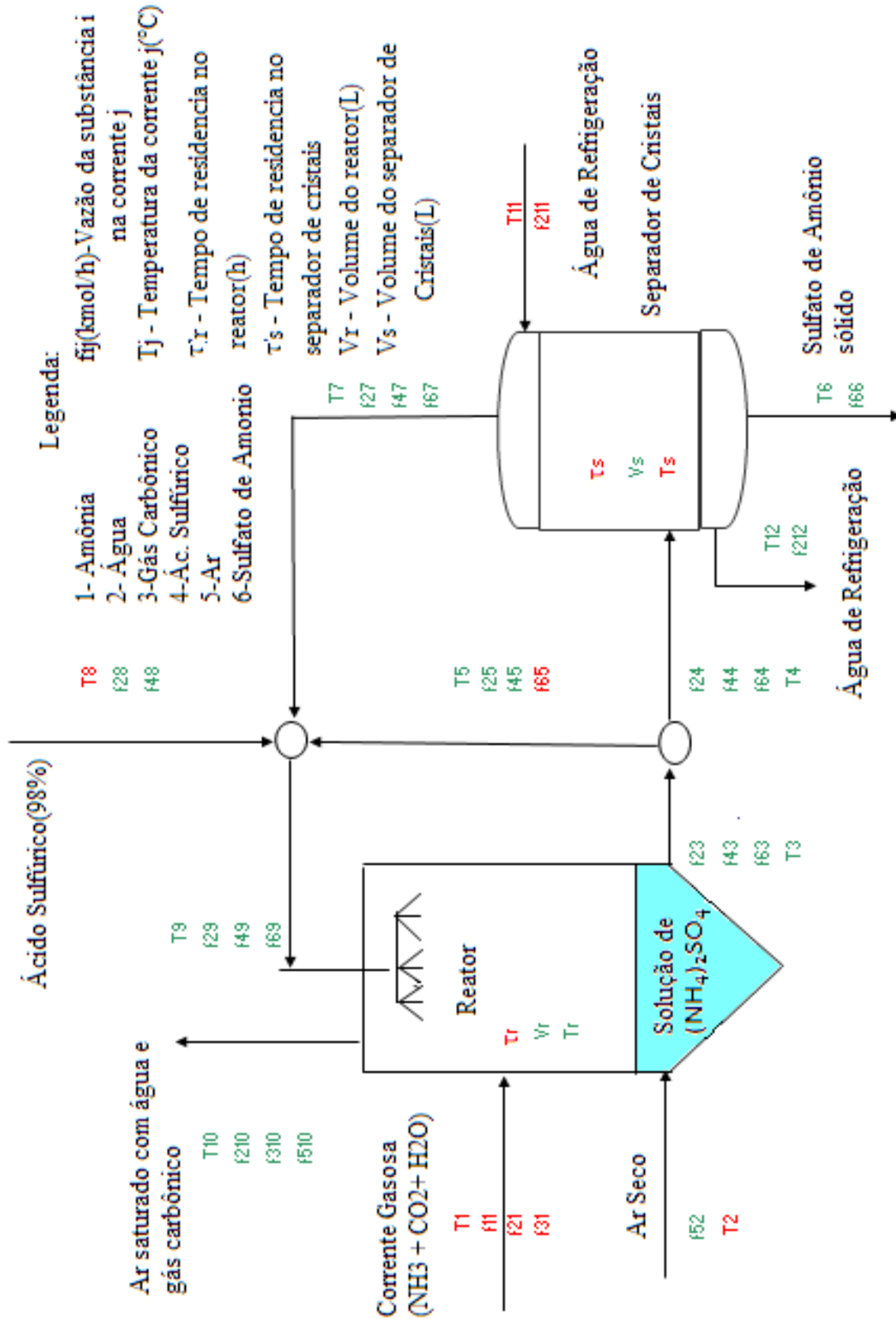


Fig. IV.1 Fluxograma do Processo.

(a) Reator:

O reator é o coração da unidade. Nele ocorre a reação entre a amônia e o ácido sulfúrico, possibilitando a formação do sulfato de amônio.

Muitos autores visualizam o reator como o conjunto existente entre o local onde ocorre a reação e o local onde se dá a separação dos cristais, devido ao fato das duas seções estarem acopladas entre si. A figura IV.2, é uma representação de um reator-cristalizador de sulfato de amônio.

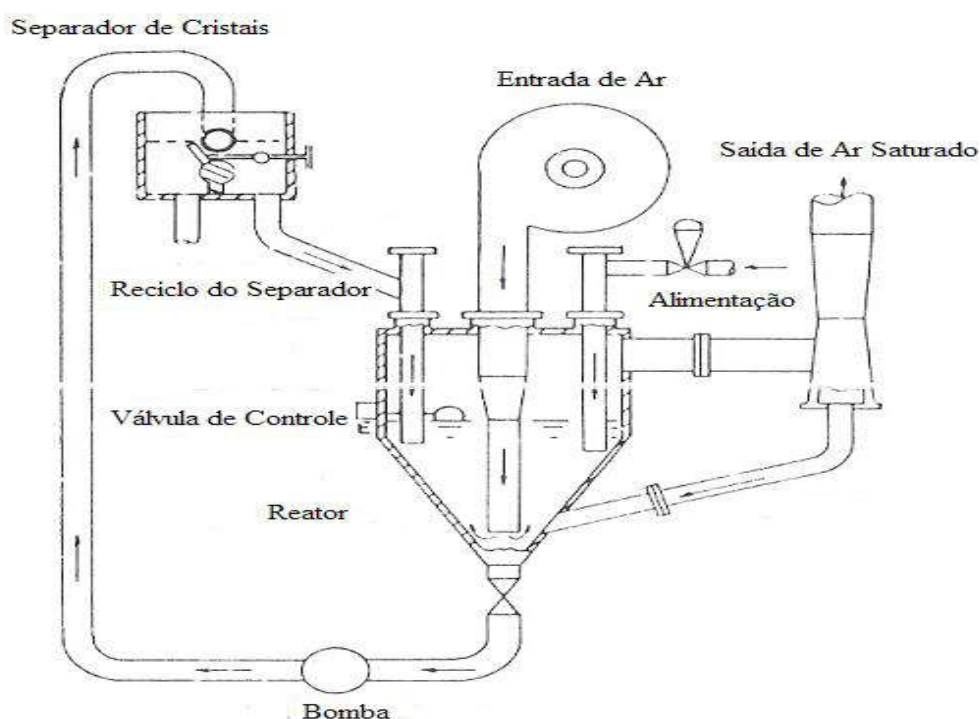


Fig. IV.2 Representação gráfica de um reator.

Fonte: Adaptado de Chemistry and Technology of Fertilizers(1960)

A fim de se facilitar o entendimento dos cálculos efetuados, foram modelados separadamente o reator e o separador de cristais.

O projeto mecânico do separador de cristais tem uma influência significativa sobre a taxa de nucleação, devido ao contato de nucleação (o que é causado pelo contato dos cristais com os outros e com o rotor da bomba, ou uma hélice, quando suspensas em uma solução supersaturada). Há ainda diferenças nas taxas de nucleação, quando o mesmo

equipamento é utilizado com diferentes materiais. Porém, por este não ser o foco do trabalho, não foram efetuados estudos aprofundados destes fenômenos.

O reator recebe a corrente gasosa (1) contendo amônia, água e gás carbônico proveniente do arraste com ar do lixiviado de aterro sanitário que entra em contato com a solução contendo ácido sulfúrico(9). Ocorre ainda a inserção de ar seco que tem por objetivo retirar o máximo de água do processo.

Saem do reator uma corrente de ar saturado com água e gás carbônico (10) e uma solução saturada de sulfato de amônio (3).

O reator possui um volume V_r .

(b) Separador de Cristais

O separador de Cristais utiliza um sistema de resfriamento e objetiva diminuir a temperatura da corrente de entrada a fim de reduzir a solubilidade do sulfato de amônio na água. Com isto, os cristais são produzidos e retirados de forma mecânica.

O separador de cristais é constituído de um tanque cristalizador de volume V_s , que recebe a solução(4) de $(NH_4)_2SO_4$ divisor de corrente. Os cristais formados em seu interior são retirados (6) e a solução diluída(7) é enviada ao misturador.

(c) Divisor de Corrente:

O divisor de corrente tem por objetivo ajustar a temperatura necessária para a lavagem dos gases amoniacaís no reator.

Recebe a corrente 3 e a separa em duas correntes(4 e 5) de acordo com a necessidade. A corrente 4 segue para o separador de cristais e a corrente 5 segue para o misturador.

A temperatura mais alta da corrente 5 em relação às correntes 8 e 7 faz com que a temperatura da corrente 9 se eleve. A vazão da corrente 5 será ajustada para que a temperatura 9 possibilite atingir as metas do projeto.

(d) Misturador:

O misturador tem por objetivo adicionar ácido sulfúrico às correntes de reciclo de modo a se obter uma quantidade suficiente para que haja o consumo total da amônia no reator.

Deste modo, faz a junção das correntes 5, 7 e 8, gerando a corrente 9 que segue para o reator.

CAPÍTULO V – MODELAGEM MATEMÁTICA

Para fins de dimensionamento, o processo tem que ser representado pelo seu modelo matemático.

O modelo matemático de um processo é formado pelo conjunto dos modelos dos equipamentos e de uma representação da estrutura do fluxograma. O modelo de um equipamento é constituído do sistema de equações que representam os fenômenos que regem o seu comportamento, podendo incluir alguns ou todos os seguintes tipos de equação: balanços de materiais e de energia; relações de equilíbrios de fase; expressões para o cálculo de: propriedades, taxas e coeficientes; equações de dimensionamento; restrições de correntes. O tipo de modelo utilizado depende do grau de detalhamento com que se está estudando o processo (PERLINGEIRO, 2005).

Foram utilizados nas equações alguns parâmetros físicos, retirados da literatura e que foram agrupados na Tabela V.1.

Tab. V.1 Parâmetros Físicos

Parâmetros Físicos	
C_{p1} (kcal/kmol °C)	8,38
C_{p2} (kcal/kmol °C)	8,02
C_{p21} (kcal/kmol °C)	18,00
C_{p3} (kcal/kmol °C)	8,87
C_{p41} (kcal/kgmol°C)	32,34
C_{p5} (kcal/kmol °C)	6,95
C_{p6} (kcal/kmol °C)	44,80
ρ_2 (kmol/L)	0,056
ρ_4 (kmol/L)	0,019
ρ_6 (kmol/L)	0,013
λ (kcal/mol)	21,17

Os modelos serão dispostos separadamente nos itens subseqüentes.

(a) Modelo do Reator

O modelo do Reator se encontra na Tabela V.2.

Tab. V.2 – Modelo Matemático do Reator

Reator		
1	Balanco Material da Amônia	$f_{11} - 2\varepsilon = 0$
2	Balanco Material da Água	$f_{21} + f_{29} - f_{23} - f_{2,10} = 0$
3	Balanco Material do CO ₂	$f_{31} - f_{3,10} = 0$
4	Balanco Material do Ácido Sulfúrico	$f_{49} - f_{43} - \varepsilon = 0$
5	Balanco Material do Ar	$f_{52} - f_{5,10} = 0$
6	Balanco Material do (NH ₄) ₂ SO ₄	$f_{69} - f_{63} + \varepsilon = 0$
7	Balanco de Energia do Reator	$(f_{11}Cp_1 + f_{21}Cp_2 + f_{31}Cp_3)(T_1 - Tr) + f_{52}Cp_5(T_2 - Tr) + (f_{29}Cp_{21} + f_{49}Cp_{41})(T_9 - Tr) - (f_{23}Cp_{21} + f_{43}Cp_{41})(T_3 - Tr) - (f_{2,10}Cp_2 + f_{3,10}Cp_3 + f_{5,10}Cp_5)(T_{10} - Tr) + \lambda\varepsilon = 0$
8	Equação de Dimensionamento	$Vr - \tau_r(f_{29}/\rho_2 + f_{49}/\rho_4 + f_{69}/\rho_6) = 0$
9	Equilíbrio Térmico do Reator 1	$T_3 - Tr = 0$
10	Equilíbrio Térmico do Reator 2	$T_{10} - Tr = 0$
11	Limite de Saturação do (NH ₄) ₂ SO ₄	$f_{63}/f_{23} - 0,000496 Tr - 0,096195 = 0$
12	Expoente	$X - (17,3 * T_{10}/(237,3 + T_{10})) = 0$
13	Pressão de vapor do ar saturado	$P_{vs} = 610,8 e^X$
14	Fração molar de água/ar	$f_{510} = ((f_{210} * R * T_{10a} * 1000 / P_{vs}) - (f_{310} * 44 / 1,977)) * 1,12 / 28,96$
15	Proporção Ácido/Amônia	$f_{49}/f_{11} - 1 = 0$

O modelo é constituído dos balanços de massa por componente e balanço de energia global com reação química. O grau de avanço desta reação é representado pela letra grega ε , as densidades são descritas pela letra ρ . λ representa a entalpia da reação e τ é o tempo de residência.

A equação de limite de saturação é fruto de uma aproximação por uma equação do primeiro grau de informações gráficas retiradas de “Conservação de Energia na Indústria de Fertilizantes - Manual de Recomendações, 1985”.

A pressão de vapor é calculada pela equação de Tetens, uma fórmula empírica (LIER et AL, 2001).

A umidade absoluta do ar é definida como a razão entre a massa de vapor de água e o volume do ar. A partir da pressão de vapor, ela pode ser calculada utilizando-se a equação universal dos gases.

A proporção ácido sulfúrico/ amônia foi definida de forma a se obter no reator uma quantidade de ácido igual ao dobro da estequiometria da reação. Assim, espera-se que toda a amônia seja consumida em seu interior e o ácido excedente retorne pelo reciclo.

As seguintes considerações foram utilizadas nesta modelagem:

- O reator é adiabático
- Há equilíbrio térmico entre as saídas do reator
- O ar deve sair do reator saturado de água e carregando todo o CO₂.
- A corrente 3 deve ser uma solução saturada de sulfato de amônio.

(b) Modelo do Separador de Cristais

O modelo do Cristalizador se encontra na Tabela V.3.

Tab. V.3 Modelo Matemático do Separador de cristais.

Separador de Cristais		
24	Balanço Material da Água	$f_{24} - f_{27} = 0$
25	Balanço Material do Ácido Sulfúrico	$f_{44} - f_{47} = 0$
26	Balanço Material do (NH ₄) ₂ SO ₄	$f_{64} - f_{67} - f_{66} = 0$
27	Limite de Saturação (NH ₄) ₂ SO ₄	$f_{67}/f_{27} - 0,000496 T_s - 0,096195 = 0$
28	Balanço de Energia na corrente de água	$Q_s + f_{211}C_{p21}(T_{11} - T_s) - f_{212}C_{p21}(T_{12} - T_s) = 0$
29	Balanço de Energia da corrente de processo	$(f_{24}C_{p21} + f_{44}C_{p41})(T_4 - T_s) - (f_{27}C_{p21} + f_{47}C_{p41})(T_7 - T_s) - (f_{66}C_{p6})(T_6 - T_s) - Q_s = 0$
30	Equação de Dimensionamento	$V_s - \tau_s(f_{24}/\rho_2 + f_{44}/\rho_4 + f_{64}/\rho_6) = 0$
31	Balanço Material da Água de refrigeração	$f_{211} - f_{212} = 0$
32	Equilíbrio Térmico do Cristalizador 1	$T_7 - T_s = 0$
33	Equilíbrio Térmico do Cristalizador 2	$T_6 - T_s = 0$

Ele é constituído dos balanços de massa por componente e balanços de energia sem reação química.

A equação de limite de saturação mais uma vez é fruto de uma aproximação por uma equação do primeiro grau de informações gráficas retiradas de “Conservação de Energia na Indústria de Fertilizantes - Manual de Recomendações, 1985”.

As seguintes considerações foram utilizadas nesta modelagem:

- O Cristalizador é adiabático.
- Há equilíbrio térmico entre as correntes de saída.
- Não há perda de água na retirada dos cristais.
- Não ocorre reação química.

(c) Modelo do Divisor de Corrente

O modelo do Divisor de Corrente se encontra na Tabela V.4.

Tab. V.4 Modelo matemático do Divisor de Corrente.

Divisor de Corrente		
16	Balanço Material da Água	$f_{45} - \alpha f_{43} = 0$
17	Divisão de Corrente da água	$f_{25} - \alpha f_{23} = 0$
18	Balanço Material do Ácido Sulfúrico	$f_{43} - f_{44} - f_{45} = 0$
19	Divisão de Corrente do ácido sulfúrico	$f_{45} - \alpha f_{43} = 0$
20	Balanço Material do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$f_{63} - f_{64} - f_{65} = 0$
21	Divisão de Corrente do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$f_{65} - \alpha f_{63} = 0$
22	Equilíbrio Térmico 1	$T_4 - T_3 = 0$
23	Equilíbrio Térmico 2	$T_5 - T_3 = 0$

Ele é constituído dos balanços de massa por componente. α representa a razão de divisão de corrente, ou seja, a fração da corrente 3 que irá para a corrente 5.

As seguintes considerações foram utilizadas nesta modelagem:

- Não há perda de calor na recirculação.
- Há equilíbrio térmico entre as correntes que entram e saem.
- Não ocorre reação química.

(d) Modelo do Misturador

O modelo do Misturador se encontra na Tabela V.5.

Tab. V.5 Modelo matemático do Misturador.

Misturador		
34	Balanço Material da Água	$f_{25} + f_{27} + f_{28} - f_{29} = 0$
35	Balanço Material do Ácido Sulfúrico	$f_{45} + f_{47} + f_{48} - f_{49} = 0$
36	Balanço Material do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$f_{65} + f_{67} - f_{69} = 0$
37	Balanço de Energia	$(f_{25}\text{Cp}_2 + f_{45}\text{Cp}_4)(T_5 - T_8) + (f_{27}\text{Cp}_2 + f_{47}\text{Cp}_4)(T_7 - T_8) - (f_{29}\text{Cp}_2 + f_{49}\text{Cp}_4)(T_9 - T_8) = 0$
38	Fração de Água no Ácido Sulfúrico	$(f_{48}/f_{28}) - 9 = 0$

Ele é constituído dos balanços de massa por componente e balanço de energia global.

A equação 38 é motivada pelo fato do ácido sulfúrico utilizado estar a 98% m/m que, ao se converter para relação molar é de 9 mols de ácido sulfúrico por mol de água.

Algumas considerações foram utilizadas nesta modelagem, são elas:

- Não há perda de calor para o ambiente.
- Não ocorre reação química.

CAPÍTULO VI – DIMENSIONAMENTO DO PROCESSO

VI.1 Variáveis Conhecidas e Metas de Projeto

O Modelo do processo é constituído por 38 equações e 50 variáveis. Destas, 8 estão associadas às correntes de entrada e são conhecidas pelo projetista. Elas estão dispostas na tabela VI.1

Tabela VI.1. Variáveis conhecidas para o dimensionamento

Temperatura da corrente de alimentação	T_1	105°C
Temperatura da corrente ar seco	T_2	30°C
Temperatura da corrente de ácido	T_8	30°C
Temperatura da corrente de água de resfriamento	T_{11}	30°C
Vazão da água de resfriamento	f_{211}	500 kmol/h
Vazão molar de amônia na alimentação	f_{11}	6 kmol/h
Vazão molar de água na alimentação	f_{21}	63 kmol/h
Vazão molar de dióxido de carbono na alimentação	f_{31}	6 kmol/h

As condições de alimentação, corrente 1, estão de acordo com a composição e temperatura de saída do processo de recuperação de amônia por arraste com ar de lixiviado de aterro sanitário.

É possível verificar que a vazão molar de amônia equivale a 2.448 kg/dia , que está na mesma ordem de grandeza que a quantidade de amônia produzida em um aterro de grande porte.

As temperaturas de ar seco, ácido sulfúrico e água de refrigeração são consideradas ambientes.

Considerou-se que há uma fonte de água para refrigeração que possibilite seu uso em 500 kmol/h, valor suficiente para reduzir a temperatura do separador de cristais para 35°C.

Existem ainda as metas de projeto, que devem ser atendidas pelo dimensionamento efetuado. Estas metas estão organizadas na Tabela VI.2:

Tabela VI.2 Metas de projeto

Temperatura do separador de cristais	T_s	35°C
Tempo de residência no reator	τ_r	1h
Tempo de residência no separador de cristais	τ_s	0,5h

Os tempos de residência são considerados suficientes para que haja a reação completa no reator e a cristalização de todo sulfato de amônio possível no separador de cristais na temperatura estipulada.

VI.2 Balanço de Informação

Trata-se de uma verificação prévia da consistência do problema em termos de equações e variáveis. Ela se resume ao cálculo dos Graus de Liberdade do processo:

$$G = V - (N + E)$$

Em que:

G: número de graus de liberdade

V: número de variáveis

N: número de equações independentes.

E: número de variáveis especificadas (conhecidas e metas)

Os graus de liberdade têm a seguinte implicação quanto à consistência do problema:

- $G < 0$, é causado indica um número excessivo de metas de projeto, equações dependentes ou inválidas;
- $G = 0$, indica que só existe uma solução para o problema, assim ele é dito consistente e determinado;
- $G > 0$, indica um excesso de variáveis não especificadas em relação ao número de equações. Assim sendo o problema é chamado de consistente,

porém indeterminado. A solução para este tipo de situação é atribuir valor a G variáveis não especificadas, de modo a zerar o número de graus de liberdade. Estas variáveis são ditas variáveis de projeto. Como o problema passa a admitir uma variedade grande de soluções, uma para cada conjunto de variáveis de projeto, ele passa a ser um problema de otimização.

Para o problema em questão:

$$G = 50 - 38 - (8 + 3) = 1$$

Logo, trata-se de um problema de otimização em que uma das incógnitas deve ser escolhida como variável de projeto. A otimização do processo seria voltada à maximização do lucro proporcionado pelo processo. Porém, como a avaliação econômica não foi contemplada no escopo, resolveu-se selecionar uma variável para esta função atribuindo-lhe uma série de valores e observando o efeito sobre variáveis que têm implicações sobre o lucro do processo.

A escolha da variável decorreu naturalmente da estratégia de cálculo adotada para o dimensionamento, esclarecida a seguir.

VI.3 Estratégia de Cálculo

O sistema de equações do modelo do processo pode ser resolvido eficientemente segundo uma estratégia de cálculo previamente estabelecida. No caso, optou-se pela Estratégia Global (“equation oriented”) em que as equações são ordenadas segundo o Algoritmo de Ordenação de Equações implementado em Excel/VBA sob o nome AOESulfato.xls com base no programa AOE.xls (PERLINGEIRO,2005).

A sequência de Cálculo resultante encontra-se na Tabela VI.3. Observa-se a presença de um ciclo formado pelas equações de 25 a 5, resultando f_{47} como variável de abertura. Observa-se, ainda, que a variável f_{65} , vazão do sulfato na corrente 5, não foi atribuída a qualquer equação. Assim sendo, ela deverá ser manipulada em busca da melhor performance do processo.

Tab. VI.3 Sequência de Cálculo.

Equação	Variável a ser determinada
1	ε
3	f_{310}
15	f_{49}
4	f_{43}
32	T_7
33	T_6
f_{47}	25
	f_{44}
	18
	f_{45}
	35
	f_{48}
	38
	f_{28}
	19
	α
	21
	f_{63}
	6
	f_{69}
	36
	f_{67}
	27
	f_{27}
	24
	f_{24}
	16
	f_{25}
	17
	f_{23}
	11
	T_r
	9
	T_3
	23
	T_5
	10
	T_{10}
	12
	x
	13
	P_{vs}
	34
	f_{29}
	37
	T_9
	2
	f_{210}
	14
	f_{510}
	7
	f_{52}
5	Equação Final do Ciclo
	20
	f_{64}
	30
	V_s
	31
	f_{212}
	26
	f_{66}
	22
	T_4
	29
	Q_s
	28
	T_{12}
	8
	V_r

VI.4 Implementação Computacional

A sequência foi implementada na linguagem excel/VBA, sob o nome PDSA.xls. A Fig. VI.1 mostra tela associada ao programa.

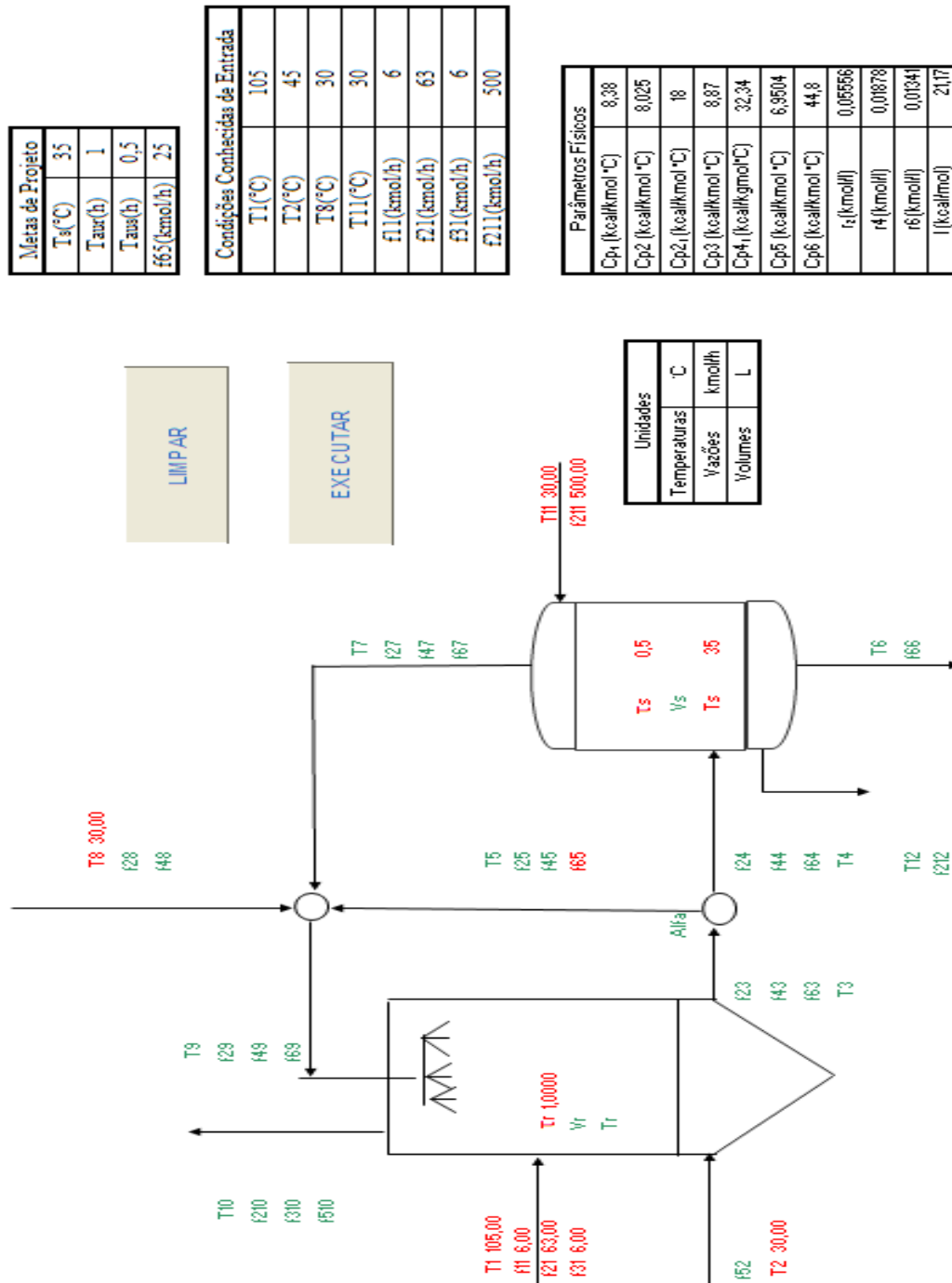


Fig. VI.1 Tela do PDSA

Para cada valor de f_{65} o programa é executado ao se teclar EXECUTAR. O ciclo é resolvido pelo Método da Bisseção, dentro de limites que variam com o valor de f_{65} . A busca desses limites exige um procedimento externo ao programa.

A equação final do ciclo, $f_{52} = f_{510}$ é a utilizada para verificar a convergência do sistema. Em uma planilha, f_{52} e f_{510} foram deixadas em função apenas de f_{47} , variando-se f_{47} entre 0,01 e 2,99 kmol/h (seus limites físicos) e o valor de f_{65} entre 0 e 100 kmol/h. Construiu-se um gráfico, onde a convergência do sistema estaria onde as curvas se encontrassem, como mostrado na figura VI.2.

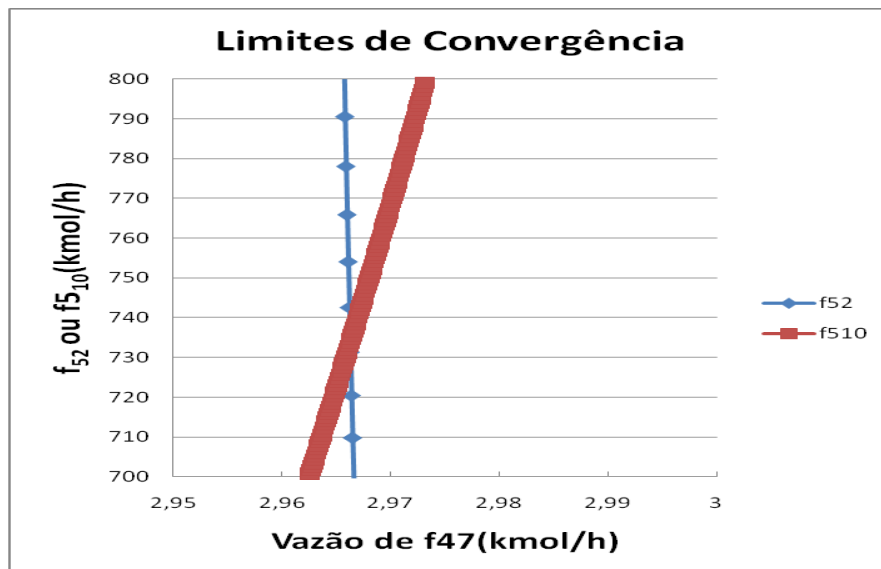


Fig. VI.2 Limites de Convergência

Com o gráfico, é possível determinar os limites de f_{47} para qual o sistema irá convergir. Este valor é colocado na programação e então o programa é executado.

VI.5 Resultados

Ao começar a determinação dos limites da bisseção, encontrou-se um problema: o sistema não convergia para nenhum valor de f_{65} . Isto equivale a dizer que as metas são impossíveis de serem alcançadas com as condições impostas.

Após uma análise, percebeu-se que com o aumento da temperatura de ar seco (T_2) para 45°C, o processo passava a ser fisicamente viável. Com esta temperatura fixada, foi realizada uma busca pelo ponto de convergência para cada valor de f_{65} a ser estudado. Ao

se encontrar a faixa, ela era lançada no programa como os limites da bisseção e o dimensionamento era executado.

Os resultados obtidos para cada valor de f_{65} encontram-se na Tabela VI.4. Na Tabela, o valor inicial de f_{65} é 0,5 porque, abaixo deste valor, o sistema passava a não convergir.

Tab. VI.4 Resultados do dimensionamento para diferentes valores de f_{65} .

	Valores de f_{65}								
	0,5	1	2	5	10	25	50	75	100
Vr	20246,29	20358,44	20582,81	21256,33	22380,17	25759,03	31407,43	37068,51	42737,37
Tr	43,08	43,08	43,08	43,09	43,09	43,11	43,13	43,14	43,15
Vs	10094,747	10093,452	10090,916	10083,636	10072,51	10044,928	10012,245	9989,5352	9972,8978
T10	43,08	43,08	43,08	43,09	43,09	43,11	43,13	43,14	43,15
f210	63,33	63,33	63,33	63,33	63,33	63,33	63,33	63,33	63,33
f310	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
f510	733,59	733,57	733,52	733,38	733,16	732,63	731,99	731,55	731,22
f52	733,59	733,57	733,52	733,38	733,16	732,63	731,98	731,55	731,22
T9	35,01	35,05	35,14	35,40	35,79	36,76	37,92	38,72	39,32
f29	752,91	757,09	765,47	790,63	832,61	958,82	1169,80	1381,25	1593,00
f49	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
f69	85,48	85,97	86,95	89,91	94,85	109,70	134,51	159,39	184,29
f28	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
f48	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
T7	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
f27	748,32	748,25	748,13	747,77	747,22	745,86	744,25	743,12	742,30
f47	2,98	2,97	2,93	2,84	2,69	2,33	1,91	1,61	1,40
f67	84,98	84,97	84,95	84,91	84,85	84,70	84,51	84,39	84,29
T5	43,08	43,08	43,08	43,09	43,09	43,11	43,13	43,14	43,15
f25	4,25	8,51	17,01	42,53	85,06	212,63	425,22	637,80	850,37
f45	0,02	0,03	0,07	0,16	0,31	0,67	1,09	1,39	1,60
f23	752,57	756,76	765,14	790,30	832,28	958,49	1169,47	1380,92	1592,67
f43	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
f63	88,48	88,97	89,95	92,91	97,85	112,70	137,51	162,39	187,29
T3	43,08	43,08	43,08	43,09	43,09	43,11	43,13	43,14	43,15
f24	748,32	748,25	748,13	747,77	747,22	745,86	744,25	743,12	742,30
f44	2,98	2,97	2,93	2,84	2,69	2,33	1,91	1,61	1,40
f64	87,98	87,97	87,95	87,91	87,85	87,70	87,51	87,39	87,29
T4	43,08	43,08	43,08	43,09	43,09	43,11	43,13	43,14	43,15
f66	35,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
T6	3,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
Alfa	0,0056513	0,01124	0,0222336	0,0538138	0,1021965	0,2218356	0,3636024	0,4618644	0,5339257
T12	42,18	42,18	42,18	42,18	42,18	42,16	42,15	42,14	42,14
f212	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00

É interessante observar o efeito de f_{65} sobre as variáveis que têm implicações com o lucro do processo. Essas variáveis, assinaladas em amarelo na Tabela IV.9. Os volumes V_r e V_s estão associadas ao custo de investimento. As vazões f_{29} , f_{69} e f_{510} , ao custo das utilidades.

Observa-se que com o aumento de f_{65} , há um aumento expressivo em V_r e uma pequena redução em V_s .

Ao mesmo tempo, ocorre um aumento expressivo no consumo de água (f_{29}) e sulfato de amônio (f_{69}) e uma pequena redução no consumo de ar seco (f_{510}).

Baseado nestas análises, dentro da faixa em que a planta é fisicamente viável, o conjunto de resultados na qual o processo é mais vantajoso economicamente é encontrado com $f_{65} = 0,5$.

CAPÍTULO VII – CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Este trabalho demonstrou que a produção de sulfato de amônio a partir da amônia proveniente de lixiviado de aterro sanitário por arraste com ar é viável.

Faz-se necessário para tanto, que a temperatura de ar seco seja de 45° ou maior, uma vez que valores inferiores impossibilitam alcançar as metas de projeto.

O simulador permite ainda prever quais serão as vazões e temperaturas das correntes do processo que possibilitam a produção de 3 kmol/h de sulfato de amônio, bem como estimar o volume do reator e do separador de cristais presentes na planta.

Sugere-se que seja incluída, no programa, uma rotina para Avaliação Econômica, que possibilitaria uma otimização do processo, bem como automatizar a determinação dos limites de f_{47} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, José Eduardo Pessoa de; PAN, Simon Shi Koo; DANTAS, Carlos Augusto Dória; MELO, Kelly Cristina de Azevedo; “A Indústria de Fertilizantes”; BNDES,1995.

BONMATI, A.; FLOTATS, X. ; “Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion.” ; Waste Management, v. 23, pp. 261-272, 2002.

BORSOI, Zilda; CAMISÃO, Maria Lucia; LANARI, Nora; TORRES, Solange; GOMES, Simone Mures; “Resíduos Sólidos Urbanos”; Informe BNDES, 1997.

BRUNO, M.A.C.; “Conservação de energia na indústria de fertilizantes: manual de recomendações.”; São Paulo, IPT, 1985.

CAMPOS, Antonio Xavier; “Fertilização com Sulfato de Amônio na cultura do milho em um solo do cerrado de Brasília sob pastagem de Brachiaria decumbens”; Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

CAMPOS, Juacyara Carbonelli; YOKOYAMA, Lídia; MOURA, Denise Adelina Guimarães; BARCELLOS, Julie Frota; CARDILLO, Luigi; “Remoção de amônia por arraste de ar em chorume visando o aumento de sua bioretratabilidade: Resultados Preliminares”; 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo horizonte, 2007.

CASTILHOS Jr, A. B.; PESSIN, N.; FERNANDES, F. et al.; “Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção de Corpos D’água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários.” Prosab – Rede Cooperativa de Pesquisas. Santa Catarina, 2006.

DUGGER, Gordon L. ; BART, Roger ;ADAMS,, J. B.; “Ammonum Sulfate Decomposition”; International Minerals and Chemical Corporation,Chicago, Illinois,1955.

EDEN, R. ; “Removal of ammonia from leachate in Hong Kong.” ; University of Warwick Science Park, Coventry, Reino Unido, 2001.

ECKENFELDER, J. W. W. ; “Industrial Water Pollution Control”, 2º ed., Mc Graw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering New York, USA, 1989.

FERNANDES, Eduardo ; GUIMARÃES, Bruna de Almeida ; MATHEUS, Romulo Ramalho;“Principais Empresas e Grupos Brasileiros do Setor de Fertilizantes”; BNDES Setorial, 2009.

FERRAZ, Fernanda de Matos; “Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários”; Universidade de São Paulo, São Carlos,2010.

FERREIRA,J.A.; “Revisão sobre Técnicas de Tratamento de Chorume de Aterros Sanitários e Relato de casos no Estado do Rio de Janeiro”; Rio de Janeiro, 2000.

FILHO, Carlos R. V. Silva; “Gestão de Resíduos Sólidos no Brasil: Situação e Perspectivas”; Apresentação da ABRELPE, 2010.

FREITAS, Bruno de Oliveira; “Remoção de Nitrogênio de Lixiviado de Resíduos Sólidos Urbanos por Meio do Processo Nitrificação/desnitrificação via nítrito em Reator em Bateladas Sequenciais”; Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

GEORGE, Charles W.; SUSOTT, Ronald A.; “Effects of ammonium phosphate and sulfate on the pyrolysis and combustion of cellulose”; Intermountain Forest & Range Experiment Station, Forest Service, U.S. Dept. of Agriculture, Ogden, Utah, 1971

KJELDTSEN, Peter; BARLAZ, Morton A.; ROOKERr, Alix P.; BAUN, Anders; LEDIN, Anna; CHRISTENSEN, Thomas H.; “Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review”; Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2002.

LANÇA, Pedro; “Conforto Higrotérmico”; Notas de aula da disciplina Física dos Edifícios; Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Beja, Portugal.

LIER, Q. J. ;MORAES, S. O. ;LIBARDI, P. L. ; MIRANDA, J. H. ; “Umidade do Ar” ; Notas de aula da disciplina “Física do Ambiente Agrícola”; Universidade de São Paulo, 2011.

MARINGONDA JUNIOR, Audinil.;“Remoção de nitrogênio de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos empregando sistema de lodos ativados, composto por reator anóxico e aeróbio em série”. Londrina, 2007.

MELLO, Gustavo; “Notas sobre o Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil”; BNDES Setorial, 2008.

MYERSON, Allan S.; “Handbook of Industrial Crystallization”; Editora Butterworth-Heinemann, 2ª Edição, 2002.

MOURA, Denise Adelina Guimarães; “Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários”; Escola de Química, UFRJ, 2008.

PATNAIK, Pradyot; “Handbook of Inorganic Chemicals”; Editora McGraw-Hill, 1ª Edição, 2002.

PERLINGEIRO, Carlos Augusto G.; “Engenharia de Processos Análise, Simulação. Otimização e Síntese de Processos Químicos”; Editora Edgard Blücher, 1º Edição, 2005.

PERLINGEIRO, Carlos Augusto G.; “Balanço de massa na presença de reações químicas”; Notas de aula da disciplina Introdução aos Cálculos de Processos Químicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

PERRY, Robert H. ; “Perry Chemical Engineers Handbook”; Editora McGraw-Hill, 7ª edição, 1997.

SAAB, Ali Aldersi; “O Mercado de Fertilizantes no Brasil”; Apresentação no IV Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral, Ouro Preto, 2010.

SAUCHELLI, V.; “Chemistry and technology of fertilizers.”; New York, Reinhold, 1960.

SEGATO, L. M.; SILVA, C.; “Caracterização do chorume do aterro sanitário de bauru”. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Bauru, 2000.

SIDONIO, Luiza; “Panorama atual e perspectivas de desenvolvimento do setor de fertilizantes no Brasil”; Informe Setorial BNDES, 2010.

SILVA, Alessandra Cristina; “Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da toxicidade do Efluente Bruto e Tratado”; Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, Fernanda Barbosa; “Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários”; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SOUSA, George Wagner Bonifácio; “Preço dos Fertilizantes”; Apresentação na audiência Pública na Câmara dos Deputados, 2007.

SOUTO, Gabriel D’Arrigo de Brito; “Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros- Estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar(“stripping”)”; Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonia>, acessado em fevereiro de 2010.

http://www.casaferreira.com.br/aquecimento/resistencias/inform_proprioli.htm, acessado em fevereiro de 2010

<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/i200019a036?cookieSet=1> , acessado em fevereiro de 2010.

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n2/3458.pdf>, acessado em fevereiro de 2010

<http://www.mspc.eng.br/termo/termo0420.shtml> ,acessado em agosto de 2010

<http://www.scribd.com/doc/25097886/Emissoes-de-CO2-2>, acessado em dezembro de 2010.

http://pt.wikipedia.org/wiki/Calor_espec%C3%ADfico, acessado em dezembro de 2010.

http://www.if.ufrj.br/teaching/fis2/hidrostatica/tabela_LIQ.html, acessado em dezembro de 2010.

<http://dalmeida.com/poscolheita/ISA2005/Psicrometria-Almeida-2004.pdf>, acessado em dezembro de 2010.

<http://www.aalborg-industries.com.br/downloads/calor-especifico-medio.pdf>, acessado em dezembro de 2010.

<http://www.fiepr.org.br/fiepr/energia/artigostecnicos/combustao2.pdf>, acessado em dezembro de 2010.

http://www.cmdpii.com.br/pdf/downloads/prova_2bim_3ano.pdf, acessado em dezembro de 2010.

http://www-17.sac.getactive.com/chemical-profiles/uses.tcl?edf_substance_id=7783-20-2,
acessado em dezembro de 2010

http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_sulfate, acessado em dezembro de 2010.

<http://www.cdc.gov/vaccines/pubs/pinkbook/downloads/appendices/B/excipient-table-2.pdf>, acessado em dezembro de 2010.

<http://www.subway.com/subwayroot/menunutrition/Nutrition/frmUsIngredients.aspx>,
acessado em dezembro de 2010.

http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf,
acessado em dezembro de 2010.

APÊNDICE

Private Sub EXECUTAR_Click()

'Parametros

cp1 = Cells(22, 19)

cp2 = Cells(23, 19)

cp2l = Cells(24, 19)

cp3 = Cells(25, 19)

cp4l = Cells(26, 19)

cp5 = Cells(27, 19)

cp6 = Cells(28, 19)

r2 = Cells(29, 19)

r4 = Cells(30, 19)

r6 = Cells(31, 19)

l = Cells(32, 19)

'Variáveis Especificadas

f11 = Cells(15, 19): Cells(19, 3) = f11

f21 = Cells(16, 19): Cells(20, 3) = f21

f31 = Cells(17, 19): Cells(21, 3) = f31

T1 = Cells(11, 19): Cells(18, 3) = T1

T2 = Cells(12, 19): Cells(27, 3) = T2

T8 = Cells(13, 19): Cells(6, 9) = T8

T11 = Cells(14, 19): Cells(20, 14) = T11

f211 = Cells(18, 19): Cells(21, 14) = f211

'Metas de Projeto

Ts = Cells(5, 18): Cells(25, 11) = Ts

Taur = Cells(6, 18): Cells(20, 5) = Taur

Taus = Cells(7, 18): Cells(23, 11) = Taus

f65 = Cells(8, 18): Cells(21, 9) = f65

'Variáveis Calculadas e Resultados

csi = f11 / 2:

f310 = f31: Cells(12, 4) = f310

f49 = f11: Cells(11, 6) = f49

f43 = f49 - csi: Cells(27, 7) = f43

T7 = Ts: Cells(14, 12) = T7

T6 = Ts: Cells(30, 12) = T6

For vez = 1 To 100

BISS vez, xi, xf, fi, fs, x, f

f47 = x

f44 = f47: Cells(27, 9) = f44

f45 = f43 - f44: Cells(20, 9) = f45

f48 = f49 - f45 - f47: Cells(8, 9) = f48

f28 = f48 / 9: Cells(7, 9) = f28

Alfa1 = f45 / f43: Cells(24, 8) = Alfa1

f63 = f65 / Alfa1: Cells(28, 7) = f63

f69 = f63 - csi: Cells(12, 6) = f69

f67 = f69 - f65: Cells(17, 12) = f67

f27 = f67 / (0.000496 * Ts + 0.096195): Cells(15, 12) = f27

f24 = f27: Cells(26, 9) = f24

f25 = (Alfa1 / (1 - Alfa1)) * f24: Cells(19, 9) = f25

f23 = f25 / Alfa1: Cells(26, 7) = f23

Eq. 11

Tr = ((f63 / f23) - 0.096195) / 0.000496: Cells(22, 5) = Tr

T3 = Tr: Cells(29, 7) = T3

T5 = T3: Cells(18, 9) = T5

T10 = Tr: Cells(10, 4) = T10

Eq 12

expo = 17.3 * T10 / (237.3 + T10)

Pvs = 610.8 * (2.718281828 ^ expo)

f29 = f25 + f27 + f28: Cells(10, 6) = f29

Eq. 37

a = f25 * cp21 + f45 * cp41: b = f27 * cp21 + f47 * cp41: c = f29 * cp21 + f49 * cp41

T9 = T8 + (((a * (T5 - T8)) + (b * (T7 - T8))) / c): Cells(9, 6) = T9

f210 = f21 + f29 - f23: Cells(11, 4) = f210

T10a = T10 + 273.15

f510 = (((f210 * T10a * 8.314 * 1000 / Pvs)) - (f310 * 44 / 1.977)) * 1.12 / 28.96:
Cells(13, 4) = f510

Eq 7

d = f11 * cp1 + f21 * cp2 + f31 * cp3: e = f29 * cp21 + f49 * cp41: g = f23 * cp21 + f43 *
cp41: h = f210 * cp2 + f310 * cp3 + f510 * cp5

f52 = (h * (T10 - Tr) - d * (T1 - Tr) - e * (T9 - Tr) + g * (T3 - Tr) - l * csi * 1000) / (cp5
* (T2 - Tr)): Cells(26, 3) = f52

f = f52 - f510

Cells(16, 12) = f47

Next

f64 = f63 - f65: Cells(28, 9) = f64

Vs = Taus * ((f24 / r2) + (f44 / r4) + (f64 / r6)): Cells(24, 11) = Vs

f212 = f211: Cells(32, 9) = f212

f66 = f64 - f67: Cells(31, 12) = f66

T4 = T3: Cells(29, 9) = T4

Qs = ((f24 * cp2l + f44 * cp4l) * (T4 - Ts)) - ((f27 * cp2l + f47 * cp4l) * (T7 - Ts)) - ((f66 * cp6) * (T6 - Ts))

T12 = Ts + ((Qs + ((f211 * cp2l) * (T11 - Ts))) / (f212 * cp2l)): Cells(31, 9) = T12

Vr = Taur * ((f29 / r2) + (f49 / r4) + (f69 / r6)): Cells(21, 5) = Vr

End Sub

Sub BISS(vez, xi, xs, fi, fs, x, f)

Select Case vez

Case 1: x = xs

Case 2: fs = f: x = xi

Case 3:

fi = f

x = (xi + xs) / 2

Case Else

If Sgn(f) <> Sgn(fs) Then

xi = x: fi = f

Else

xs = x: fs = f

End If

x = (xi + xs) / 2

End Select

End Sub