



III-290 - ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA REMOÇÃO DE AMÔNIA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COMO FOSFATO DE AMÔNIO E MAGNÉSIO HEXAHIDRATADO

Fernando Augusto Moreira⁽¹⁾

Químico, Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Liséte Celina Lange

Química, Doutora em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Londres – Inglaterra, Profª. Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Avenida do Contorno, 842, 7º Andar – Centro – Belo Horizonte – MG – Cep: 30.110-060 – Brasil – Tel: +55 (31) 3409-1007 - Fax: +55 (31) 3409-1879 – e-mail: **fernandodesaufmg@yahoo.com.br**

RESUMO

A disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU's) em aterro sanitário é um dos métodos de disposição mais utilizados em todo mundo em função do baixo custo operacional e à elevada capacidade de produção de metano (HE *et al.*, 2007). Entretanto, a degradação dos RSU's origina um líquido com elevada concentração de diversos compostos dissolvidos, dentre eles, a amônia, que é inerte em condições anaeróbias. O potencial tóxico da amônia em meio aquático bem como os problemas de eutrofização em sua decorrência têm motivado a busca de soluções técnicas e economicamente viáveis. Neste contexto, o estudo a remoção da amônia na forma de estruvita têm atraído a atenção no meio acadêmico principalmente pela possibilidade de aproveitamento do resíduo do processo como fertilizante. Este estudo, realizado no lixiviado produzido na Central de Tratamento de Resíduos do município de Belo Horizonte, além de confirmar tecnicamente a eficiência do processo, faz uma investigação da proporção estequiométrica mínima de reagentes necessária para promover a remoção de amônia aos níveis estabelecidos no Conama 357/2005. Por fim, apresenta a avaliação da viabilidade econômica da técnica, apontando para a necessidade de redução do custo dos reagentes para uma potencial aplicação do processo em escala real.

PALAVRAS-CHAVE: Amônia, fosfato de amônio e magnésio (PAM), estruvita, lixiviado de aterro sanitário, precipitação.

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial e as mudanças nos hábitos de consumo, sobretudo nos países emergentes, tem sido responsável por grandes impactos ambientais em função do aumento da geração de resíduos sólidos, promovendo a contaminação do solo, água e atmosfera. De acordo com Renou *et al.* (2008), durante a segunda metade dos anos 90, a produção anual de resíduos aumentou de 300 para 800 kg/pessoa nos países desenvolvidos e menos que 200 kg/pessoa nos demais países. Estudos realizados por Dezzoti *et al.* (2004) apresentaram resultados referentes à geração de resíduos sólidos no Brasil, sendo que, diariamente, são gerados 90 mil toneladas de lixo doméstico, o equivalente acerca de 220 kg/pessoa ao ano. Como exemplo, em 1997 a geração de RSU na região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro foi de 8042 t/d comparada com 6200 t/d em 1992. Contraditoriamente o crescimento populacional no mesmo período foi praticamente zero.

A busca pela sustentabilidade econômica e ambiental tem motivado o desenvolvimento de métodos tratamento, controle e disposição de resíduos sólidos, atraindo cada vez mais a atenção dos gestores, tanto na indústria quanto em órgãos responsáveis pelo saneamento urbano. Neste contexto, a disposição dos RSU's em aterros sanitários tem se firmado como a principal alternativa, em função das suas vantagens econômicas. Estudos comparando as várias possibilidades de disposição de RSU (incineração, compostagem, etc), confirmam o menor custo do tratamento de resíduos em aterro sanitário (WISZNIEWSKI *et al.*, 2006), sendo que, no Brasil, esta técnica torna-se ainda mais atraente considerando a grande extensão territorial deste país.



A disposição em aterro sanitário implica não apenas na estabilização do sólido por processos biológicos e físico-químicos, mas também na geração do biogás (que pode ser aproveitado devido ao seu potencial energético) e principalmente na formação de um líquido com elevado potencial poluidor, o lixiviado, que, por este motivo, tem se tornado um objeto de interesse para o controle da poluição de corpos d'água (DI PALMA *et al.*, 2002).

O lixiviado de aterro sanitário é definido como um líquido gerado como consequência da percolação da água de chuva através do resíduo do processo bioquímico e da água contida neste resíduo. Pode conter grandes quantidades de matéria orgânica (biodegradável e também refratária), onde constituintes húmicos consistem em um importante grupo, assim como nitrogênio amoniacal, metais pesados, organo clorados e sais inorgânicos. A remoção de matéria orgânica baseada na DQO, DBO e N-NH_3 presente no lixiviado é o principal pré-requisito para o lançamento em um corpo d'água natural.

Análises de toxicidade usando testes em organismos (*Vibrio fischeri*, *Daphnia similis*, *Artemia salina*, *Brachydanio rerio*, entre outros) tem confirmado o potencial tóxico do lixiviado de aterro sanitário (RENOU *et al.*, 2008). Estes efeitos, bem como os problemas de eutrofização nos corpos d'água em consequência do lançamento sem o devido tratamento, são atribuídos à alta concentração de nitrogênio amoniacal presente neste líquido. (KARADAG *et al.*, 2008).

Os efeitos adversos do nitrogênio amoniacal, tanto em corpos d'água, quanto em sistemas de tratamento, levou aos órgãos ambientais de todo mundo a estabelecer padrões de lançamento com o objetivo de direcionar a decisão sobre a necessidade que deve ser praticada a remoção de nutrientes (VON SPERLING, 2007). No Brasil, apesar das pendências no que diz respeito à remoção da matéria orgânica, a Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 estabelece o limite de lançamento de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal total. Neste contexto, numerosos estudos vêm sendo realizados com o intuito de promover a remoção de nitrogênio a fim de atender a legislação em vigor e por consequência, reduzir os impactos inerentes ao seu lançamento.

As principais técnicas desenvolvidas para este fim têm sido focadas nos processos de remoção envolvendo mecanismos biológicos ou físico-químicos. Dentre os processos biológicos praticados na remoção de nitrogênio amoniacal destacam-se aqueles que envolvem a assimilação do nitrogênio solúvel com consequente formação de biomassa e conversão da amônia a nitrogênio molecular, através da nitrificação autotrófica seguida por uma etapa de desnitrificação heterotrófica. Estes processos embora eficientes no tratamento de esgoto e amplamente utilizados, não têm se mostrado próprio para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, principalmente com baixa relação DBO/DQO, devido à falta de doadores de elétrons e da alta energia requerida para promover a aeração necessária para oxidação da amônia à nitrato (HE *et al.*, 2007).

O processo de *stripping* destaca como um dos métodos mais efetivos na remoção de amônia. O mesmo consiste na aplicação de um fluxo de ar que interage em contracorrente com o meio aquoso promovendo a transferência de massa da amônia para a fase gasosa, que pode ser posteriormente absorvida por um ácido forte ou lançada diretamente para a atmosfera. Como em meio neutro a amônia encontra-se ionizada, é necessário promover o aumento do pH para que deslocamento do equilíbrio iônico, aumentando, desta forma, a concentração de amônia livre, e, portanto, volátil.

Entretanto, apesar da boa eficiência, a maior desvantagem deste processo deve-se ao impacto ambiental de lançamento da amônia na atmosfera, uma vez que é necessário o tratamento do gás com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico que, se utilizado, aumenta consideravelmente o custo operacional (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Desta forma, o processo de remoção de amônia na forma de estruvita (fosfato de amônio e magnésio hexahidratado - PAM) tem se apresentado como uma atrativa alternativa para remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado de aterro sanitário. Dentre as vantagens de aplicação deste processo destaca-se a alta capacidade de remoção, a simplicidade operacional, podendo ainda ser empregado na remoção de metais pesados e matéria orgânica não-biodegradável (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

A técnica consiste em promover a reação do cátion amônio presente no lixiviado com os íons fosfato e magnésio em proporções equimolares, promovendo a formação de um sólido que, por conter nitrogênio e fósforo em concentração definida, apresenta valor como fertilizante, conforme representado na equação 1:



Estudo realizado por Moreira *et al.* (2007) envolvendo o lixiviado gerado no Aterro Sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) do município de Belo Horizonte verificou os fatores que interferem na remoção de amônia, bem como a melhor combinação de reagentes a ser aplicada conforme estudos realizados por Li *et al.* (1999). Entretanto, a concentração de amônia no efluente tratado permaneceu acima do limite estabelecido na legislação brasileira, tendo o processo uma eficiência média de 32%.

Segundo STRATFUL *et al.* (2001) os fatores que influenciam nas condições de precipitação do PAM são pH, tempo de reação e excesso de reagentes. Como os dois primeiros já foram testados e estabelecidos, o presente estudo tem por objetivo definir a proporção mínima dos íons fosfato e magnésio necessária para reduzir a concentração de amônia aos níveis determinados na legislação, bem como determinar a viabilidade econômica da aplicação do processo uma vez conhecida a condição de menor consumo dos reagentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento da pesquisa foi realizado em escala de laboratório, estando as etapas descritas a seguir:

Amostragem

O lixiviado utilizado para a realização dos experimentos proveio do Aterro Sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) da cidade de Belo Horizonte / MG – Brasil. Este aterro se encontra com suas atividades operacionais encerradas, ocupa uma área de 133 hectares e possui células de aterramento com diferentes idades e características. O lixiviado foi coletado no reservatório que recebe o líquido de todas as células do aterro.

Caracterização coletiva não-específica das amostras (convencional)

Para a caracterização das amostras foram selecionados os seguintes parâmetros físico-químicos: DQO, pH, sólidos sedimentáveis, nitrogênio e condutividade. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Definição das condições ótimas de reação

Os diversos fatores que interferem nas condições ótimas de reação foram testados e definidos no trabalho realizado por Moreira *et al.* (2007). A tabela 1 apresenta tais condições, sendo as mesmas aplicadas neste estudo o qual apenas a proporção estequiométrica dos reagentes alterada. Estas proporções variaram de 1 a 3 vezes em relação à concentração inicial de amônia.

Tabela 1 – Condições da reação de precipitação da amônia aplicadas na pesquisa

VARIÁVEIS DA REAÇÃO	CONDIÇÕES APLICADAS
Reagentes	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Temperatura / °C	Ambiente
Tempo de mistura / min	15
Velocidade de mistura / rpm	100
pH antes da mistura	Não ajustar
pH durante a mistura	Não ajustar
pH depois da mistura	8,5
Tempo mínimo de repouso após mistura / min	15

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os reagentes cloreto de magnésio hexaidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de sódio bibásico duodecahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) foram aplicados no tratamento de lixiviado em diferentes proporções estequiométricas em relação à concentração inicial de nitrogênio amoniacal. A concentração após o tratamento bem como a eficiência da reação em cada proporção aplicada encontram-se representados nos gráficos das figuras 1 e 2:

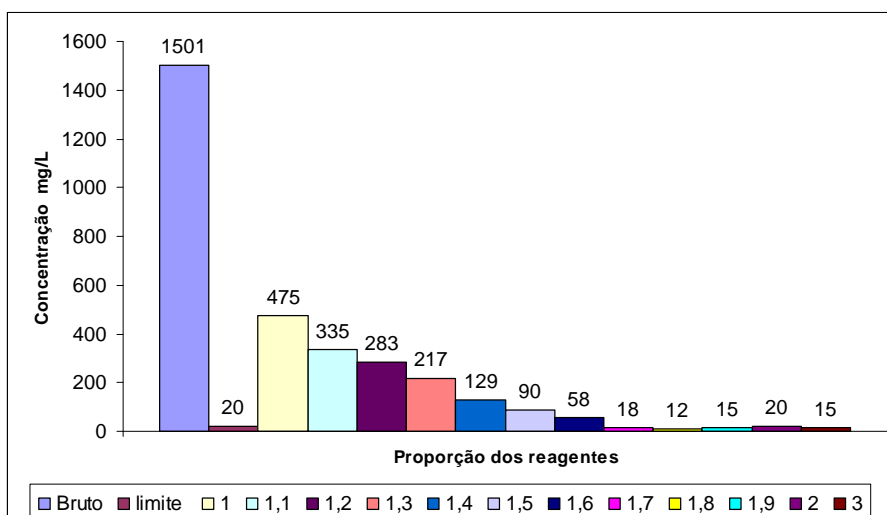


Figura 1: Redução da concentração de N-NH₃ em lixiviado tratado com excesso de reagente

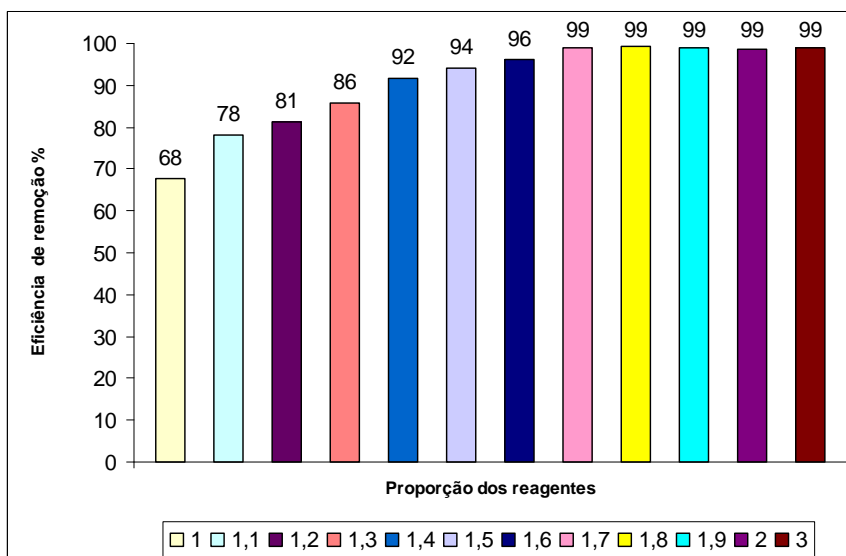


Figura 2: Eficiência de remoção de N-NH₃ em lixiviado tratado com excesso de reagente

A figura 1 representa a concentração de nitrogênio amoniacal no lixiviado bruto, o limite de lançamento estabelecido na Deliberação Normativa Conama 357/2005, bem como a concentração de N-NH₃ pós-tratamento com aplicação de diferentes concentrações de íons PO₄³⁻ e Mg²⁺. Verifica-se que as reações realizadas com concentração molar de reagente maior ou igual a 1,7 vezes a concentração de amônia promove a redução desta substância a valores inferiores a 20 mg/L.

Analisando a figura 2 verifica-se que para proporção de reagentes de 1,4 a 1,6 a reação apresenta elevado rendimento (acima de 90%), no entanto estes valores não são suficientes para promover a remoção de amônia à concentração necessária, devendo tal eficiência ser superior a 99%. A Tabela 4.4 apresenta os valores dos demais parâmetros de monitoramento dos efluentes resultantes dos tratamentos com eficiência desejada.



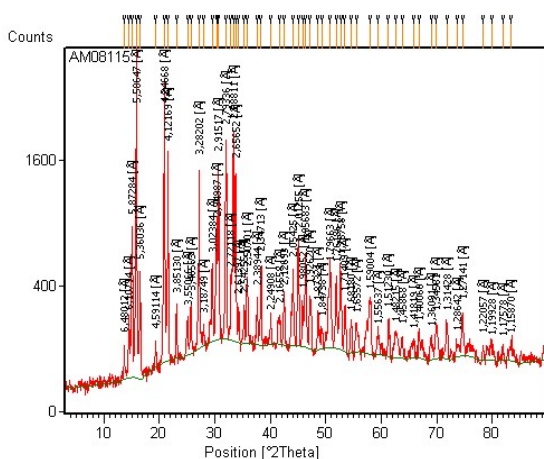
Tabela 2 – Tratamento de lixiviado aplicando excesso de reagente

PARÂMETROS MONITORADOS	EFLUENTE BRUTO	EXCESSO DE RAGENTE				
		1,7:1:1,7	1,8:1:1,8	1,9:1:1,9	2:1:2	3:1:3
DQO (mg.L ⁻¹)	2547	1898	1657	1752	1938	2083
Remoção de DQO (%)	-	26	35	31	24	18
N – NH ₃ (mg.L ⁻¹)	1501	18	12	15	20	15
Remoção de amônia (%)	-	99	99	99	99	99
Sólidos (mL.L ⁻¹)	-	140	175	240	200	400
Condutividade (S.m ⁻¹)	18	32	33	33	33	40
pH	7,7	8,5	8,5	8,4	8,4	8,3

O tratamento do lixiviado com excesso estequiométrico de 1,7 vezes apresenta características mais favoráveis para aplicação em escala real, uma vez que apresenta mesma eficiência de remoção de amônia em relação às demais concentrações testadas, com menor consumo de reagentes, menor geração de resíduo sólido e menor condutividade do efluente final, fator este que favorece a aplicação de pós-tratamento biológico. A baixa eficiência na remoção de DQO não dispensa um tratamento específico de remoção de matéria orgânica para qualquer dos ensaios realizados.

Caracterização do sólido gerado no tratamento

Para que o sólido resultante do tratamento seja devidamente aproveitado, é necessário analisar se o resíduo gerado é o mesmo desejado pela indústria agrícola. Uma das avaliações a serem realizadas é a análise por difração de raios X (DRX). Esta análise caracteriza o sólido de forma a determinar a formação do cristal desejado bem como o caráter amorfo do mesmo. As figuras 3a e 3b a seguir apresentam os difratogramas referentes aos sólidos originados no tratamento do lixiviado com excesso de reagente de 1,7 e 1,8 vezes.



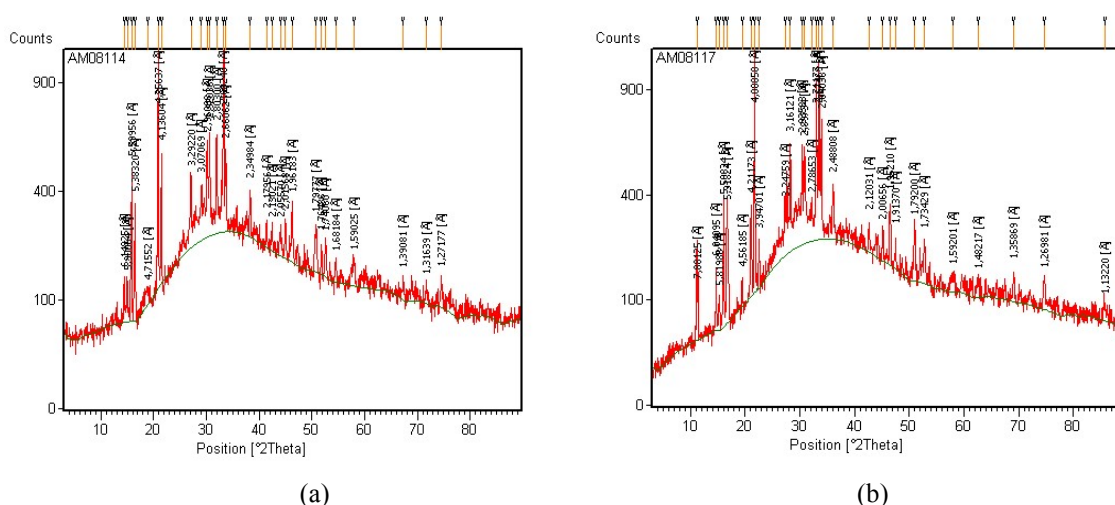


Figura 4: Espectro de difração de raios x: (a) excesso de 1,9x e (b) excesso de 2x

Custo do processo

A tabela 3 apresenta o custo do tratamento de remoção de amônia em lixiviado por precipitação considerando o custo dos reagentes aplicados ao tratamento ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) com excesso de 1,7x:

Tabela 3: Custo do processo de remoção de amônia por metrocúbico de lixiviado tratado

REAGENTES	MASSA NECESSÁRIA kg/m ³	CUSTO DO REAGENTE R\$/kg	CUSTO TOTAL R\$/m ³
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	31,4	13,00	1.275,98
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	55,4	16,00	

Dentre os itens responsáveis pelo alto custo do processo destaca-se o padrão analítico dos reagentes, uma vez que não foi possível obter o fornecimento dos mesmos com menor grau de pureza. Outro fator que inviabiliza economicamente o processo é a aplicação do excesso de reagentes, variável que se tornou até então indispensável por estar diretamente vinculada ao rendimento da reação.

Potencial de implementação em escala real

A aplicação do processo de remoção de amônia através da precipitação PAM em escala real está diretamente vinculado ao custo operacional, uma vez que tecnicamente a reação com excesso de reagentes tem alta eficiência. No entanto, alguns fatores podem viabilizar o tratamento:

Rapidez da reação: A grande vantagem da maioria dos processos físico-químicos em relação aos processos biológicos é a velocidade de reação. Um processo operado de forma manual leva cerca de 20 minutos entre a dosagem e ajuste do pH. Se automatizado, este tempo pode reduzir ainda mais, o que pode ser vantajoso principalmente para aterros com alta geração de lixiviado.

Simplicidade operacional: uma vez definidas as condições ótimas de operação, o único fator a ser monitorado durante o processo é o ajuste do pH após a dosagem dos reagentes. O uso de um medidor acoplado a bombas dosadoras torna a operação simples e confiável, não exigindo formação de nível pós-médio por parte do operador, apenas um treinamento operacional específico.

Possibilidade de comercialização do sólido: o fosfato de amônio e magnésio hexaidratado, ou estruvita, é um sólido que apresenta quantidades equimolares de fósforo, magnésio e amônia, componentes nutricionais básicos para uma grande variedade de culturas agrícolas. Segundo ULUDAG-DEMIRER *et al.* (2005), a demanda global por fertilizantes nitrogenados tem sido crescente, o que pode aumentar a procura por cristais



contendo nitrogênio e fósforo e conseqüentemente o potencial de comercialização do resíduo gerado no processo.

CONCLUSÕES

Para melhoria do rendimento da reação foi definida a concentração dos reagentes $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ a ser aplicada no tratamento, sendo necessário um excesso estequiométrico de 1,7 vezes em proporção molar para obter uma eficiência média de 99% de remoção de amônia.

O rendimento citado corresponde ao mínimo necessário para que a concentração de amônia do efluente tratado se enquadre dentro do limite estabelecido na Deliberação Normativa Conama 357/2005, sendo sugerida a aplicação de um pós tratamento para remoção da DQO, permitindo assim que o efluente fique em condição de lançamento também em relação à esta variável.

A análise do levantamento de custo revela a inviabilidade econômica do processo no atual contexto (R\$ 1275,00/m³), condição esta que pode ser amenizada se considerada a rapidez da reação, a simplicidade operacional, bem como a possibilidade de comercialização do PAM, sabendo que este sólido é formado, conforme determinado em análise de difração de raios X.

Por fim, vale ressaltar que, apesar dos avanços obtidos e do potencial de aplicação em escala real, o processo de remoção de amônia por precipitação do PAM é tecnicamente eficiente mas requer avanços na pesquisa visando a redução do custo do tratamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências financiadoras desta pesquisa, FAPEMIG, FINEP (PROSAB/Edital nº 520223/2006-3) e CNPq (bolsa DTI), bem como a Superintendência de Limpeza Urbana de Belo Horizonte por ceder o efluente para o estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC. 2005.
2. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.357, de 2005. Diário Oficial da União, Brasília (DF), 2005.
3. DEZOTTI, M., SILVA, A.C., SANT'ANNA JR., G.L., Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. Chemosphere, v. 55, p. 207-214, 2004.
4. DI PALMA, L., FERRANTELLI, P., MERLI, C., PETRUCCI, E., Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis. Waste Management, v. 22, p. 951–955, 2002.
5. HE, S., ZHANG, Y., YANG, M., DU, W., HARADA, H., Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate. Chemosphere, v. 66, p. 2233–2238, 2007.
6. KARADAG, D., AKKAYA, E., DEMIR, A., SARAL, A., TURAN, M., OZTURK, M., Ammonium removal from municipal landfill leachate by clinoptilolite bed columns: breakthrough modeling and error analysis. Ind. Eng. Chem. Res., v. 47, No 23, p. 9552-9557, 2008.
7. KURNIAWAN, T.A., LO, W., CHAN, G.Y.S., Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. Journal of Hazardous Materials, v. B129, p. 80 –100, 2006.
8. LI X. Z.; ZHAO Q. L.; HAO X. D. (1999) Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. Waste Management, vol. 19, 409 – 415.
9. MOREIRA, F.A., LANGE, L.C., FLORA, R.S., Avaliação da eficiência de remoção da amônia em lixiviado de aterro sanitário como pré e pós tratamento na digestão aeróbia e anaeróbia. 24o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), Tema III, 207, 2007.
10. RENOU, S., GIVAUDAN, J.G., POULAIN, S., DIRASSOUYAN, F., MOULIN, P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity. Journal of Hazardous Materials, v. 150, p. 468-493, 2008.



11. STRATFUL, I., SCRIMSHAW, M. D., LESTER, J. N., Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, v. 35, No. 17, p. 4191-4199, 2001.
12. ULUDAG-DEMIRER, S., DEMIRER, G.N., CHEN, S., Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3667-3674, 2005.
13. VON SPERLING, M., Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Vol. 4. Lodos Ativados. 2ª ed. BELO HORIZONTE: DESA-UFMG, v. 1, 428 p., 2002.
14. WISZNIOWSKI, J. ROBERT, D., SURMACZ-GORSKA, J., MIKSCH, K., WEBER, J. V., Landfill leachate treatment methods: Review. *Environmental Chemistry Letters*, v.4, p. 51-61, 2006.