

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

**REMOÇÃO DE AMÔNIA EM LIXIVIADO DE**  
**ATERRO SANITÁRIO COMO ESTRUVITA**

**Fernando Augusto Moreira**

**Belo Horizonte**

**2009**

**REMOÇÃO DE AMÔNIA EM LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO COMO ESTRUVITA**

**Fernando Augusto Moreira**

**Fernando Augusto Moreira**

# **REMOÇÃO DE AMÔNIA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COMO ESTRUVITA**

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

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Gerenciamento de Resíduos Sólidos

Orientadora: Liséte Celina Lange

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2009



## DEDICATÓRIA

*Este trabalho é dedicado a todos que acreditam na ciência, tecnologia e educação como principais meios de promoção social.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, por me aceitar como filho, pela saúde e oportunidade de realizar este trabalho, por ter tantas pessoas, usadas como anjos, como parte da minha vida profissional e afetiva.

À minha família: Maria Helena (minha Mãe), Rogério, Danielle, Valéria, Conceição, Leonardo, Dorinha, Cláudia, Afonso Henrique, Leonice, Lucas, Isabella, Ricardo, Nadir, Dr. Afonso Celso (*in memorian*), Cláudia Moreira e filhos, Edson Moreira, José Augusto e aos meus amados avós, Marcolino Ferreira (*in memorian*) e Nízia Fernandes (*in memorian*).

À Professora Liséte, por toda confiança, atenção, incentivo e principalmente por investir em minha carreira justamente no momento em que eu menos acreditava em uma oportunidade de crescimento profissional.

Às agências financiadoras desta pesquisa, FAPEMIG, FINEP (PROSAB/Edital nº 520223/2006-3) e CNPq (bolsa DTI), à Superintendência de Limpeza Urbana de Belo Horizonte por ceder o efluente para o estudo bem como à Universidade Federal de Minas Gerais e todo seu corpo docente, técnico e administrativo, pelo ensino público e de qualidade, sem a qual seria impossível a realização de tantos sonhos hoje concretizados.

Aos colaboradores do projeto: Srs. Paulo Roberto Bruno e Milton Saraiva da Toshiba do Brasil S.A.; Dr. Simão Pedro; Eng. Olívia, Lucilaine e Norma, profissionais do corpo técnico do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG; professora Dra. Sílvia; Andréia e Isabel, técnicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas; Dra. Sônia e Carolina do Departamento de Engenharia Química. Aos companheiros de Equipe do SIGERS, Cynthia, Míriam, Ramille, Wagner, Margarete; aos técnicos e bolsistas do Laboratório de Resíduos Sólidos do DESA: Rodrigo, Jonas, Fabrícia, Renato, Adriana, Filipe, Meyre, Kléber, Valéria, Nadine, Luana, Lineker, Laura, Gabriel, Janaína e principalmente ao Mayron e Bruno, pela dedicação profissional e voluntária.

Aos amigos do DESA Fábio, Betânia, Roberto, Cristiane Fernanda, Christiny, Érica, Graziela. Aos amigos Carlos Eduardo, Nelson, Ubiraci, Fatinha, Prof. João Fernandes, Maria Cristina, Janaína, Wilston, Everaldo, Dr. Leandro e a todos da Escola Alternativa, pela amizade sincera e despretensiosa. Enfim, a todos colaboradores que por ventura não foram aqui citados.

## RESUMO

No Brasil, a grande extensão territorial, aliada ao baixo custo operacional, tem favorecido o emprego de aterros sanitários, que progressivamente vêm substituindo os antigos lixões. Cerca de 95 % dos resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados em todo mundo são tratados em aterros sanitários. Esta técnica consiste na disposição sobre terreno natural e no confinamento em camadas cobertas por material inerte onde, por meio de processos físico-químicos e biológicos ocorre a degradação da fração orgânica dos RSU's. O líquido gerado da degradação, combinado com a água de chuva, origina um líquido percolado altamente contaminado, o lixiviado de aterro sanitário.

O lixiviado de aterro sanitário têm sido amplamente estudado por apresentar características refratárias, em função da baixa relação  $DBO_5:DQO$  em lixiviados estabilizados e da elevada concentração de nitrogênio amoniacal, sendo esta substância uma das principais responsáveis pelo caráter tóxico do mesmo.

A limitação apresentada pelos processos biológicos no que diz respeito à remoção de matéria orgânica e do próprio nitrogênio, tem motivado o estudo de processos físico-químicos para remoção de amônia merecendo destaque a precipitação na forma de estruvita (PAM). Esta técnica consiste em realizar a reação do cátion amônio presente no lixiviado com os íons fosfato e magnésio em proporções equimolares, promovendo a formação de um sólido.

No presente trabalho foi possível verificar que o maior obstáculo para difusão desta técnica é o alto consumo dos sais responsáveis pelo fornecimento dos íons fosfato e magnésio, uma vez que condições de supersaturação do meio são importantes para obter o rendimento mínimo necessário ao enquadramento da concentração de amônia nos limites estabelecidos na legislação brasileira. Tendo em vista a redução de custo, foram realizados ensaios utilizando resíduos industriais, atualmente sem aplicação, que contenham os íons fosfato e magnésio.

Os resultados indicam que o uso de resíduos industriais previamente processados e aplicados nas proporções mínimas obtidas no estudo permite obter 76% de eficiência na remoção de amônia, comprovando que é possível o uso de tais resíduos no processo citado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lixiviado de aterro sanitário, remoção de amônia, precipitação, fosfato de amônio e magnésio (PAM), estruvita.

## ABSTRACT

Landfill is one of the most widely employed methods for the disposal of municipal solid waste (MSW) around the world. Up to 95 % total MSW collected is disposed of in landfills. In Brazil, this option is certainly employed in most of the cities due to the vast territorial extension and due to low operational cost in comparison to other final treatment technologies. After landfilling, solid waste undergoes physico-chemical and biological changes. Consequently, the degradation of the organic fraction of the wastes in combination with percolating rainwater leads to the generation of a highly contaminated liquid called leachate.

The leachate generated in landfills is regularly pumped out and collected. It is rich in contaminants and must be treated before being discharged. This liquid is characterized by high concentration of refractory organic matter, ammonium and toxic compounds, especially in its mature stage (landfills with more than 5 years). These substances can lead to difficulties during biological treatment, being necessary to adjust the initial conditions to be favorable to specific biotic growth. A key contaminant is ammonia. High concentrations of ammonia within the leachate will be toxic to many biological treatments as ammonia is one of the major toxicants to living organisms.

In order to achieve the required reductions in ammonia levels, chemical precipitation has been employed. Different precipitant agents have been used for this purpose, such as calcium hydroxide, magnesium/ammonia/phosphate - MAP (precipitation as struvite). Struvite forms an insoluble compound which can be easily separated from the liquid phase.

The major problem for this technique is the high consume of salts that will provide phosphate and magnesium for the reaction, once the ideal reaction will occur under supersaturation conditions.

The aim of this study is to investigate the use of industrial wastes that contain phosphate and magnesium to achieve a cost effective process. Results indicate about 76 % ammonia removal with an initial concentration of 1500 mg/L, using two industrial wastes as source of phosphate and magnesium.

**KEY-WORDS:** ammonium removal, struvite, landfill leachate, magnesium-ammonium-phosphate (MAP), precipitation.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	7	
LISTA DE TABELAS.....	8	
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	9	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>15</b>
3.1	O LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	15
3.1.1	<i>Definição.....</i>	15
3.1.2	<i>Aspectos físico-químicos da formação do lixiviado de aterro sanitário.....</i>	16
3.1.3	<i>Características físico-químicas do lixiviado de aterro sanitário.....</i>	19
3.1.4	<i>Características operacionais do aterro sanitário de Belo Horizonte.....</i>	22
3.1.5	<i>Efeitos da amônia no ambiente aquático.....</i>	23
3.2	REMOÇÃO BIOLÓGICA DE AMÔNIA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	26
3.2.1	<i>Definição.....</i>	26
3.2.2	<i>Aplicações, vantagens e limitações.....</i>	29
3.3	REMOÇÃO DE AMÔNIA POR TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	30
3.3.1	<i>Definição.....</i>	30
3.3.2	<i>Vantagens e limitações .....</i>	30
3.4	REMOÇÃO DE AMÔNIA COMO ESTRUVITA .....	31
3.4.1	<i>Definição.....</i>	31
3.4.2	<i>Vantagens e limitações .....</i>	31
3.5	RESÍDUOS INDUSTRIAIS PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE AMÔNIA COMO ESTRUVITA .....	32
3.5.1	<i>Resíduo de magnésio.....</i>	32
3.5.2	<i>Resíduo de fosfato.....</i>	33
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
4.1	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE REAÇÃO.....	35
4.2	APLICAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE REAÇÃO EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	36
4.3	DETERMINAÇÃO DO CONSUMO DE REAGENTES .....	38
4.4	USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NA PRECIPITAÇÃO DA ESTRUVITA.....	40
4.4.1	<i>Classificação e caracterização do resíduo de fosfato e do resíduo de magnésio .....</i>	40
4.4.2	<i>Preparo do resíduo de fosfato: remoção de ferro.....</i>	41
4.4.3	<i>Preparo do resíduo de magnésio: remoção de sílica.....</i>	42
4.4.4	<i>Aplicação dos resíduos industriais .....</i>	43
4.5	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUVITA .....	45
4.6	VIABILIDADE ECONÔMICA .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>48</b>
5.1	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE REAÇÃO.....	48
5.1.1	<i>Influência da concentração dos reagentes.....</i>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
5.1.2	<i>Influência do pH e tempo de reação .....</i>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
5.1.3	<i>Influência da temperatura.....</i>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
5.2	APLICAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE REAÇÃO EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	52
5.3	REDUÇÃO DO CONSUMO DE REAGENTES .....	54
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUVITA .....	56
5.4.1	<i>Estruvita formada a partir dos reagentes puros .....</i>	56
5.5	USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NA PRECIPITAÇÃO DA ESTRUVITA.....	57
5.5.1	<i>Classificação dos resíduos industriais.....</i>	57
5.5.2	<i>Caracterização dos resíduos de fosfato e magnésio .....</i>	57

5.5.3	<i>Aplicação dos resíduos industriais</i> .....	59
5.6	VIABILIDADE ECONÔMICA .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
5.6.1	<i>Reação envolvendo dos reagentes puros</i> .....	61
5.6.2	<i>Reação envolvendo resíduos industriais</i> .....	62
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Ciclo biológico do nitrogênio.....	11
Figura 3.1. Fases de estabilização dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário .....	18
Figura 3.2. Predominância da amônia água em diferentes valores de pH a 25°C. ....	24
Figura 3.3. Etapas do processo simplificado de fosfatização.....	34
Figura 4.1. Etapas metodológicas da pesquisa .....	35
Figura 4.2. Fluxograma das etapas metodológicas.....	38
Figura 4.3. Procedimento para obtenção de extrato de lixiviado e classificação dos resíduos de brucita escura e borra de fosfato.....	41
Figura 4.4. Remoção do ferro presente no resíduo de fosfato. ....	42
Figura 4.5. Remoção de sílica presente no resíduo de magnésio. ....	43
Figura 4.6. Tratamento do lixiviado utilizando brucita escura e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .....	44
Figura 4.7. Tratamento do lixiviado utilizando borra de fosfato e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	44
Figura 4.8. Tratamento do lixiviado utilizando brucita escura e borra de fosfato .....	45
Figura 4.9. Etapas de preparo da amostra de estruvita para caracterização .....	46
Figura 5.1. Redução da concentração de $\text{N-NH}_3$ em lixiviado tratado com excesso de reagente .....	54
Figura 5.2. Eficiência de remoção de $\text{N-NH}_3$ em lixiviado tratado com excesso de reagente.....	54
Figura 5.3. Expectro de difração de raios x: excessos de 1,7x (a) e 1,8 x (b).....	56
Figura 5.4. Expectro de difração de raios x: (a) excessos de 1,9x (a) e 2x (b).....	56
Figura 5.5. Expectro de difração de raios x da amostra de brucita escura.....	58
Figura 5.6. Expectro de difração de raios x da amostra de borra de fosfato.....	58
Figura 5.7. Expectro de difração de raios x da estruvita formada a partir reação aplicando cloreto de magnésio hexahidratado e borra de fosfato.....	60
Figura 5.8. Expectro de difração de raios x da estruvita formada a partir reação aplicando fosfato de sódio duodeca hidratado e brucita escura.....	60
Figura 5.9. Expectro de difração de raios X da estruvita formada a partir reação aplicando a borra de fosfato e a brucita escura .....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Fases Variação da composição do lixiviado para aterros distribuídos em diferentes países.....	20
Tabela 3.2. Variação da composição do lixiviado para aterros brasileiros .....	21
Tabela 3.3 Composição gravimétrica dos resíduos domiciliares de Belo Horizonte .....	22
Tabela 3.4. Característica físico-química do lixiviado do aterro de Belo Horizonte. ....	23
Tabela 3.5. Fatores que influenciam no controle da nitrificação / desnitrificação.....	28
Tabela 4.1. Definição da melhor combinação de reagentes para remoção de N-NH <sub>3</sub> . ....	36
Tabela 4.2. Proporção dos reagentes investigada em função da concentração de N-NH <sub>3</sub> . ....	40
Tabela 5.1. Eficiência do processo de remoção de N-NH <sub>3</sub> em solução de NH <sub>4</sub> Cl em função da combinação de reagentes.....	48
Tabela 5.2. Influência da concentração dos reagentes na precipitação da amônia.....	49
Tabela 5.3. Influência da velocidade de mistura na eficiência de remoção de amônia.....	50
Tabela 5.4. Influência do ajuste do pH na eficiência de remoção de amônia.. ....	51
Tabela 5.5. Condições ótimas de formação do PAM para cada reação aplicada. ....	52
Tabela 5.6. Monitoramento do lixiviado bruto e tratado por precipitação do PAM.....	52
Tabela 5.7. Custo médio dos reagentes usados na pesquisa.....	53
Tabela 5.8. Tratamento de lixiviado aplicando excesso de reagente.....	55
Tabela 5.9. Caracterização do lixiviado originado das amostras de resíduos de fosfato e magnésio, conforme ABNT NBR 10005 de 31 de maio de 2004.....	57
Tabela 5.10. Eficiência do processo de remoção de amônia como estruvita a partir da aplicação de resíduos industriais.....	59
Tabela 5.11. Estimativa de custos com insumos do processo de remoção de amônia por metro cúbico de lixiviado tratado.....	61
Tabela 5.12. Custo do processo de remoção de amônia por metro cúbico de lixiviado tratado utilizando resíduos industriais.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CTRS	Central de Tratamento de Resíduos Sólidos
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
FVMP	Frequência de ocorrência dos Valores Mais Prováveis
NH <sub>3</sub>	Amônia
N-NH <sub>3</sub>	Nitrogênio Amoniacal
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amônio
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
PAM	Fosfato de Amônio e Magnésio Hexahidratado
pH	Logarítimo comum negativo da atividade de íons hidrônio em solução aquosa
pK <sub>a</sub>	Logarítimo Comum Negativo da Constante de Equilíbrio
pK <sub>s</sub>	Logarítimo comum negativo da Constante do Produto de Solubilidade
RSU's	Resíduos Sólidos Urbanos
SMLU	Secretaria Municipal de Limpeza Urbana
SS	Sólidos Suspensos
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente
ΔH	Variação de Entalpia

# 1 INTRODUÇÃO

As mudanças nos hábitos de consumo, acarretadas pelo crescimento da população economicamente ativa, têm causado diversos impactos ambientais no que diz respeito à contaminação do solo, água e atmosfera. Neste contexto, o aumento da geração de resíduos sólidos urbanos tem merecido atenção especial para o desenvolvimento de técnicas de destinação e disposição com vista à redução destes impactos.

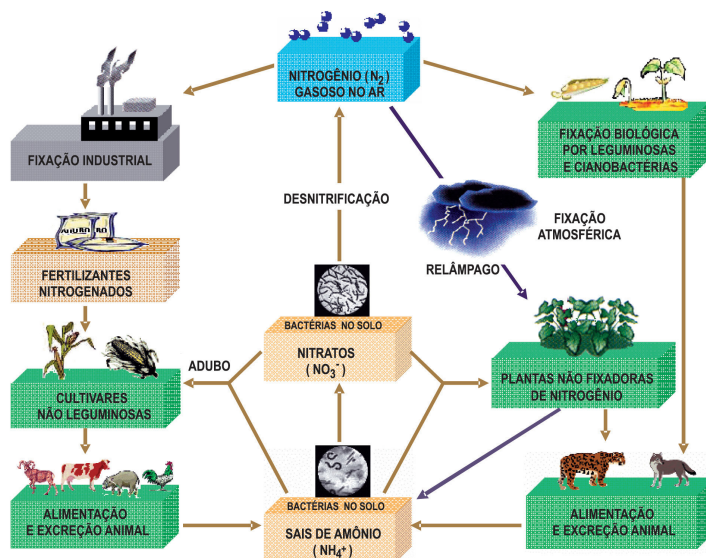
No Brasil, a grande extensão territorial, aliada ao baixo custo operacional, tem favorecido o emprego de aterros sanitários, que progressivamente vêm substituindo os antigos lixões. De acordo com Kurniawan *et al.* (2006), 95% dos resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados em todo mundo são tratados em aterros sanitários. Esta técnica, consiste na disposição final dos resíduos sobre terreno natural, através do seu confinamento em camadas cobertas com material inerte (solo) onde, por meio de processos físico-químicos e biológicos, ocorre a degradação da fração orgânica dos RSU's. O líquido gerado desta degradação combinado com a água de chuva, origina um líquido percolado altamente contaminado, denominado "lixiviado".

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido escuro, de odor nauseante, caracterizado pela elevada concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, resultante da percolação da água através dos resíduos domésticos, dispostos em aterros sanitários, em processo de decomposição. Pode conter concentrações elevadas de sólidos suspensos, metais pesados e compostos orgânicos originados da degradação de substâncias que são metabolizadas pelos microrganismos, tais como carboidratos, proteínas e lipídeos.

Em decorrência da degradação principalmente das proteínas, tem sido observado o aumento da concentração de amônia em lixiviados oriundos de aterros com diferentes tempos de operação, sendo esta substância uma das principais responsáveis pelo caráter tóxico do mesmo (KACZOREK & LEDAKOWICZ, 2006).

A formação da amônia ocorre na fase de maturação de aterros estabilizados, sendo que, em corpos d'água, a alta concentração além de ser tóxica aos peixes e microrganismos autotróficos, implica também no consumo de oxigênio dissolvido através da oxidação à forma de nitrato.

O lançamento da amônia em corpos d'água é responsável pelo desequilíbrio dentro do ciclo do nitrogênio, uma vez que o balanço deste elemento depende da combinação das atividades de fixação, nitrificação, desnitrificação, assimilação e desassimilação, conforme representado na Figura 1.1.

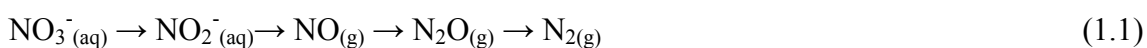


**FIGURA 1.1** Ciclo biológico do nitrogênio

Fonte: MARTINS *et al.* (2003).

A presença dos íons amônio, nitrito e nitrato estimulam o crescimento de algas e outras formas de vida fotossintetizantes em corpos d'água, que podem levar à eutrofização pela perda excessiva do oxigênio disponível e outras mudanças indesejáveis no ecossistema, além da toxicidade já confirmada atribuída à amônia (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Para restaurar o balanço de um sistema aquático é necessário explorar os mecanismos biológicos e físico-químicos dentro do ciclo do nitrogênio para eliminar o acúmulo de amônia e nitrato.

A assimilação do nitrogênio solúvel com conseqüente formação de biomassa pode ser realizada pela conversão da amônia a nitrogênio molecular por um processo de nitrificação autotrófica seguida por uma etapa de desnitrificação heterotrófica. Este é um fenômeno irreversível em que a nitrificação é feita através da oxidação aeróbia da amônia, via hidroxilamina, a nitrito e a nitrato. Já a desnitrificação é uma etapa anóxica, onde o nitrato é reduzido a nitrogênio molecular após passar por dois estágios intermediários, conforme representado esquematicamente na equação 1.1.



Dentre os sistemas propostos para aplicação do tratamento microbiológico, pode-se destacar o sistema formado por um reator aeróbio, um filtro anaeróbio, seguido por um clarificador. Outra alternativa, seria a aplicação de um biofiltro aeróbio, seguido por uma coluna anóxica/anaeróbia. Ambos apresentaram rendimento satisfatório, com eficiência próxima de 90% para remoção de amônia, conforme estudos realizados por Jokela *et al.* (2002).

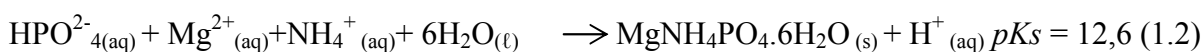
Os processos biológicos, embora eficientes e amplamente utilizados, não têm se mostrado próprio para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, devido à falta de doadores de elétrons e da alta energia requerida para promover a aeração necessária para oxidação da amônia à nitrato (HE *et al.*, 2007). No caso do efluente em questão, a elevada concentração de amônia é um complicador, uma vez que a relação matéria orgânica/amônia (DQO:N-NH<sub>3</sub>) é aproximadamente de 2:1, enquanto sistemas que operam com o rendimento citado no parágrafo anterior, têm a mesma relação da ordem de 8:1. Além do mais, pode apresentar uma ação inibidora, principalmente na remoção de matéria orgânica, devido ao caráter tóxico deste composto (JOKELA *et al.*, 2002).

Conhecendo as limitações dos processos biológicos, os processos físico-químicos têm sido amplamente estudados para remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário. Dentre estes, o *stripping* se destaca como um dos métodos mais efetivos. A remoção 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 diretamente para a atmosfera. Como em meio neutro a amônia encontra-se ionizada, é necessário promover o aumento do pH para promover o deslocamento do equilíbrio iônico aumentando desta forma a concentração de amônia livre, e portanto volátil.

Estudos realizados em escala de laboratório com lixiviado estabilizado do aterro de Thessaloniki, na Grécia, mostraram redução de 95% em relação à concentração inicial de amônia após 24 h de *stripping* em pH 11,5 (DIAMADOPOULOS, 1994 *apud* KURNIAWAN *et al.*, 2006). 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, aumentando assim, o custo operacional do processo.

Dentro deste contexto, uma das técnicas de remoção que tem sido estudada consiste na precipitação da amônia na forma de fosfato de amônio e magnésio hexahidratado (PAM). Este

processo 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, conforme representado na equação 1.2:



O PAM, também conhecido como estruvita, é um cristal branco, com estrutura cristalina ortorrômbica e de baixa solubilidade (0,0023g / 100g H<sub>2</sub>O). Sua precipitação é controlada pelo pH, condições de supersaturação, temperatura, além da presença de impurezas no meio, como íons cálcio (KIM *et al.*, 2007). Por apresentar nitrogênio e fósforo em proporções estequiometricamente definidas, apresenta valor como fertilizante, uma vez que a demanda global por nutrientes agrícolas nitrogenados está em constante crescimento (ULUDAG-DEMIRER *et al.*, 2005).

Dentre as vantagens de aplicação deste processo destaca-se a alta capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal, a simplicidade operacional, podendo ainda ser empregado na remoção de metais pesados e matéria orgânica não-biodegradável (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Resultados apresentados por Li *et al.* (1999), em estudos realizados com lixiviado proveniente do aterro de WENT (Hong Kong), mostram eficiência de remoção de 98% da concentração de nitrogênio amoniacal após 15 minutos de reação, usando os reagentes na proporção molar de 1:1:1 e pH final de 9,0.

No entanto, o maior obstáculo para difusão desta técnica é o alto custo em função do valor dos sais responsáveis pelo fornecimento dos íons fosfato e magnésio, assim como a ausência de critérios operacionais para garantir o atendimento às exigências da legislação brasileira.

Desta forma, o presente estudo se faz necessário, sendo focado nos diversos fatores que interferem no rendimento da reação, na redução de consumo de reagentes, na aplicação de resíduos industriais em substituição aos reagentes contendo fosfato e magnésio, bem como no levantamento das possíveis demandas para aplicação do sólido formado na reação, a estruvita.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a viabilidade técnica do processo de remoção de amônia de lixiviado de aterro sanitário como fosfato de amônio e magnésio hexahidratado (PAM).

### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar a influência do pH, tempo de mistura, velocidade de agitação, temperatura e concentração dos reagentes nas reações de precipitação da amônia como fosfato de amônio e magnésio hexahidratado.
- Determinar a influência do pH, tempo de mistura, velocidade de agitação, temperatura e concentração dos reagentes na de remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como fosfato de amônio e magnésio hexahidratado, de forma que a concentração final esteja dentro dos limites estabelecidos pelas legislações pertinentes.
- Estudar o processo de remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como fosfato de amônio e magnésio hexahidratado a partir da aplicação de resíduos industriais que contenham os íons necessários à reação e comparar com o uso de reagentes puros.
- Definir o custo do processo em função do consumo de reagentes e discutir propostas que possam viabilizar economicamente o tratamento.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 O lixiviado de aterro sanitário

#### 3.1.1 Definição

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 da década de 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. No período de 1992 a 1996, a geração de resíduos na cidade de Norway, Estados Unidos, cresceu 3 a 4,5 %. Já na França, no ano de 2002 a população produziu 24 milhões de resíduos sólidos urbanos (RSU), cerca de 390 kg/pessoa.

No Brasil, 90 mil toneladas de resíduo doméstico são gerados diariamente, o equivalente a aproximadamente 220 kg/pessoa ao ano (IBGE, 1991). 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 desprezível.

A busca pela sustentabilidade econômica e ambiental, tem motivado o desenvolvimento de métodos de 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 (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006), sendo que, no Brasil, esta técnica torna-se ainda mais atraente considerando a grande extensão territorial deste país. De acordo com Kurniawan *et al.* (2006), 95% dos resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados em todo mundo são tratados em aterros sanitários.

A ABNT NBR 8419/1984 define que, a disposição controlada de resíduos sólidos em aterro sanitário consiste em "uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Este

método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se for necessário".

Desta forma, a tendência mundial é para que a disposição controlada em aterro sanitário, assim como a incineração, seja um dos meios preferidos para disposição de ambos resíduos, urbanos e industriais. Por meio desta técnica, ocorre a decomposição da matéria orgânica presente no RSU através de mecanismos bioquímicos visando sua estabilização em condições controladas, até que o resíduo se torne relativamente inerte. Mas a disposição em aterro sanitário implica não apenas na formação de um sólido estabilizado, 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 líquido gerado no processo bioquímico e da água contida neste resíduo. Pode apresentar 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 e nitrogênio amoniacal 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 fisheri*, *Daphnia similes*, *Artemia salina*, *Brachydanio rerio*, entre outros), tem confirmado o potencial tóxico do lixiviado de aterro sanitário e a necessidade do tratamento para atingir os padrões de lançamento em corpos d' água (RENOU *et al.*, 2008).

### **3.1.2 Aspectos físico-químicos da formação do lixiviado de aterro sanitário**

Um resíduo orgânico previamente aterrado passa por transformações físico-químicas e biológicas em decorrência do grupo de microrganismos predominante e das características das cadeias carbônicas que formam o sólido. De maneira geral, a degradação dos RSU consiste na dissolução dos elementos minerais presentes, no transporte de partículas finas e do material solúvel pela água de percolação e, principalmente, na conversão biológica da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas (CASTILHOS JR. *et al.*, 2006). De acordo com Kurniawan *et al.* (2006), após o a disposição em um aterro sanitário a degradação do RSU distingue-se em

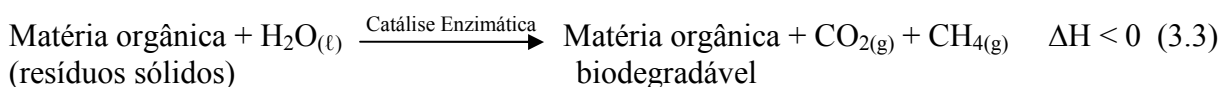
duas etapas: a primeira aeróbia de curta duração (aproximadamente um mês, em função da baixa concentração de oxigênio presente), e a segunda anaeróbia, de longa duração.

Na decomposição aeróbia (fase I) o metabolismo dos microrganismos se desenvolvem em presença de oxigênio molecular ou excepcionalmente incorporado a elementos minerais (nitratos). Os principais microrganismos são as bactérias, as leveduras e os fungos. As enzimas excretadas pelos microrganismos citados, catalisam as reações de oxidação da matéria orgânica, podendo este fenômeno ser representado genericamente pelas equações:



A consequência deste fenômeno é a produção de um lixiviado contendo uma série de metabólitos intermediários (ácidos graxos, polipeptídeos, aminos ácidos, etc.) e elevadas concentrações de sais de alta solubilidade no líquido resultante, condição esta favorecida pela elevação de temperatura promovida pelas reações (exotérmicas). Nesta fase, dá-se também, grande formação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e hidrogênio, particularmente se a umidade no interior da massa de resíduos sólidos urbanos for baixa (CASTILHOS JR. *et al.*, 2003).

A decomposição anaeróbia pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos (bactérias hidrolíticas e fermentativas, acidogênicas, acetogênicas e arqueas metanogênicas) trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica resultante da fase aeróbia em metano, dióxido de carbono, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas, conforme equação 3.3 (FILHO, 2005):



Consórcios microbianos presentes em sistemas anaeróbios de aterramento de resíduos são responsáveis pela seqüência das etapas de degradação: hidrólise de polímeros, fermentação de ácidos orgânicos e mineralização final dos resíduos com a etapa de metanogênese. (CASTILHOS JR. *et al.*, 2003).

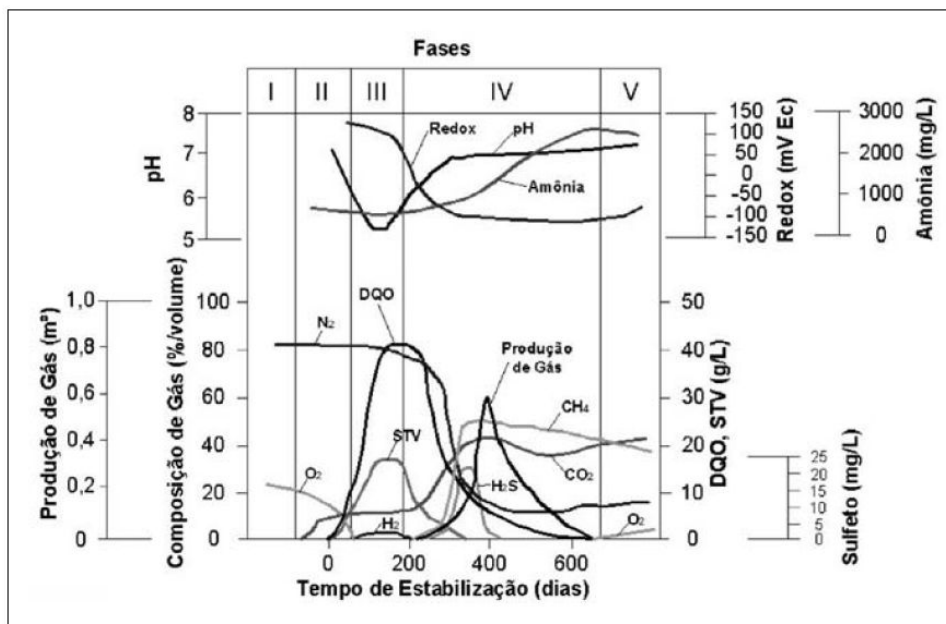
Na decomposição anaeróbia dos RSUs ocorre primeiramente a fase ácida (fase II), com formação de altas concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV), que são compostos

orgânicos de baixa massa molar (menor que 120 Da). Os AGV constituem a maior concentração dos compostos orgânicos presentes no lixiviado, sendo facilmente biodegradáveis, evidenciado pela relação  $DBO_5/DQO$  entre 0,4 e 0,5. Como os ácidos se misturam com a umidade presente no aterro, esses promovem a dissolução de nutrientes, liberando nitrogênio e fósforo disponível para o crescimento de diversas espécies de bactérias no aterro (fase III). Os gases produzidos neste processo são hidrogênio e dióxido de carbono.

Os ácidos graxos formados sofrem decomposição pelas arqueas metanogênicas, iniciando a fase metanogênica (fase IV). Nesta, ocorre redução da concentração de matéria orgânica no lixiviado em função da degradação dos AGV que são convertidos à acetato, evidenciado pelo aumento do pH a valores superiores à neutralidade.

Após a metanogênese, apenas ácidos húmicos de alto peso molecular permanecem solúveis no lixiviado (fase V), a  $DBO_5$  decresce mais que a  $DQO$ , estabilizando a relação  $DBO_5/DQO$  em valores inferiores a 0,1 (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

O gráfico da Figura 3.1 representa a degradação dos resíduos sólidos urbanos organizada em fases, desde a decomposição aeróbia até a estabilização do lixiviado:



**FIGURA 3.1.** Fases de estabilização dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário

Fonte: POHLAND & HARPER, 1985 *apud* CASTILHOS JR. *et al.*, 2006

### 3.1.3 Características físico-químicas do lixiviado de aterro sanitário

A interpretação da figura 3.1 fornece informações a respeito da degradação do resíduo sólido urbano, evidenciada pela perda de matéria orgânica na forma de moléculas gasosas, e também das alterações nas características do lixiviado.

Embora o modelo proposto por Pohland e Harper publicado em 1985 (figura 3.1) considera as alterações das características físico-química do resíduo desde seu aterramento até a estabilização em função da atividade microbiana, na prática, a composição do lixiviado depende de uma série de parâmetros, tais como, condições climáticas, modo de operação do aterro, idade do aterros, tipo e composição dos resíduos dependendo do padrão de consumo da população (MARAÑÓN *et al.*, 2008). A consequência é a formação de um efluente com diferentes composições em função da procedência do país ou região.

As características do lixiviado de aterro sanitário são normalmente representadas pelos parâmetros básicos, como demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), a relação DBO<sub>5</sub>/DQO, pH, sólidos suspensos (SS), nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), nitrogênio total (NTK) e metais pesados.

A Tabela 3.1 apresenta alguns resultados de estudos de caracterização de lixiviados de aterros sanitários localizados em diferentes países. Estes dados evidenciam que, embora a composição varie consideravelmente com as sucessivas fases aeróbia, acetogênica, metanogênica e estabilização, três tipos de lixiviado tem sido definido de acordo com a idade do aterro. A existência da relação entre idade do aterro e composição da matéria orgânica possivelmente fornecem um critério útil para a escolha de uma série de processos de tratamento.

**TABELA 3.1 – Variação da composição do lixiviado para aterros distribuídos em diferentes países.**

Idade	Aterro Sanitário	DQO mg.L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> /DQO -	pH -	SS mg.L <sup>-1</sup>	NTK mg.L <sup>-1</sup>	N-NH <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Referência
Novo	Canadá	13.800	9.660	0,70	5,80	-	212	42	HENRY <i>et al.</i> , 1897
Novo	China, Hong-Kong	15700	4200	0,27	7,70	-	-	2260	LAU <i>et al.</i> , 2001
Novo	China, Mainland	1900-3180	3700 - 8890	0,36-0,51	7,4-8,5	-	-	630 - 1800	WANG & SHEN, 2000
Novo	Grécia	70900	26800	0,38	6,20	950	3400	3100	TATSI <i>et al.</i> , 2003
Novo	Itália	19900	4000	0,20	8,00	-	-	3917	DI PALMA <i>et al.</i> , 2002
Novo	Coreia do Sul	24400	10800	0,44	7,30	2400	1766	1682	H. IM <i>et al.</i> , 2001
Novo	Turquia	35000-50000	21000-25000	0,5-0,6	5,6-7,0	-	-	2020	OZTURK <i>et al.</i> , 2003
Meia Idade	Canadá	3210-9190	-	-	6,9-9,0	-	-	-	KENNEDY & LENTZ, 2000
Meia Idade	China	5800	430	0,07	7,60	-	-	-	WANG <i>et al.</i> , 2002
Meia Idade	Grécia	5350	1050	0,20	7,90	480	1100	940	TATSI <i>et al.</i> , 2003
Meia Idade	Itália	5050	1270	0,25	8,38	-	1670	1330	FRASCARI <i>et al.</i> , 2004
Meia Idade	Polônia	1180	331	0,28	8,00	-	-	743	BOHDZIEWICZ <i>et al.</i> , 2001
Meia Idade	Taiwan	6500	500	0,08	8,10	-	-	5500	WU <i>et al.</i> , 2004
Meia Idade	Turquia	9500	-	-	8,15	-	1450	1270	KARGI & PAMUKOGLU, 2003
Velho	Brasil	3460	150	0,04	8,20	-	-	800	DEZOTTI <i>et al.</i> , 2004
Velho	Estônia	2170	800	0,37	11,50	-	-	-	ORUPOLD <i>et al.</i> , 2000
Velho	Finlândia	556	62	0,11	-	-	192	159	HOILJOKI <i>et al.</i> , 2000
Velho	França	500	7,1	0,01	7,50	130	540	430	TREBOUET <i>et al.</i> , 1999
Velho	Malásia	1433-2580	48-105	0,03-0,04	7,5-9,4	159-233	-	-	AZIZ <i>et al.</i> , 2004
Velho	Coreia do Sul	1409	62	0,04	8,57	404	141	1522	CHO <i>et al.</i> , 2002
Velho	Turquia	10000	-	-	8,60	1600	1680	1590	UYGUR & KARGI, 2004

Fonte: Adaptado de RENOU *et al.*, 2008.

Estudos realizados por Souto & Povinelli (2007) apresentam informações de caracterização do lixiviado produzido em aterros sanitários brasileiros. No trabalho, foram selecionados dados publicados referentes a 25 aterros. Desses, 18 estão localizados na região Sudeste, cinco na região Sul, um na região nordeste e um na região norte.

Ao contrário do que é dito na bibliografia internacional acerca de países de clima temperado, a transição entre “chorume novo” e “chorume velho” parece acontecer dentro de um a dois anos após o início da operação em países tropicais, e não após cerca de cinco anos. Isto pode ser devido à maior velocidade das reações de decomposição dos resíduos (em função da maior temperatura ambiente), colaborando para que o lixiviado rapidamente adquira características recalcitrantes. A Tabela 3.2. apresenta o resumo dos resultados, servindo como estimativa das características mais prováveis do lixiviado de aterros brasileiros.

**TABELA 3.2 – Variação da composição do lixiviado para aterros brasileiros**

Variável	Faixa máxima	Faixa mais provável	FVMP*
pH	5,7 - 8,6	7,2 - 8,6	78%
Alcalinidade total (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	750 - 11400	750 - 7 100	69%
Dureza (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	95 - 3100	95 - 2 100	81%
Condutividade (µS/cm)	2950 - 2500	2950 - 17 660	77%
DBO (mg/L)	< 20 - 30 000	< 20 - 8 600	75%
DQO (mg/L)	190 - 80 000	190 - 22 300	83%
Óleos e graxas (mg/L)	10 - 480	10 - 170	63%
Fenóis (mg/L de C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	0,9 - 9,9	0,9 - 4,0	58%
NTK (mg/L)	80 - 3 100	Não há	-
N-amoniaco (mg/L)	0,4 - 3 000	0,4 - 1 800	72%
N-orgânico (mg/L)	5 - 1 200	400 - 1 200	80%
N-nitrito (mg/L)	0 - 50	0 - 15	69%
N-nitrato (mg/L)	0 - 11	0 - 3,5	69%
P-total (mg/L)	0,1 - 40	0,1 - 15	63%
Sulfeto (mg/L)	0 - 35	0 - 10	78%
Sulfato (mg/L)	0 - 5 400	0 - 1 800	77%
Cloreto (mg/l)	500 - 5 200	500 - 3000	72%
Sólidos totais (mg/L)	3 200 - 21 900	3 200 - 14 400	79%
Sólidos totais fixos (mg/L)	630 - 20 000	630 - 5 000	60%
Sólidos totais voláteis (mg/L)	2 100 - 14 500	2 100 - 8 300	74%
Sólidos suspensos totais (mg/l)	5 - 2 800	5 - 700	68%
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	5 - 530	5 - 200	62%
Ferro (mg/L)	0,01 - 260	0,01 - 65	67%
Manganês (mg/L)	0,04 - 2,6	0,04 - 2,0	79%
Cobre (mg/L)	0,005 - 0,6	0,05 - 0,15	61%
Níquel (mg/L)	0,03 - 1,1	0,03 - 0,5	71%
Cromo (mg/L)	0,003 - 0,8	0,003 - 0,5	89%
Cádmio (mg/L)	0 - 0,26	0 - 0,065	67%
Chumbo (mg/L)	0,01 - 2,8	0,01 - 0,5	64%
Zinco (mg/L)	0,01 - 8,0	0,01 - 1,5	70%

\*FVMP: Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis

Fonte: SOUTO & POVINELLI, 2007.

### 3.1.4 Características operacionais do aterro sanitário de Belo Horizonte

O aterro sanitário de Belo Horizonte integra a Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) do município, localizada na região Noroeste de Belo Horizonte, às margens da BR 040, ocupando uma área de 144 hectares. Com as atividades iniciadas em 1975, funcionou durante 14 anos como aterro controlado, passando a energético no ano de 1989, época em que os gases gerados passaram a ser reaproveitados. Em 1995, passou-se a adotar a técnica de biorremediação como forma de tratar a massa de resíduos aterrada e em 2002 voltou a ser operado de forma convencional. (CATAPRETA *et al.*, 2007). As atividades da central foram encerradas em dezembro de 2007. A partir dessa data os resíduos são destinados ao aterro de Macaúbas, localizado na cidade de Sabará – MG.

Diariamente, são gerados no município de Belo Horizonte, cerca de 4.200 toneladas de RSU, cuja composição gravimétrica está representada na tabela 3.3.

**TABELA 3.3** – Composição gravimétrica dos resíduos domiciliares de Belo Horizonte

Componente	Concentração
	% <sub>(m/m)</sub>
Matéria orgânica	61,59
Papel	9,53
Plástico	10,88
Metal	2,29
Vidro	2,85
Outros	12,86
<b>Total</b>	<b>100,00</b>

Fonte: SMLU, 2004

Na CTRS, o resíduo, gerado por uma população estimada em 2,5 milhões de habitantes, era disposto em três células de aterramento, com idades operacionais de 6, 10 e 20 anos. A vazão de lixiviado produzido variava entre 0,2-0,5 L/s sendo que, antes de destinado à rede coletora para tratamento junto ao esgoto doméstico, todo líquido é armazenado em um tanque de equalização. Os resultados apresentados na tabela 3.4 referem-se à caracterização realizada ao longo do ano de 2007 no lixiviado gerado pelas células de aterramento citadas.

**TABELA 3.4** – Característica físico-química do lixiviado do aterro de Belo Horizonte

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Média</b>	<b>Min - Máx</b>
DQO	mg/L	2739	1054 - 3089
DBO <sub>5</sub>	mg/L	124	20 - 260
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,05	0,01 – 0,2
pH	-	8,2	8,0 - 8,6
Nitrogênio Total	mg/L	1352	581 -1716
Nitrogênio amoniacal	mg/L	1175	527 - 1716
Alcalinidade	mg/L	6115	672 - 8272
Cloreto	mg/L	2314	1432 - 3857
SST	mg/L	34	12 - 67
SSF	mg/L	13	2,5 - 4,2
SSV	mg/L	22	3 - 53
Fósforo Total	mg/L	23	11 -38

Fonte: Adaptado de LANGE & AMARAL, 2009

A análise físico-químicas revela as características de um lixiviado estabilizado, com valores de pH próximo a 8, elevada concentração de matéria orgânica não biodegradável e baixa relação DBO<sub>5</sub>/DQO (menor que 0,1), confirmando o caráter refratário do efluente.

Outra característica marcante do lixiviado em questão é a alta concentração de amônia, uma vez que a Resolução CONAMA N° 397, de 03 de abril de 2008 estabelece o limite de lançamento de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal total. A formação desta substância é consequência das reações de hidrólise e fermentação da fração biodegradável do substrato que ocorre na fase de maturação de aterros estabilizados, sendo que, em corpos d'água, a alta concentração além de ser tóxica aos peixes e microrganismos autotróficos, implica também no consumo de oxigênio dissolvido através da oxidação à forma de nitrato.

### **3.1.5 Efeitos da amônia no ambiente aquático**

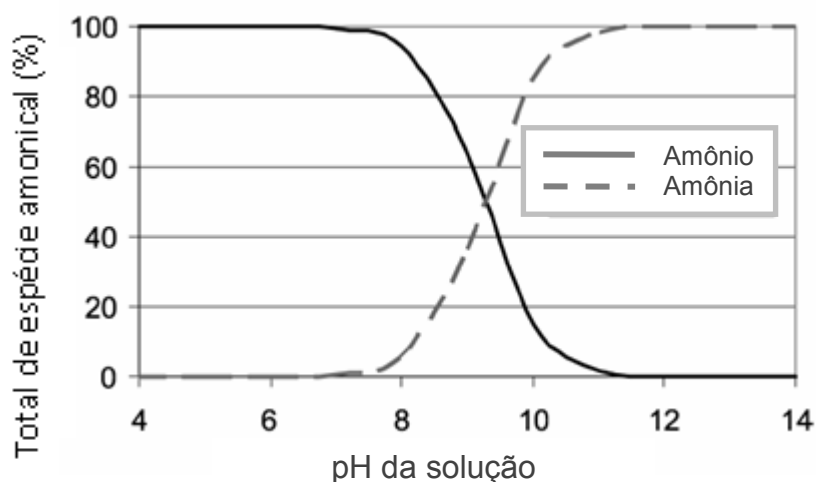
A amônia é o composto nitrogenado presente em maior concentração no lixiviado. Embora a quantidade de matéria orgânica seja reduzida significativamente em aterros sanitários, a ausência de uma via de degradação em meio anaeróbio favorece o acúmulo desta substância nos sistemas de disposição de RSUs. (BERGE *et al.*, 2006).

Os efeitos tóxicos do lixiviado de aterro sanitário bem como os problemas de eutrofização nos corpos d'água ocorridos em consequência de seu lançamento sem o devido tratamento, são atribuídos à alta concentração de nitrogênio amoniacal (KARADAG *et al.*, 2008). Em meio aquoso, a molécula de amônia encontra-se em equilíbrio com o cátion amônio, conforme equação 3.4:



A concentração total de nitrogênio amoniacal corresponde à soma das espécies  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$ , sendo que, em pH neutro, mais de 99% da amônia apresenta-se na forma iônica, juntamente com outros compostos nitrogenados, tais como nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), que são as formas oxidadas predominantes em meio aquoso (SAWYER *et al.*, 1994).

De acordo com Berge *et al.* (2005), a concentração da espécie não ionizada ( $\text{NH}_3$ ) e os efeitos tóxicos do lixiviado aumentam com o pH, indicando que a molécula de amônia é a principal forma tóxica presente no lixiviado. A figura 3.2 representa a variação da concentração desta substância em função do pH.

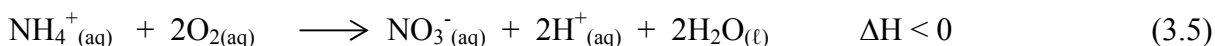


**FIGURA 3.2.** Predominância da amônia água em diferentes valores de pH a 25°C.

Fonte: Adaptado de BERGE *et al.*, 2005

A *eutrofização* consiste no crescimento excessivo de plantas aquáticas, tanto plantônicas como aderidas, em níveis que sejam considerados como causadores de interferências com os usos desejáveis do corpo d'água. Tal fenômeno é favorecido em função do potencial do nitrogênio e fósforo como nutriente.

O nitrogênio amoniacal é também um dos responsáveis pela redução da concentração de oxigênio dissolvido na água, conforme equação 3.5:



Este consumo de oxigênio é referido como demanda nitrogenada ou demanda de segundo estágio, por ocorrer em uma fase posterior à das reações de desoxigenação carbonácea.

A toxicidade da amônia consiste em determinar o potencial de inibição bacteriológica e ao crescimento de seres aquáticos em função da concentração desta substância. Vários trabalhos relatam os efeitos tóxicos da amônia no lixiviado de aterro sanitário, uma vez que concentrações de 0,25 a 0,30 mg/L de amônia livre em corpos receptores são letais para peixes (SILVA *et al.*, 2007).

Lixiviados contendo alta concentração de amônia são geralmente de difícil tratamento pelo processo biológico convencional. Estudos realizados por Li & Zao (1999) confirmam que o tratamento convencional por lodos ativados sofre influência da alta concentração de amônia, tendo uma redução na eficiência de remoção da DQO de 95 para 79% , quando a concentração de amônia aumenta de 50 para 800 mg/L.

Silva *et al.* (2004) determinaram que a elevada concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado é responsável, em parte, por sua toxicidade e não tratabilidade biológica. Este mesmo estudo relata o aumento do desempenho do tratamento biológico para remoção de DBO<sub>5</sub> e DQO (eficiência de 65% e 68% respectivamente) após promover a remoção de amônia até a concentração de 35 mg/L.

Diferentes limites de inibição aos processos de degradação anaeróbia da matéria orgânica foram verificados em estudos variados. Koster *et al.* (1984) observaram inibição com concentração de amônia livre superior a 700 mg/L. Para Hansen *et al.* (1998), a inibição foi observada somente para concentrações superiores a 1.100 mg/L de amônia livre.

Calli *et al.* (2005) observaram que nenhum efeito inibitório foi causado devido a concentração de amônia para valores de amônia livre até 161 ± 12 mg/L. O mesmo resultado foi observado em estudos referente à biodegradabilidade anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário realizado

por Amaral *et al.* (2008), onde a concentração de 130 mg/L de amônia livre não apresentou interferência na avaliação realizada.

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, 2002).

De acordo com Von Sperling (2002), as diretrizes da Comunidade Européia (CEC, 1991) estabelece, para corpos d' água sensíveis à eutrofização, que a concentração de nitrogênio total deve ser inferior a 15 mg/L para municípios com população entre 10.000 e 100.000 habitantes (ou remoção mínima de 70%) ou inferior a 10 mg/L para municípios com mais de 100.000 habitantes (ou remoção mínima de 70%). Vale destacar que a medida de nitrogênio total refere-se à todas as formas nitrogenadas presente em meio aquoso: orgânica, oxidada (nitrito e nitrato) e reduzida (amônia) (VON SPERLING, 2002).

No Brasil, apesar das pendências no que diz respeito à remoção da matéria orgânica, a Resolução CONAMA N° 397, de 03 de abril de 2008 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 conseqüência, reduzir os impactos inerentes ao seu lançamento. A seguir serão apresentadas as mais importantes técnicas mais estudadas, assim como suas principais vantagens e limitações.

## **3.2 Remoção biológica de amônia em lixiviado de aterro sanitário**

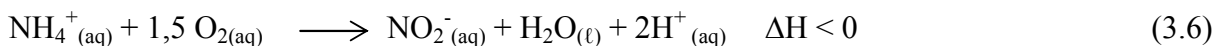
### **3.2.1 Definição**

A amônia pode ser removida do meio aquático por processos biológicos. O mais comum método é o de oxidação da amônia a nitrito e nitrato (processo de nitrificação) e subseqüente redução à nitrogênio molecular (processo de desnitrificação).

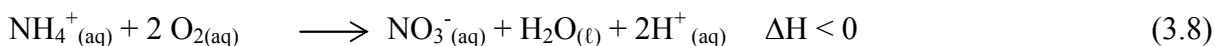
Os microrganismos envolvidos na nitrificação são autótrofos quimiossintetizantes (ou quimioautótrofos), para os quais o gás carbônico é a principal fonte de carbono, e a energia é

obtida através da oxidação de um substrato inorgânico, como a amônia, a formas mineralizadas (VON SPERLING, 2002).

A nitrificação é um conhecido processo onde a amônia é convertida a nitrito pelas bactérias do gênero *Nitrosomonas*. O nitrito é posteriormente convertido a nitrato sendo esta reação catalisada pelas bactérias do gênero *Nitrobacter*., conforme equações (SOUZA *et al.*, 2008).



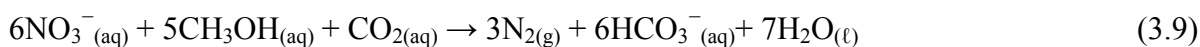
Pela estequiometria da equação pode-se verificar que 2 mol de oxigênio são requeridos para oxidação de 1 mol de amônia a nitrato (equação 3.8). No entanto, quando a oxidação é feita parcialmente a nitrito, apenas 1,5 mol de oxigênio por mol de amônia são requeridos, permitindo uma economia de 25% de oxigênio no processo (CANZIANI *et al.*, 2006). É importante observar que, além demanda oxigênio, este processo é caracterizado também pelo consumo de alcalinidade, conforme equação 3.8.



A energia liberada nestas reações é usada pelos microrganismos nitrificantes na síntese de compostos orgânicos a partir de fonte de carbono inorgânico, como dióxido de carbono, bicarbonato e carbonato. Como a taxa de crescimento destes microrganismos é bem inferior àqueles responsáveis pela remoção da matéria orgânica, o tempo de residência celular ou idade do lodo deve ser tal que propicie o crescimento das bactérias nitrificantes. Logo, o sistema é controlado pelo organismo de crescimento mais lento, no caso *Nitrosomonas*. Como as bactérias do gênero *Nitrobacter* têm taxa de crescimento mais rápido, quase não há acúmulo de nitrito no sistema (VON SPERLING, 2002).

A desnitrificação pode ser definida como um tipo de respiração anóxica. Neste processo participam vários microrganismos: quimioautotróficos, litoautotróficos e bactérias fototróficas. Entretanto, as bactérias heterotróficas são as formas predominantes no tratamento de resíduos e necessitam de uma fonte específica de carbono orgânico para promover a desnitrificação (KACZOREK & LEDAKOWICZ, 2006).

A redução heterotrófica do nitrito requer menor quantidade de substrato orgânico em relação ao nitrato. A estequiometria para o catabolismo heterotrófico do nitrito e desnitrificação do nitrato, utilizando metanol como fonte de carbono pode ser representada pelas equações :



Desta forma, a desnitrificação é realizada tanto a partir do nitrito quanto do nitrato. Quando a partir do nitrito, ocorre com economia possível de 40% de metanol.

Um processo de remoção de amônia por nitrificação / desnitrificação apresenta além da dosagem de fonte de carbono e idade do lodo, outros fatores que devem ser controlados, tais como temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e pH (CANZIANI *et al.*, 2006) estando as faixas ótimas de operação apresentadas resumidamente na tabela 3.5:

**TABELA 3.5** – Fatores que influenciam no controle da nitrificação / desnitrificação.

Variáveis	Unidade	Nitrificação	Desnitrificação
pH	-	7,2 a 8,0	6,0 a 8,0
Temperatura	°C	25 a 36	35 a 50
OD	mg/L	2,0 mg/L (min)	0,0
Alcalinidade	mg.L <sup>-1</sup> / mg.L <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,1	-
Idade do lodo	dias (20°C)	3,5 (min)	-

Fonte: Adaptado de VON SPERLING, 2002.

O item a seguir apresenta os resultados de alguns estudos referentes à remoção biológica de amônia em lixiviado de aterro sanitário utilizando processos de nitrificação / desnitrificação, bem como aspectos positivos e negativos envolvidos em sua aplicação.

### 3.2.2 Aplicações, vantagens e limitações

Os estudos envolvendo a remoção biológica do nitrogênio por nitrificação / desnitrificação pode ser realizada em reatores operados com fluxo contínuo ou em bateladas, podendo ainda o crescimento da biomassa ser feito de forma suspensa ou em meio suporte.

Im *et al.* (2001) realizaram um estudo de remoção de nitrogênio em lixiviado de aterro sanitário operando um sistema anaeróbio – aeróbio, desenvolvendo simultaneamente a metanogênese e desnitrificação no primeiro reator. Neste estudo, envolvendo um lixiviado novo (relação  $DBO_5/DQO$  maior que 0,4), foi aplicado um reator anaeróbio de fluxo ascendente contendo 70% do volume ocupado por um meio suporte inerte seguido por três reatores aeróbios operados em série e com biomassa suspensa, promovendo ainda uma taxa de recirculação no reator anaeróbio equivalente a 300%. A taxa de remoção de DQO foi de 15,2 kg DQO/m<sup>3</sup> no reator anaeróbio, enquanto a remoção máxima de N-NH<sub>3</sub> no reator aeróbio foi de 0,84kg N-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> e 0,50kg N-NO<sub>3</sub>-/m<sup>3</sup> no reator anaeróbio. O sistema se mostrou eficiente para o lixiviado em estudo, portanto deve ser considerado que o bom desempenho está associado ao correto tempo de detenção hidráulica (TDH) e a elevada  $DBO_5$  do efluente em tratamento.

Os processos biológicos, 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  $DBO_5/DQO$ , 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). No caso do efluente em questão, a elevada concentração de amônia é um complicador, uma vez que a relação matéria orgânica/amônia ( $DQO:N-NH_3$ ) é aproximadamente de 2:1, enquanto sistemas que operam com o rendimento citado no parágrafo anterior, têm a mesma relação da ordem de 8:1. Além do mais, pode apresentar uma ação inibidora, principalmente na remoção de matéria orgânica, devido ao caráter tóxico deste composto (JOKELA *et al.*, 2002).

### **3.3 Remoção de amônia por transferência de massa**

#### **3.3.1 Definição**

Conhecendo as limitações dos processos biológicos, os processos físico-químicos têm sido amplamente estudados para remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário. Dentre estes, o *stripping* se destaca como um dos métodos mais efetivos. A remoção 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 promover o deslocamento do equilíbrio iônico representado na equação 3.4, aumentando, desta forma, a concentração de amônia livre, e portanto volátil.

Ozturk *et al.* (2003) realizou estudos de remoção de amônia em escala de laboratório em amostra de lixiviado proveniente do aterro municipal de Odayeri (Turquia). Na pesquisa, a cal foi aplicada para elevar o pH do meio até 12, com posterior agitação utilizando difusores de ar com taxa de aplicação de 7,6L/min para remoção da amônia livre. Após 2h de agitação, a eficiência de remoção foi de 72%, chegando a 95% em 24h de operação.

#### **3.3.2 Vantagens e limitações**

Estudos realizados em escala de laboratório com lixiviado estabilizado do aterro de Thessaloniki, na Grécia, mostraram redução de 95% em relação à concentração inicial de amônia após 24 h de *stripping* em pH 11,5 (KURNIAWAN *et al.*, 2006). 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, aumentando assim, o custo operacional do processo.

### 3.4 Remoção de amônia como estruvita

#### 3.4.1 Definição

Outra técnica de remoção que tem recebido atenção no meio acadêmico consiste na precipitação da amônia na forma de fosfato de amônio e magnésio hexahidratado (PAM). Este processo 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, conforme representado na equação 3.11.



O PAM, também conhecido como estruvita, é um cristal branco, com estrutura cristalina ortorrômbica e de baixa solubilidade (0,0023g / 100g H<sub>2</sub>O). Sua precipitação é controlada pelo pH, condições de supersaturação, temperatura, além da presença de impurezas no meio, como íons cálcio (KIM *et al.*, 2007). Por conter nitrogênio e fósforo em proporções estequiometricamente definidas, apresenta valor como fertilizante, uma vez que a demanda global por nutrientes agrícolas nitrogenados está em constante crescimento (ULUDAG-DEMIRER *et al.*, 2005).

#### 3.4.2 Vantagens e limitações

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). Resultados apresentados por Li *et al.* (1999), em estudos realizados com lixiviado proveniente do aterro de WENT (Hong Kong), mostram eficiência de remoção de 98% da concentração de nitrogênio amoniacal após 15 minutos de reação, usando os íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:Mg<sup>2+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na proporção molar de 1:1:1 e pH final de 9,0.

Estudos realizados por Yokoyama *et al.*, (2007) indicam que, para obter remoção de 90% do nitrogênio amoniacal presente em lixiviados de aterro sanitário, é necessário um excesso de 200% dos reagentes, tendo por consequência o aumento significativo no investimento necessário à manutenção desta técnica de tratamento.

Sabendo que o maior obstáculo para difusão desta técnica é o alto consumo dos sais responsáveis pelo fornecimento dos íons fosfato e magnésio, o que acarreta em um alto custo operacional (ALTINBAS *et al.* 2003), o presente estudo se faz necessário, sendo focado nos diversos fatores que interferem no rendimento da reação, na redução de consumo de reagentes, bem como no levantamento das possíveis demandas para aplicação do sólido formado na reação, a estruvita.

### **3.5 Resíduos industriais para aplicação no processo de remoção de amônia como estruvita**

Conforme apresentado no item 3.4, a limitação para consolidação da precipitação da amônia como estruvita está vinculada ao custo do processo.

Em função deste fator, a aplicação dos resíduos industriais que contenham os íons fosfato e magnésio pode ser uma alternativa promissora com vistas à viabilidade econômica do processo.

Neste estudo, os resíduos pesquisados para fornecimento dos íons fosfato são originados dos processos de tratamento de superfície metálica por fosfatização (borra de fosfato). Já os íons magnésio, são retirados do resíduo denominado brucita escura, originado da decomposição térmica da magnesita ( $MgCO_3$ ) aplicada à produção de refratários cerâmicos.

#### **3.5.1 Resíduo de magnésio**

A magnesita é um mineral onde predomina em sua composição o carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ), utilizado principalmente na fabricação de refratários básicos e de diversos compostos químicos. De acordo com Duarte (2005), cerca de 321 mil toneladas de magnesita são extraídas anualmente para atender apenas a indústria de refratários.

A calcinação do mineral pode ser feita nas temperaturas de 800°C e 2000°C. No primeiro caso, produz-se a chamada magnésia cáustica utilizada na fabricação de cimento sorel, fertilizantes, indústria química, etc. Esse material contém 95% de MgO e concentração de  $SiO_2$  inferior a 2%. A calcinação do mineral na temperatura de 2.000°C resulta no sinter, empregado na fabricação de refratários básicos para a siderurgia, indústria de cimento, vidro, dentre outras. Esse produto contém 94% MgO; 1,5% de  $SiO_2$ ; 2%  $Fe_2O_3$  e densidade aparente superior a 3,3 g/cm<sup>3</sup> (SAMPAIO & ALMEIDA, 2002).

Em ambos os processos de calcinação, para obtenção da magnésia cáustica ou do sinter, ocorre a decomposição térmica do carbonato de magnésio, conforme representado pela equação 3.12.



O material particulado deste é retido por meio de filtros de manga, tendo como principais características a baixa granulometria, alta concentração de magnésio (cerca de 35%) e presença de finas partículas de carvão, proveniente da queima incompleta do combustível de alimentação do forno. Este resíduo, denominado *brucita escura*, atualmente não tem aplicação economicamente viável na indústria de refratários, constituindo um passivo ambiental do processo de descarbonatação da magnesita.

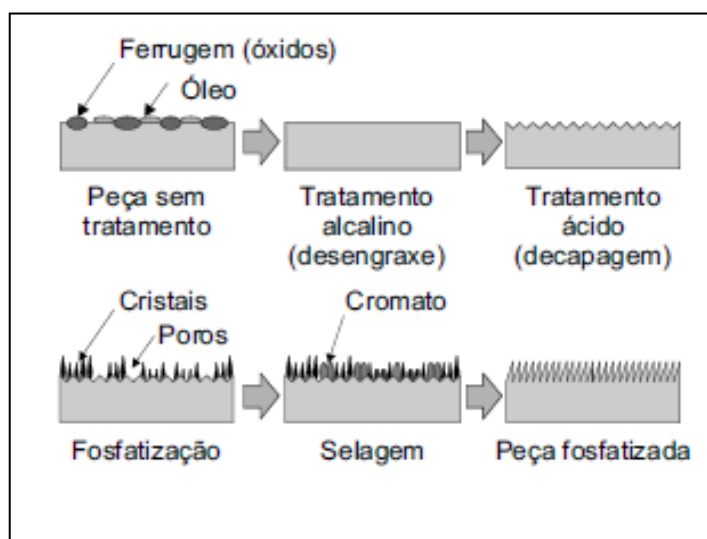
### 3.5.2 Resíduo de fosfato

Um dos fatores de maior importância para o bom desempenho da pintura de superfícies metálicas é o preparo da superfície. As tintas aderem aos metais por ligações físicas, químicas ou mecânicas. As duas primeiras ocorrem através de grupos de moléculas presentes nas resinas das tintas que interagem com grupos existentes nos metais. A ligação mecânica se dá sempre associada a uma das outras duas e implica na necessidade de uma certa rugosidade na superfície.

Preparar a superfície do aço significa executar operações que permitam obter limpeza e rugosidade. A limpeza elimina os materiais estranhos, como contaminantes, óleos e graxas oxidações e tintas mal aderidas, que poderiam prejudicar a aderência da nova tinta. A rugosidade aumenta a superfície de contato e também ajuda a melhorar esta aderência. O grau de preparação de superfície depende de restrições operacionais, do custo de preparação, do tempo e dos métodos disponíveis, do tipo de superfície e da seleção do esquema de tintas em função da agressividade do meio ambiente (GNECCO *et al.*, 2003).

Dentre os processos de preparo de superfícies metálicas usados na indústria metalúrgica, destaca-se a fosfatização por imersão. Este, consiste em criar na superfície metálica, após a remoção de impurezas, cristais de fosfato do metal, convertendo-a de metálica a não metálica. Por conseqüência, a fosfatização melhora a aderência das tintas e torna a superfície metálica

até 700 vezes mais resistente à corrosão (GNECCO *et al.*, 2003). A Figura 3.3 representa o processo simplificado de tratamento de superfície por fosfatização.



**FIGURA 3.3.** Etapas do processo simplificado de fosfatização.

Fonte: GNECCO *et al.*, 2003

Na formação dos cristais na etapa de fosfatização, ocorre a formação de depósito de fosfato constituído de  $x\text{FeHPO}_4 \cdot y\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (GENTIL, 2007). Portanto, na formação desta camada de proteção, é originado um resíduo denominado *lama de fosfato* ou *borra de fosfato*, formado a partir da reação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  (originados pela oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  presentes em solução) com o íon fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), formando, o fosfato de ferro ( $\text{FePO}_4$ ), representado de forma simplificada pela equação 3.13.



Estudos de caracterização realizados por Giffoni & Lange (2005) demonstram que os principais constituintes da borra são ferro, zinco, níquel e sódio em função do ataque na superfície metálica e da constituição da mistura ácida do tanque de fosfatização.

Os resultados obtidos nos ensaios classificam o resíduo como Classe II – A (não perigoso e não inerte), tendo em vista que o extrato solubilizado apresentou resultados acima do limite estabelecido pelo anexo G da NBR 10004/04 para os parâmetros alumínio, manganês, zinco e sódio. O ensaio de lixiviação não apresentou nenhum resultado acima dos limites estabelecidos no anexo F, descartando, portanto a classificação do resíduo como perigoso (Classe I) (GIFFIONI & LANGE, 2005).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa, realizada em escala de laboratório, foi dividida em três etapas, conforme representado na Figura 4.1 e descritas nos itens abaixo.



FIGURA 4.1. Etapas metodológicas da pesquisa.

### 4.1 Definição das condições ótimas de reação

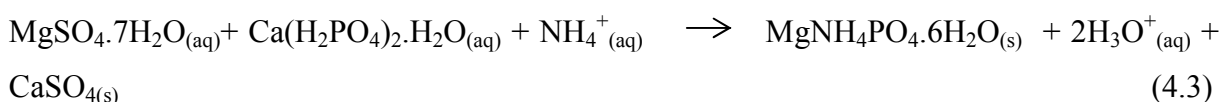
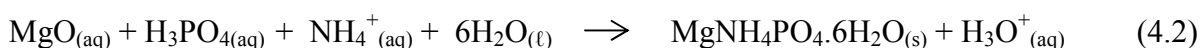
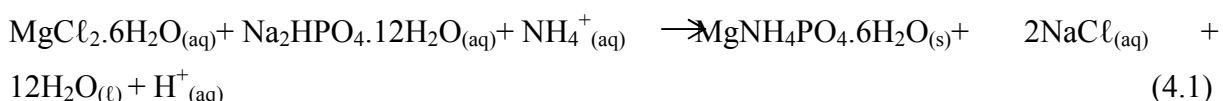
O lixiviado utilizado para a realização dos experimentos proveio do Aterro Sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) da cidade de Belo Horizonte / MG – Brasil, cujas características foram apresentadas no item 3.1.4. As amostras foram coletadas e caracterizadas entre março de 2007 e janeiro de 2009, período de desenvolvimento experimental da pesquisa.

A definição das condições ótimas de reação, bem como todas as etapas da pesquisa, foram efetuadas em escala de laboratório utilizando equipamentos *jar test*. Esta etapa consistiu em determinar a influência dos fatores que interferem na reação, tais como, tipo e proporção dos reagentes, pH, e velocidade de agitação. Em um primeiro momento da pesquisa os ensaios foram realizados em solução de cloreto de amônio de concentração de 1000 mg/L, preparada a partir de reagente padrão analítico (p.a). A influência da temperatura na eficiência da reação não foi avaliada por ser um parâmetro de difícil controle e auto custo, no caso de aplicação em escala real.

A escolha da melhor combinação de variáveis foi feita aplicando o método estatístico de otimização univariada, determinada a partir da medida da eficiência de remoção da amônia, através da análise de nitrogênio amoniacal pelo método Kjeldahl. Os métodos analíticos foram realizados de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

#### 4.1.1 Definição da combinação de reagentes

A eficiência de remoção de amônia foi testada a partir de reagentes distintos, diferenciando por isso os subprodutos formados. A escolha foi fundamentada nos estudos realizados por LI & Zao (1999) em lixiviados oriundos do aterro sanitário de Hong Kong, que têm características similares ao lixiviado produzido no aterro municipal de Belo Horizonte. Os reagentes usados nesta etapa da pesquisa são aqueles representados pelas equações a seguir:



As combinações de reagentes foram testadas em condições idênticas, conforme Tabela 4.1.

**TABELA 4.1** – Definição da melhor combinação de reagentes para remoção de N-NH<sub>3</sub>.

Variáveis da reação	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	MgO + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O + Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
Proporção dos reagentes	1:1:1	1:1:1	1:1:1
pH antes da reação	não ajustar	não ajustar	não ajustar
pH após a reação	8,5	8,5	8,5
Tempo de mistura	15 min	15 min	15 min
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Velocidade de agitação	100 rpm	100 rpm	100 rpm

Para cada reação foram realizados três ensaios em batelada. Nas amostras, coletadas após 15 minutos término da reação, foram quantificadas as concentrações de nitrogênio amoniacal, sendo analisadas, no total, nove amostras em cada condição testada para a determinação da eficiência de cada reação.

Os resultados obtidos foram avaliados a partir do método estatístico de otimização univariada. Este método consiste em definir as variáveis do experimento seguinte a partir do resultado do experimento anterior. Logo, a combinação de reagentes que apresentou a maior eficiência foi aquela escolhida para a sequência da pesquisa.

#### **4.1.2 Influência da concentração dos reagentes**

No estudo realizado por Li & Zao (1999) em lixiviados do aterro sanitário de Hong Kong, foram testadas várias concentrações os reagentes afim de determinar a melhor proporção dos mesmos e sua influência no rendimento da reação. Neste estudo, afim de reduzir o número de ensaios, foram verificadas as eficiências de reação em apenas três proporções de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ , são elas: 1:1:1; 1:2:1 e 2:1:1. Aos demais parâmetros que interferem na no processo permaneceram inalterados. As amostras foram coletadas após 15 minutos do término da reação, sendo realizado um total de nove análises de nitrogênio amoniacal para a determinação da eficiência cada reação em cada condição testada. O método de otimização univariada foi aplicado para a definição da melhor concentração a ser aplicada.

#### **4.1.3 Definição da velocidade de agitação**

A influência da velocidade de agitação para o processo de precipitação da estruvita foi executada utilizando os reagentes definidos no item 4.1.1, permanecendo as demais condições inalteradas. Foram realizados três ensaios em bateladas aplicando as velocidades de agitação de 60, 100 e 120 rpm, ajustadas no equipamento jar teste. As amostras foram coletadas após 15 minutos do término da reação, sendo realizado um total de nove análises de nitrogênio amoniacal para a determinação da eficiência cada reação em cada condição testada. O método de otimização univariada foi aplicado para a definição da velocidade de agitação.

#### **4.1.4 Controle do pH da reação**

Os ensaios para definição do pH de reação envolveram duas condições pesquisadas. Na primeira, o pH foi ajustado a 8,5 apenas após a conclusão da reação, valor foi escolhido em função da maior estabilidade do sólido nesta faixa de pH ( $pK_s = 12,6$ ). O segundo ensaio procedeu ao pH constante de 8,5 durante os quinze minutos de reação. As amostras provenientes de cada ensaio foram coletadas após 15 minutos do término da reação, sendo realizado um total de nove análises de nitrogênio amoniacal para a determinação da eficiência

cada reação em cada condição testada. O método de otimização univariada foi aplicado para a definição do controle do pH da reação.

## 4.2 Aplicação das condições ótimas de reação em lixiviado de aterro sanitário

A combinação de variáveis definidas na etapa anterior da pesquisa foi aplicada em amostras de lixiviado de aterro sanitário. A Figura 4.2 representa o fluxograma bem como os parâmetros monitorados em cada passo realizado nas duas etapas.

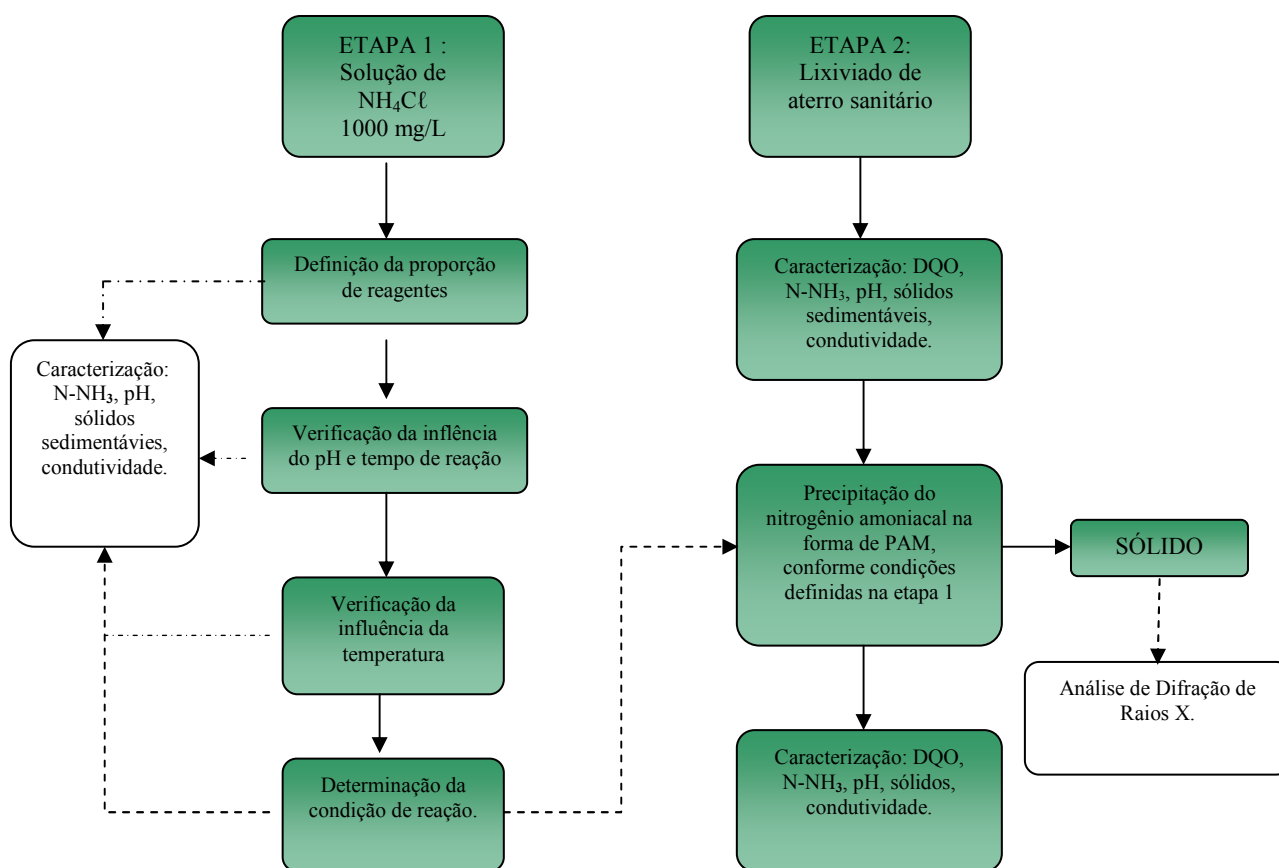


FIGURA 4.2. Fluxograma das etapas metodológicas

## 4.3 Determinação do consumo de reagentes

A investigação das variáveis que controlam a precipitação da estruvita, cuja metodologia foi apresentada no item anterior, foi também realizada por STRATFUL *et al.* (2001). No estudo, com solução aquosa de fosfato, magnésio e amônia, foram verificados alguns fatores que influenciam nas condições de precipitação do PAM, sendo eles, pH, tempo de reação e excesso de reagentes.

O excesso dos reagentes (fosfato e magnésio) deve ser tal que permita promover a remoção de amônia aos níveis estabelecidos no CONAMA 357/2005. Como um dos objetivos do trabalho é avaliar a viabilidade econômica deste processo, fez-se necessário estabelecer a proporção mínima destes reagentes capaz de alcançar a remoção desejada.

A avaliação consistiu em variar a proporção dos íons citados em relação à concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado, considerando a estequiometria da reação. Desta forma, nos ensaios foram testadas as razões estequiométricas de  $Mg^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$  de 0,5 mol a 3 mol, sendo obtido o rendimento da reação para cada proporção em função da remoção média de nitrogênio amoniacal, analisada pelo método Kjeldahl conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

A Tabela 4.2 apresenta a quantidade de cada reagente consumida no ensaio em função da concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado. Para cada reação foram realizados três ensaios em batelada. Nas amostras, coletadas após 15 minutos término da reação, foram quantificadas as concentrações de nitrogênio amoniacal, sendo analisadas, no total, nove amostras em cada condição testada para a determinação da eficiência do processo de remoção de amônia como estruvita.

**TABELA 4.2** – Proporção dos reagentes investigada em função da concentração de N-NH<sub>3</sub>.

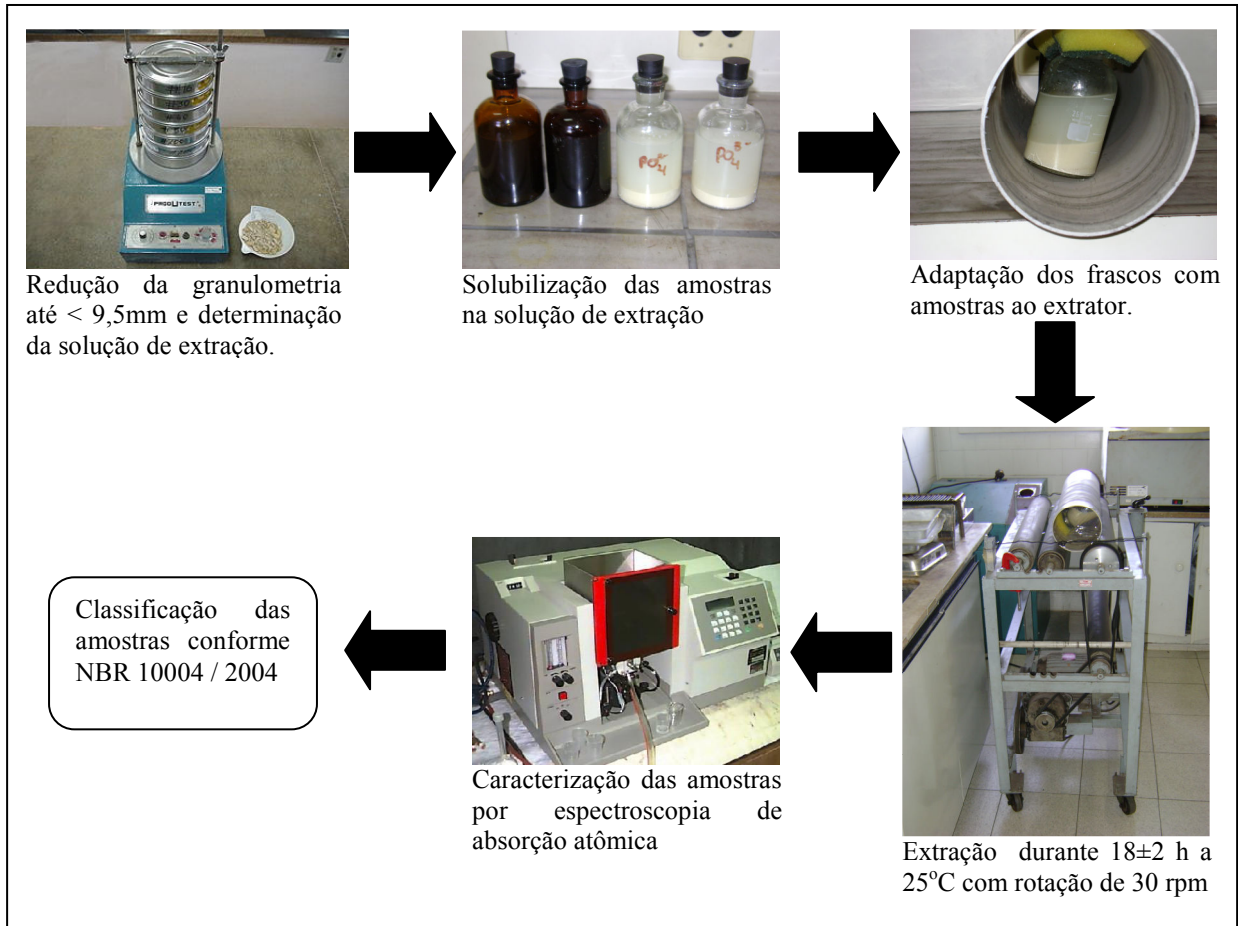
Proporção de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> e Mg <sup>2+</sup> por mol de N-NH <sub>3</sub>	Concentração de N-NH <sub>3</sub> no lixiviado (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração iônica (g.L <sup>-1</sup> )			Massa de reagente (g)	
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O
0,5	1,5	1,6	1,1	4,2	9,0	15,9
1	1,5	1,6	2,1	8,2	17,5	30,8
1,1	1,5	1,6	2,4	9,4	20,0	35,3
1,2	1,5	1,6	2,6	10,1	21,7	38,1
1,3	1,5	1,6	2,8	11,1	23,7	41,7
1,4	1,5	1,6	3,1	11,9	25,5	44,9
1,5	1,5	1,6	3,2	12,6	27,1	47,7
1,6	1,5	1,6	3,5	13,6	29,2	51,4
1,7	1,5	1,6	3,7	14,5	31,0	54,6
1,8	1,5	1,6	3,9	15,3	32,8	57,8
1,9	1,5	1,6	4,1	16,2	34,6	61,0
2,0	1,5	1,6	4,2	16,3	35,0	61,6
3,0	1,5	1,6	6,3	24,5	52,5	92,5

#### **4.4 Uso de resíduos industriais na precipitação da estruvita**

Embora a procedência seja conhecida, para verificar a aplicabilidade de determinado resíduo na pesquisa, o mesmo deve ser classificado e caracterizado previamente aos ensaios de precipitação. A seguir será apresentada a metodologia usada na classificação e caracterização destes sólidos.

##### **4.4.1 Classificação e caracterização do resíduo de fosfato e do resíduo de magnésio**

A classificação foi efetuada com o objetivo de verificar seu potencial de risco à saúde humana e ao meio ambiente representada pela solubilização de possíveis compostos tóxicos destes sólidos. Para tal, foi realizado o ensaio de lixiviação conforme a ABNT NBR 10005 de 31 de maio de 2004. De acordo com a norma, o ensaio consiste em determinar a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator. Após a realização, o resíduo pode ser classificado como perigoso ou não perigoso, sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte e inerte, conforme ABNT NBR 10004 de 31 de maio de 2004. O fluxograma da Figura 4.3 representa as principais etapas de execução do ensaio de lixiviação.



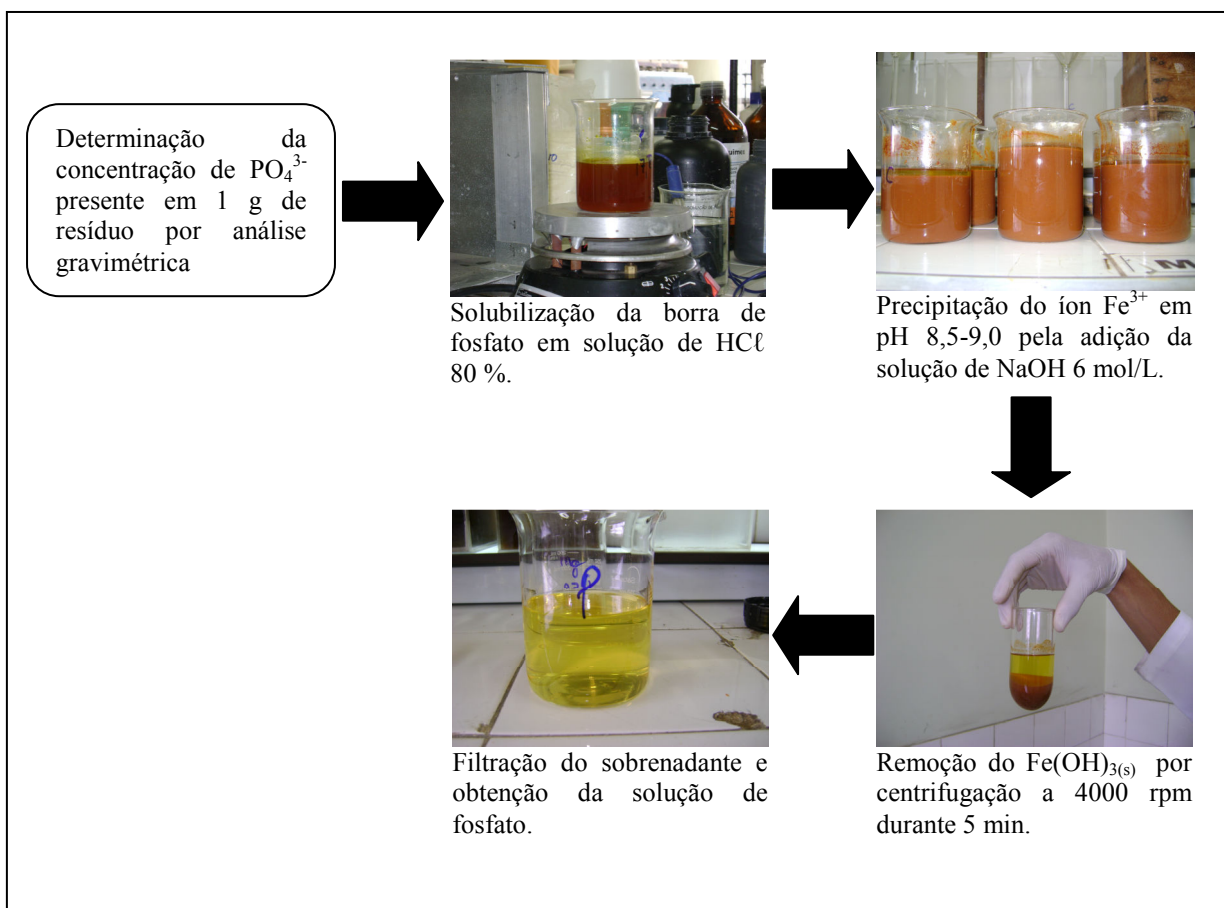
**FIGURA 4.3.** Procedimento para obtenção de extrato de lixiviado e classificação dos resíduos de brucita escura e borra de fosfato.

#### 4.4.2 Preparo do resíduo de fosfato: remoção de ferro

Devido à baixa solubilidade do fosfato de ferro e em função da reação de formação da estruvita ser realizada pelo fosfato na forma solúvel (iônica), fez-se necessário promover a solubilização do sólido em meio ácido com posterior precipitação do ferro na forma de hidróxido:



A baixa solubilidade do hidróxido de ferro III em meio básico permite a obtenção de uma solução de fosfato teoricamente isenta de ferro, sendo obtida conforme mostra a Figura 4.4.



**FIGURA 4.4.** Remoção do ferro presente no resíduo de fosfato.

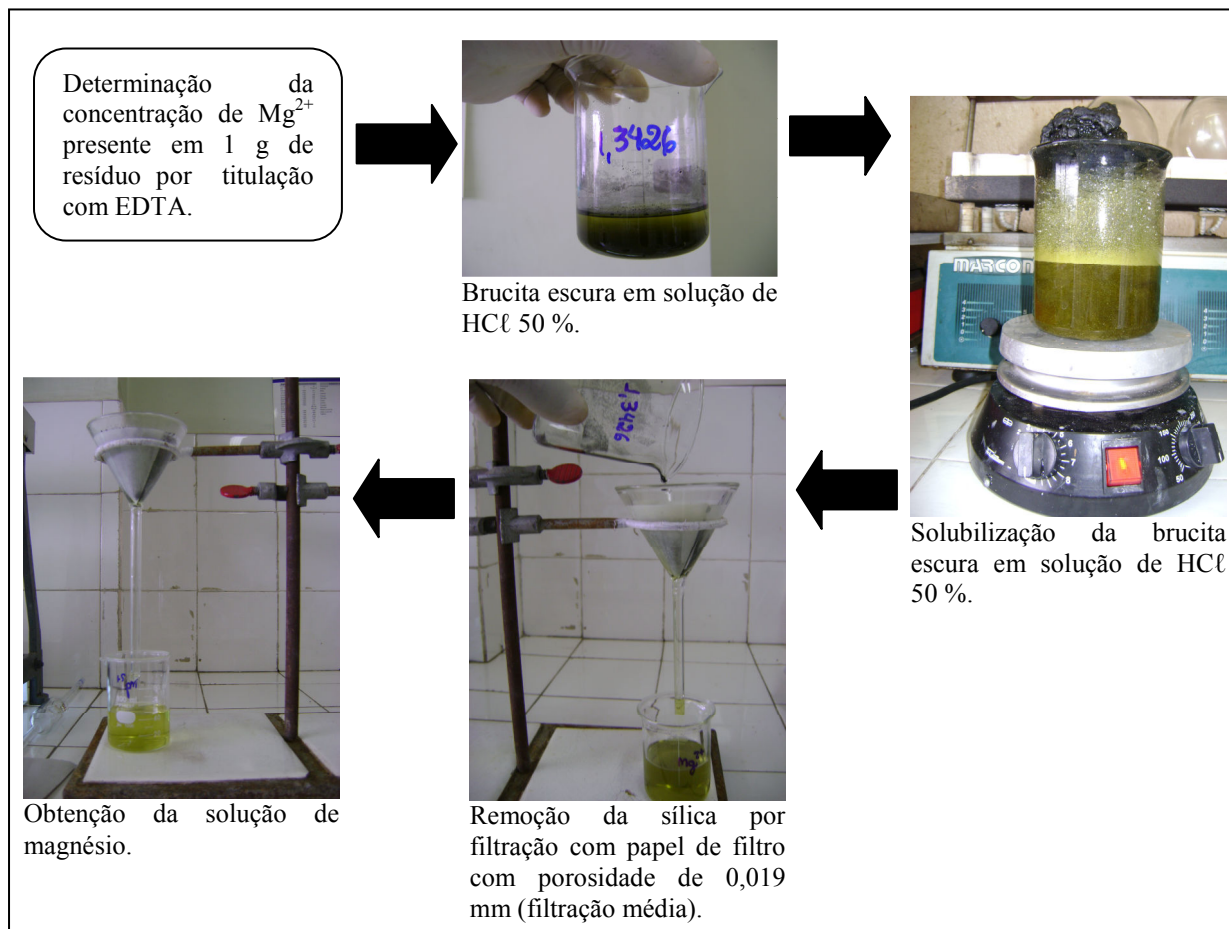
Devido à alta concentração de fosfato no resíduo, a determinação da concentração deste íon foi possível apenas em 1 g de amostra, pelo método gravimétrico de precipitação na forma de fosfomolibdato de amônio. Somente a partir do resultado da análise é que foi medida a massa de resíduo necessária para reagir com a amônia presente no lixiviado.

#### 4.4.3 Preparo do resíduo de magnésio: remoção de sílica

Antes da aplicação da brucita escura em substituição ao cloreto de magnésio hexahidratado, foi determinada a concentração dos íons magnésio presentes no resíduo por complexiometria com EDTA.

No procedimento de abertura da amostra, também efetuada com solução de ácido clorídrico, foi observada a presença de sílica na mesma. Como um dos objetivos do trabalho é obter a estruvita com características viáveis à comercialização, foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia de solubilização e remoção de sílica do resíduo em questão, visando

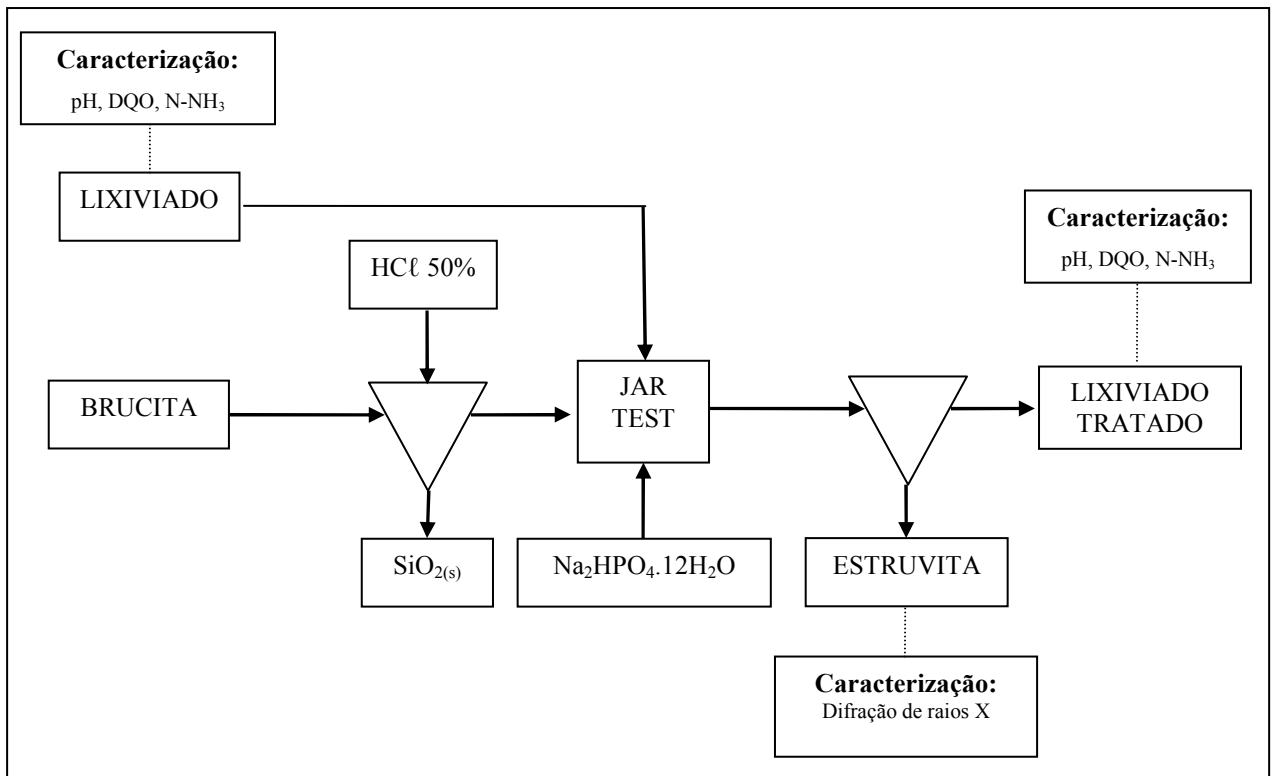
minimizar a contaminação no PAM a ser formado no tratamento do lixiviado, conforme apresentado na Figura 4.5.



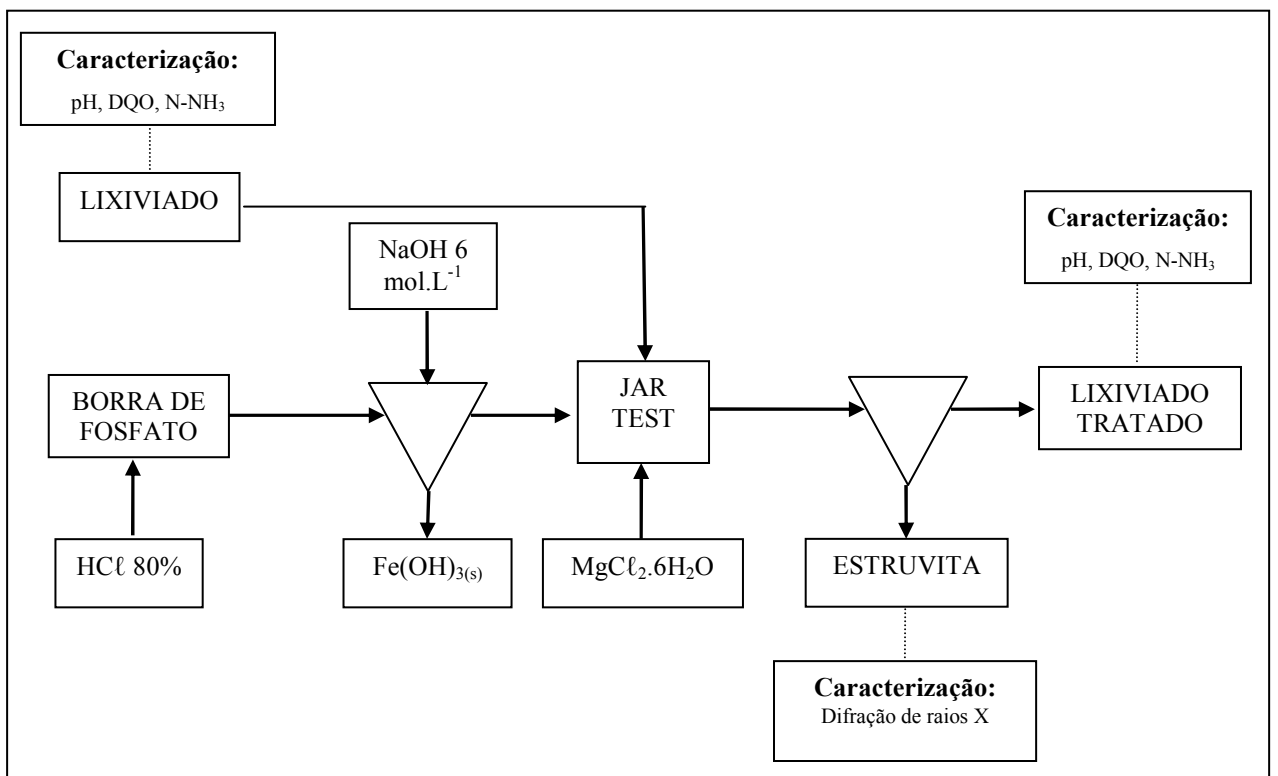
**FIGURA 4.5.** Remoção de sílica presente no resíduo de magnésio.

#### 4.4.4 Aplicação dos resíduos industriais

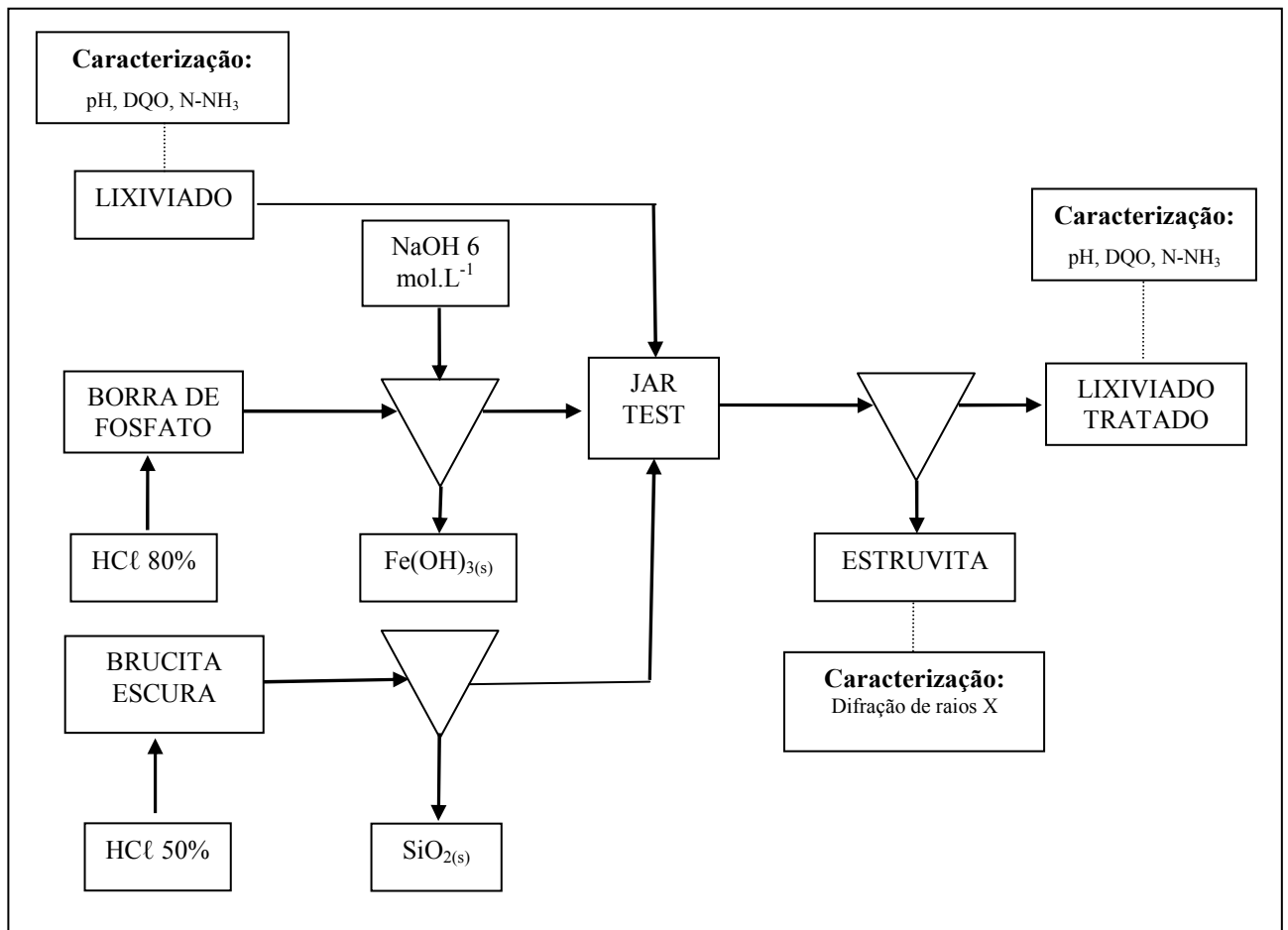
Concluída a classificação, caracterização e purificação dos resíduos industriais, os mesmos foram aplicados ao tratamento de lixiviado visando a remoção de amônia bem como a formação da estruvita. Vale destacar que as condições de reação bem como a proporção mínima utilizada nesta etapa foram definidas nos itens 4.2 e 4.3. As Figuras 4.6 a 4.8 apresentam os fluxogramas utilizando estes resíduos.



**FIGURA 4.6.** Tratamento do lixiviado utilizando brucita escura e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O



**FIGURA 4.7.** Tratamento do lixiviado utilizando borra de fosfato e MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

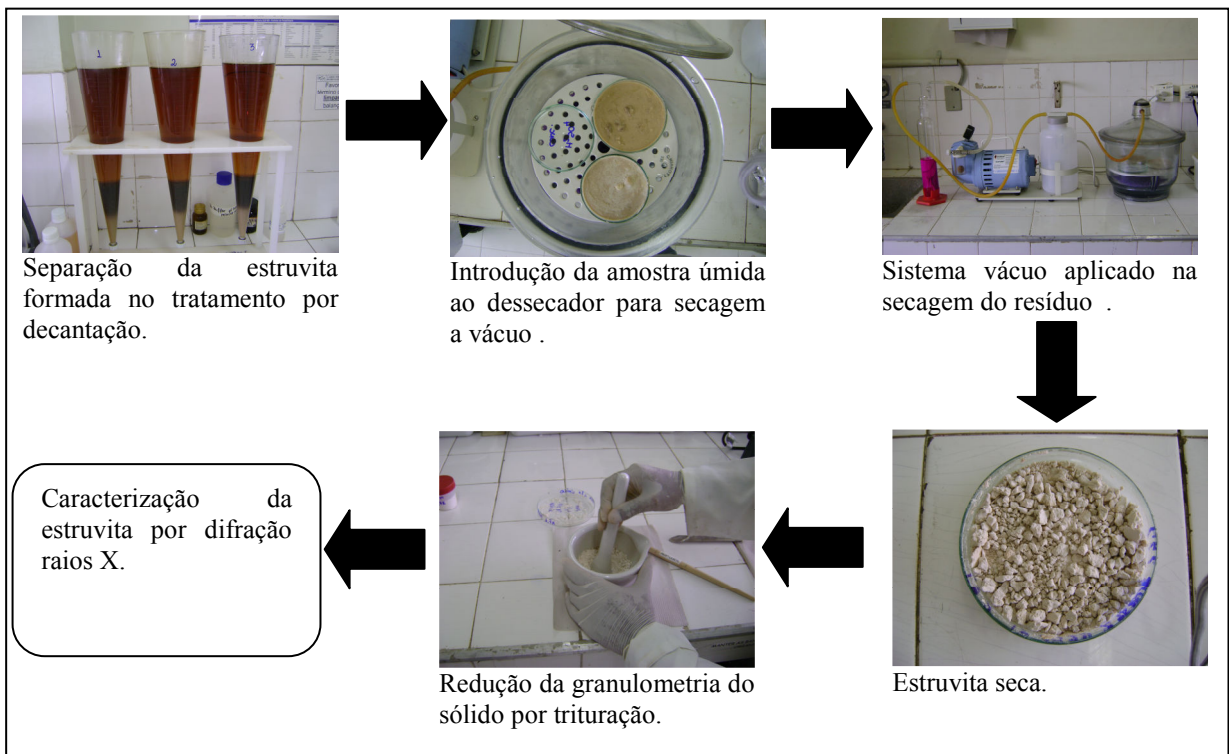


**FIGURA 4.8.** Tratamento do lixiviado utilizando brucita escura e borra de fosfato

#### 4.5 Caracterização da estruvita

Apesar do método de tratamento em estudo ter como principal objetivo a remoção de amônia presente em meio aquoso, o diferencial da reação de precipitação é a formação do fosfato de amônio e magnésio hexahidratado, que, por conter concentrações estequiométricas de nitrogênio e fósforo, pode viabilizar sua aplicação como fertilizante agrícola (ULUDAG-DEMIRER *et al.*, 2005).

Por este motivo, foi investigada a formação desta substância no tratamento do lixiviado de aterro sanitário, tanto a partir de reagentes puros ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ) quanto a partir dos resíduos industriais (brucita escura e borra de fosfato). A Figura 4.9 representa as etapas aplicadas no preparo para caracterização da estruvita, desde sua secagem até a análise química.



**FIGURA 4.9.** Etapas de preparo da amostra de estruvita para caracterização.

Por se tratar de um composto hidratado, a secagem da estruvita foi realizada a vácuo a fim de prevenir qualquer alteração na estrutura do sólido por um eventual aumento de temperatura. Neste procedimento, a amostra foi introduzida em um dessecador contendo ácido sulfúrico concentrado, permanecendo sob vácuo durante 48 h.

O princípio de secagem se baseia no aumento da pressão de vapor das moléculas de água promovido pelas condições de baixa pressão no interior do dessecador. Assim, as partículas no estado gasoso são adsorvidas pelo ácido sulfúrico, garantindo que as mesmas não venham a condensar novamente na amostra. Por haver uma diluição do ácido, este deve ser substituído após um intervalo de 24 h.

A amostra seca foi analisada por difração de raios-X. A difração de raios-X (DRX) possibilita a identificação dos minerais presentes bem como o estudo as características cristalográficas destes minerais. O equipamento é basicamente um tubo emissor de raios-X, uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detector que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio consiste em incidir um feixe de raios-X (de comprimento de onda conhecido), sobre uma camada fina de pó, que gira no centro do goniômetro. Como

consequência o feixe se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, obtendo-se o correspondente (SANTOS, 1975).

Nesta pesquisa, a DRX teve como objetivo determinar a formação do cristal desejado bem como o caráter amorfo do sólido. O equipamento utilizado consistiu em um difratômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura  $0,06^\circ 2\theta.s^{-1}$ , tempo de contagem de 1s e método de varredura  $3^\circ$  até  $90^\circ 2\theta$ . O método, semi-quantitativo, baseia-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão de dados.

#### **4.6 Viabilidade de aplicação em escala real**

O potencial de aplicação da precipitação química foi avaliado em função dos itens a seguir:

- Custo do processo quando utilizados reagentes puros, conforme resultados obtidos com a aplicação da etapa de determinação das condições de reação (item 4.1);
- Necessidade de pós-tratamento para remoção de matéria orgânica não biodegradável;
- Uso de resíduos industriais em substituição aos reagentes puros, conforme resultados obtidos no item 4.4. Vale destacar que esta etapa, se bem sucedida, pode gerar receita, além do ganho ambiental de se promover a destinação de resíduos industriais até então sem solução satisfatória;
- Custo de purificação dos resíduos (brucita escura e borra de fosfato), uma vez que o consumo da solução de hidróxido de sódio é bem maior em relação ao procedimento utilizando reagentes puros. Para esta investigação foi registrado o consumo da solução usada na investigação.
- Destinação / comercialização da estruvita como fertilizante, visto a crescente demanda por nutrientes nitrogenados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Definição das condições ótimas de reação

A partir do método de otimização univariada, foram determinadas as condições ótimas de reação conforme representado no item 4.1, definidas em função da eficiência de remoção de amônia. A seguir, são apresentadas tais condições, testadas em solução padrão de cloreto de amônio de concentração de 1000 mg/L.

#### 5.1.1 Definição da combinação de reagentes

A Tabela 5.1 apresenta os resultados referentes à combinação dos diferentes tipos de reagentes conforme apresentado no item 4.1.1.

**TABELA 5.1** – Eficiência do processo de remoção de N-NH<sub>3</sub> em solução de NH<sub>4</sub>Cl em função da combinação de reagentes

Parâmetros Monitorados	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O		MgO + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O + Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
N-NH <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	511	35,2	799	7,4	616	7,8
Remoção de NH <sub>3</sub> %	46	3,7	16,0	0,8	24	0,6
Sólidos mL.L <sup>-1</sup>	25	0,6	9	2,6	140	53,7
pH	8,8	0,08	6,6	0,06	8,7	0,09
Condutividade mS	6,0	0,12	10,1	0,09	10,8	0,04

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 indicam a maior de remoção de amônia quando aplicados os reagentes MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O, com eficiência de 46%, sendo esta a combinação de reagentes selecionada para a sequência da pesquisa. Apesar da maior formação de sólidos no ensaio realizado utilizando os reagentes MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O e Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, o mesmo não foi observado em relação à eficiência de remoção. Tal fato se justifica pela formação de um subproduto de baixa solubilidade (CaSO<sub>4</sub>) produzido juntamente com a estruvita, conforme representado na equação 4.3.

### 5.1.2 Influência da concentração dos reagentes

A influência da concentração dos reagentes na eficiência de remoção de amônia foi realizada em três proporções, conforme tabela 5.2. O ensaio foi procedido à temperatura de 25°C, com velocidade de agitação correspondente a 100 rpm. O padrão bruto refere-se à solução de cloreto de amônio nas condições iniciais, ou seja, antes de promover adição dos reagentes necessários para a reação. Os resultados obtidos após o tratamento estão representados a seguir.

**Tabela 5.2** – Influência da concentração dos reagentes na precipitação da amônia

Parâmetros Monitorados	Proporção molar dos reagentes $MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$					
	1:1:1		1:2:1		2:1:1	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
N-NH <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	529	13,4	613	13,1	554	36,4
Remoção de NH <sub>3</sub> %	47	1,3	39	1,3	45	3,6
Sólidos mL.L <sup>-1</sup>	38	0,6	9	0,0	25	0,6
pH	9,5	0,08	8,5	0,09	8,8	0,08
Condutividade mS	5,8	0,07	6,5	0,09	6,0	0,12

O aumento da condutividade implica no aumento da toxicidade para o crescimento de microrganismos. Portanto, é desejável que o tratamento venha a promover o menor impacto possível em relação à salinidade. A determinação de sólidos sedimentáveis possibilita a comparação dos três ensaios em relação à geração de resíduo insolúvel. Uma vez que o sólido formado deve ser o produto de interesse, este parâmetro é um indicador indireto da eficiência da remoção, conforme confirmado pela análise de nitrogênio amoniacal.

Como um dos principais objetivos da pesquisa é promover a retirada de amônia do meio, a proporção dos reagentes escolhida para prosseguir os ensaios será aquela em que se obter a melhor eficiência de remoção, ficando a salinidade como segundo critério de escolha. Logo, a relação  $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}$  de 1:1:1 foi aquela definida para prosseguimento da pesquisa.

### 5.1.3 Definição da velocidade de agitação

As reações de precipitação são processos de coagulação em que o contato entre os reagentes deve ser feito em reatores de mistura rápida, sendo este um dos fatores que pode interferir na eficiência da reação. A Tabela 5.3 apresenta os resultados da reação de formação da estruvita a partir do teste de jarros realizado nas velocidades de 60, 100 e 120 rpm. As condições operacionais de remoção de amônia na solução padrão de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1000 mg/L são: reação entre  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  na proporção molar de 1:1:1, à temperatura ambiente e ajuste do valor de pH a 8,5 ao final da reação.

**Tabela 5.3** – Influência da velocidade de mistura na eficiência de remoção de amônia

Parâmetros Monitorados	Velocidade de agitação					
	60 rpm		100 rpm		120 rpm	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
N-NH <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	574	12,9	564	11,4	579	9,4
Remoção de NH <sub>3</sub> %	43	1,3	44	1,1	42	0,9
Sólidos mL.L <sup>-1</sup>	43	1,2	31	1,0	40	2,0
pH	8,4	0,05	8,6	0,01	8,6	0,09
Condutividade mS	5,6	0,08	5,5	0,09	5,5	0,04

A análise dos dados experimentais indicam que a velocidade de agitação não apresenta influência significativa na eficiência da reação em estudo, principalmente se considerado o desvio padrão das medidas. Como os parâmetros anteriormente avaliados foram executados com agitação de 100 rpm, esta condição foi mantida na pesquisa, juntamente com os demais parâmetros avaliados na pesquisa.

### 5.1.4 Controle do pH da reação

De acordo com OHLWEILER (1974), o fosfato de amônio e magnésio hexahidratado é um dos precipitados mais solúveis usados na análise gravimétrica, tendo sua solubilidade aumentada em meio ácido. Por esta razão, misturas contendo este sólido tendem a formar

soluções supersaturadas, devendo por isso ser deixadas em repouso por algumas horas antes da separação por filtração.

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios realizados visando verificar a influência do pH na remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação. O primeiro teste consistiu em realizar a reação no pH da solução padrão, ou seja, 6,25. Após o tempo de mistura de 15 minutos, com velocidade de agitação de 100 rpm, o foi realizado o ajuste do valor de pH para 8,5.

Considerando a solubilidade do sólido em meio ácido o qual ocorre a reação, o segundo teste foi efetuado mantendo o valor do pH em 8,5 desde a mistura dos reagentes. A Tabela 5.4. apresenta os resultados referentes à concentração de sólidos sedimentáveis e amônia, bem como a eficiência de remoção obtidas nos dois ensaios.

**Tabela 5.4 –** Influência do ajuste do pH na eficiência de remoção de amônia.

Parâmetros Monitorados	Ajuste do pH			
	Após a reação		Durante a reação	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
N-NH <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	404	33,3	444	44,1
Remoção de NH <sub>3</sub> %	60	3,3	56	4,4
Sólidos mL.L <sup>-1</sup>	36	1,7	29	0,6
pH final	9,2	0,02	8,9	0,01
Condutividade mS	7,0	0,33	9,9	0,03

A partir da análise dos resultados é possível verificar que o ajuste do pH após o término da reação apresenta maior eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, tendo, por consequência, maior volume de estruvita formada. É importante destacar também a menor condutividade da solução resultante deste procedimento operacional, o que pode tornar este método mais viável para uma possível aplicação dos processos biológicos para remoção de matéria orgânica.

Após a realização dos ensaios e avaliação de todas variáveis citadas, as condições ótimas para formação da estruvita encontram-se reunidas na tabela 5.5.

**TABELA 5.5** – Condições ótimas de formação do PAM para cada reação aplicada

Variáveis da reação	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O
Proporção mínima de reagentes Mg <sup>2+</sup> : NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1:1:1
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

## 5.2 Aplicação das condições ótimas de reação em lixiviado de aterro sanitário

Os parâmetros definidos na tabela 5.5 foram aplicados no tratamento do lixiviado produzido no Aterro Sanitário de Belo Horizonte, sendo obtido os resultados apresentados na tabela 5.6.

**TABELA 5.6** – Monitoramento do lixiviado bruto e tratado por precipitação do PAM

Parâmetros monitorados	Efluente bruto	Reagentes		
		MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	MgO + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O + Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	2576	2190	2447	2190
Remoção de DQO (%)	-	15	5	15
N – NH <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	1079	734	852	896
Remoção de amônia (%)	-	32	21	17
Sólidos (mL.L <sup>-1</sup> )	-	13	43	43
Condutividade (mHOM)	15,2	27,2	16,7	15,9
pH	8,2	8,5	8,7	8,8

A partir da análise da tabela acima é possível verificar que o processo envolvendo os reagentes MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O (equação 4.1) apresenta maior eficiência na remoção de amônia e DQO também no tratamento do lixiviado de aterro sanitário, além da

menor formação de sólidos sedimentáveis, ou seja, com reduzida geração de resíduos em relação aos demais processos avaliados.

Tais resultados confirmam a maior eficiência quando aplicados estes reagentes, em acordo com as pesquisas realizadas por LI *et al.* (1999), embora os experimentos realizados por estes autores no lixiviado proveniente do aterro de Hong Kong tenham alcançado maior eficiência. Outro fator favorável à aplicação dos reagentes utilizados na equação 4.1 é o menor custo médio destes, que chega a ser até 92% inferior aos demais utilizados na pesquisa, conforme tabela 5.7.

**TABELA 5.7 – Custo médio dos reagentes\* usados na pesquisa**

Tratamento	Reagentes	Custo (R\$/kg)
1	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	13,00
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	16,00
2	MgO	380,00
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	14,00
3	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	16,00
	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	36,00

Fonte: ANALÍTICA LTDA. Proposta número 016519 emitida em 1/2/2008.

Apesar das vantagens apresentadas, mesmo após o tratamento verifica-se que a concentração de amônia encontra-se acima do limite legal de lançamento, conforme Resolução CONAMA nº 357/2005, que determina o padrão de lançamento equivalente a 20 mg/L. Assim, para que o processo venha a ser implementado em escala real, o mesmo deve atender a legislação vigente, sendo portanto necessário fazer a otimização no que diz respeito à redução da concentração de nitrogênio amoniacal.

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, os resultados apresentados a seguir estão focados na definição da concentração máxima de reagentes necessária para reduzir a concentração de amônia aos níveis determinados na legislação.

### 5.3 Redução do consumo de reagentes

Os reagentes cloreto de magnésio hexaidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) e fosfato de sódio bibásico duodecahidratado ( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ) foram aplicados no tratamento de lixiviado em diferentes proporções estequiométricas em relação à concentração inicial de nitrogênio amoniacal, conforme indicado na Figura 5.1. A concentração após o tratamento bem como a eficiência da reação em cada proporção aplicada encontram-se representados nos gráficos das figuras 5.1 e 5.2.

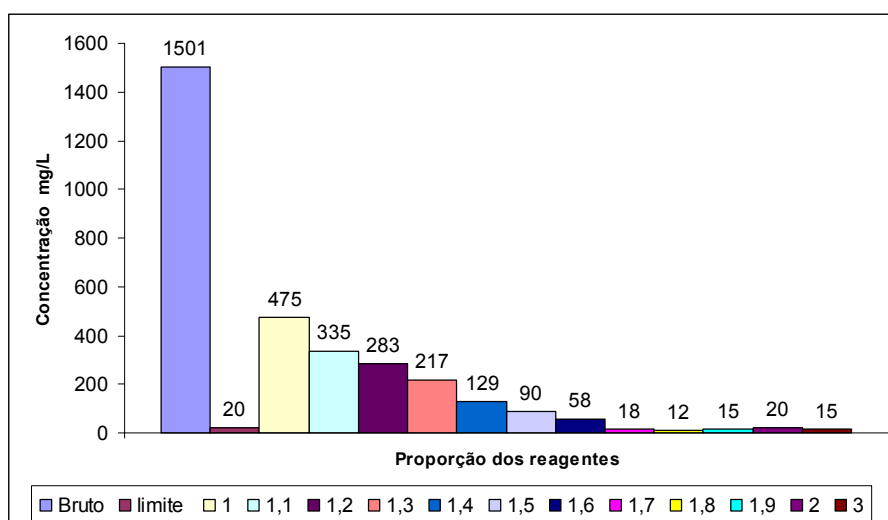


FIGURA 5.1. Redução da concentração de  $N-NH_3$  em lixiviado tratado com excesso de reagente

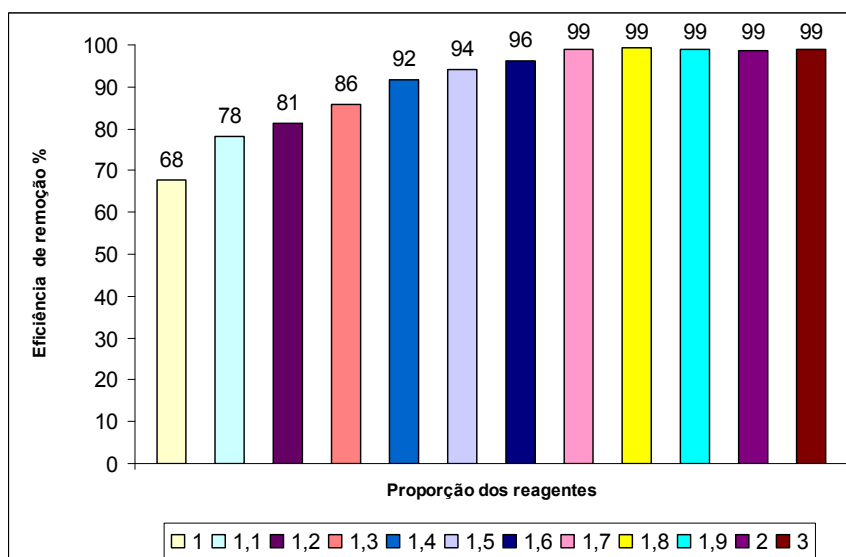


FIGURA 5.2. Eficiência de remoção de  $N-NH_3$  em lixiviado tratado com excesso de reagente

A figura 5.1 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-NH<sub>3</sub> pós-tratamento com aplicação de diferentes concentrações de íons PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e Mg<sup>2+</sup>. 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 5.2 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 5.8 apresenta os valores dos demais parâmetros de monitoramento dos efluentes resultantes dos tratamentos com a eficiência desejada.

**Tabela 5.8 – Tratamento de lixiviado aplicando excesso de reagente**

Parâmetros monitorados	Efluente bruto	Excesso de reagente				
		1,7:1:1,7	1,8:1:1,8	1,9:1:1,9	2:1:2	3:1:3
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	2547	1898	1657	1752	1938	2083
Remoção de DQO (%)	-	26	35	31	24	18
N – NH <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	1501	18	12	15	20	15
Remoção de amônia (%)	-	99	99	99	99	99
Sólidos (mL.L <sup>-1</sup> )	-	140	175	240	200	400
Condutividade (mHOM)	18	32	33	33	33	40
pH	7,7	8,5	8,5	8,4	8,4	8,3

O tratamento do lixiviado proveniente do Aterro Sanitário de Belo Horizonte 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 para remoção de matéria orgânica. A baixa eficiência na remoção de DQO não dispensa um tratamento específico de remoção de matéria orgânica para qualquer dos ensaios realizados.

## 5.4 Caracterização da estruvita

### 5.4.1 Estruvita formada a partir dos reagentes puros

Para que o sólido resultante do tratamento seja devidamente aproveitado, é necessário analisar se o resíduo gerado é o mesmo aplicado pela indústria agrícola, ou seja, o fosfato de amônio e magnésio hexahidratado. 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 a seguir apresentam os difratogramas referentes aos sólidos originados no tratamento do lixiviado com excesso de reagente de 1,7, 1,8, 1,9 e 2 vezes.

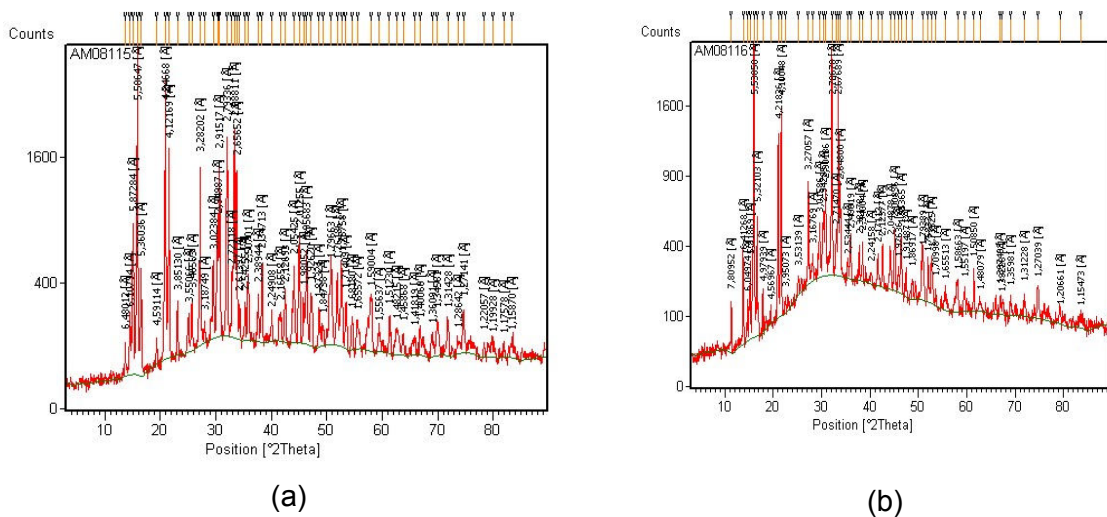


FIGURA 5.3. Espectro de difração de raios x: excessos de 1,7x (a) e 1,8 x (b).

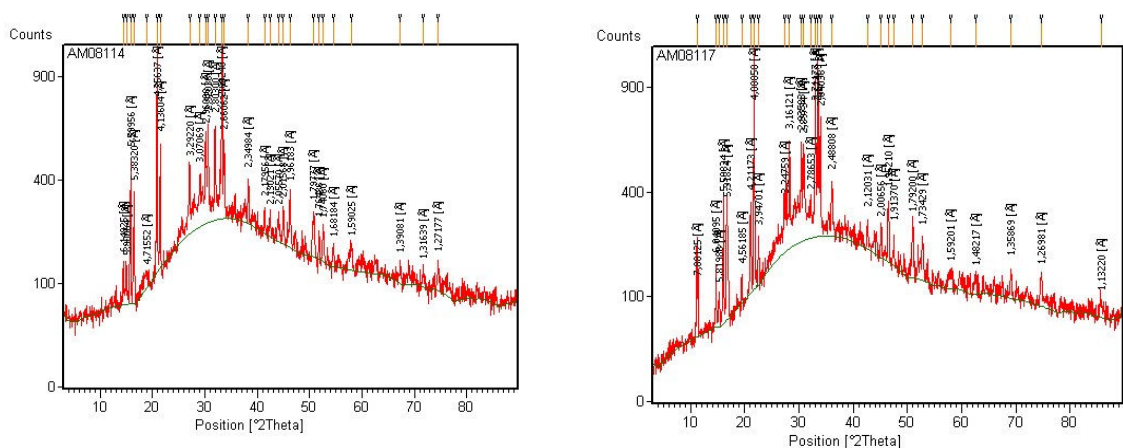


FIGURA 5.4. Espectro de difração de raios x: (a) excessos de 1,9x (a) e 2x (b)

A partir dos espectros tem-se o caráter predominantemente cristalino no sólido analisado, sendo identificada a cristalização do PAM nas quatro amostras em questão. Nas amostras com excesso de 1,8 e 2 vezes, foi também verificada a cristalização dos sais de cloreto de magnésio duodecaidratado e fosfato de sódio tetraidratado. A formação destes cristais é justificada pelo excesso de reagentes aplicado ao processo. Já as amostras obtidas pelo excesso de 1,9 e 2 vezes destacam, dentre as analisadas, pela maior predominância de compostos amorfos no sólido formado.

## **5.5 Uso de resíduos industriais na precipitação da estruvita**

### **5.5.1 Caracterização dos resíduos industriais quanto ao teor de metais**

A tabela 5.7, a seguir, representa os resultados referentes à análise das amostras originadas do ensaio de lixiviação dos resíduos de fosfato e magnésio. As determinações realizadas utilizando espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, Modelo 3300 Modo Chama.

**TABELA 5.9** – Caracterização do lixiviado originado das amostras de resíduos de fosfato e magnésio, conforme ABNT NBR 10004 de 31 de maio de 2004.

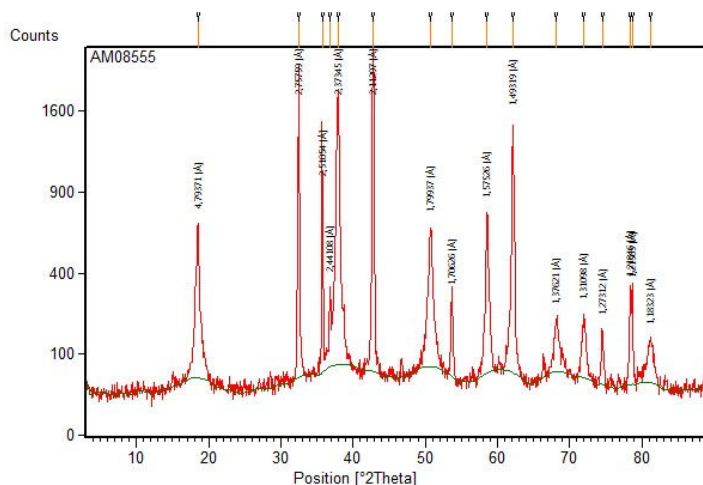
<b>Referência da amostra</b>	<b>Zn mg/L</b>	<b>Fe mg/L</b>	<b>Mn mg/L</b>	<b>Al mg/L</b>	<b>Cr mg/L</b>	<b>Ni mg/L</b>
Limite detecção	< 0,040	< 0,10	< 0,10	< 1,00	< 0,10	< 0,10
Resíduo de Magnésio	123,178	1,258	0,188	< 1,00	< 0,10	0,398
Resíduo de fosfato	< 0,040	800,3	0,189	< 1,00	< 0,10	0,155

Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.9, os lixiviados provenientes dos resíduos apresentam concentração de íons cromo abaixo do limite detecção do aparelho, o que viabiliza a aplicação de ambos no processo de precipitação da amônia como estruvita, uma vez que são classificados como resíduos não perigosos (classe II), conforme ABNT NBR 10004 de 31 de maio de 2004.

### **5.5.2 Caracterização dos resíduos de fosfato e magnésio**

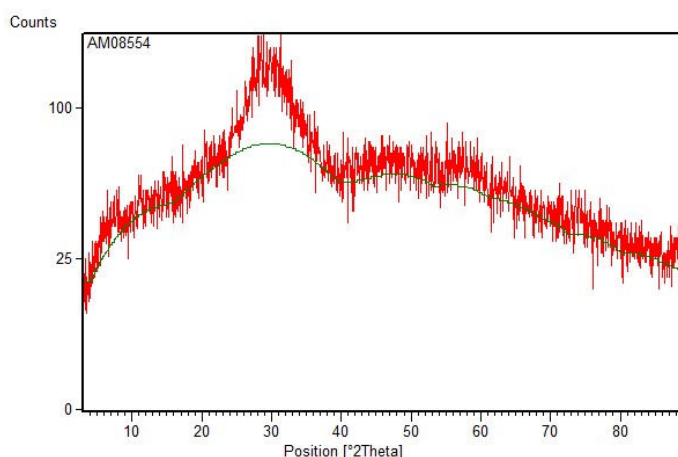
Conhecido o caráter não perigoso dos resíduos em estudo, a viabilidade de aplicação dos mesmos está vinculada à concentração dos íons reagentes, ou seja, magnésio e fosfato.

A determinação de magnésio na amostra de brucita escura foi realizada por análise via úmida de complexiometria com EDTA na solução da amostra previamente solubilizada em ácido clorídrico, conforme Figura 4.5. Os resultados revelam a concentração de 35% de íons magnésio presente em cada grama do resíduo após a remoção de sílica. A figura 5.5 refere-se à análise de difração de raios X realizada no sólido, confirmando o caráter cristalino característico do carbonato de magnésio, predominante na amostra.



**FIGURA 5.5.** Espectro de difração de raios x da amostra de brucita escura

A quantificação de íons fosfato no resíduo foi realizado por análise gravimétrica, a partir da precipitação na forma de fosfomolibdato de amônio. Assim como na análise da brucita escura, a determinação de fosfato foi realizada na solução resultante após a precipitação dos íons ferro III na forma de hidróxido, conforme Figura 4.4, sendo constatada a concentração de 35% do íon de interesse para formação de estruvita. Ao contrário do resíduo de magnésio, a borra de fosfato não apresenta caráter cristalino, conforme representado na Figura 5.6.



**FIGURA 5.6.** Espectro de difração de raios x da amostra de borra de fosfato

### 5.5.3 Aplicação dos resíduos industriais

A aplicação dos resíduos industriais no tratamento do lixiviado e, por consequência, na formação da estruvita, foi realizada conforme o item 4.4.4, bem como de acordo com os fluxogramas representados nas Figuras 4.6 a 4.8. Os resultados referentes à eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal para cada combinação de reagente / resíduo estão representados na Tabela 5.10. Vale destacar que todas reações foram realizadas conforme condições ótimas definidas Tabela 5.5

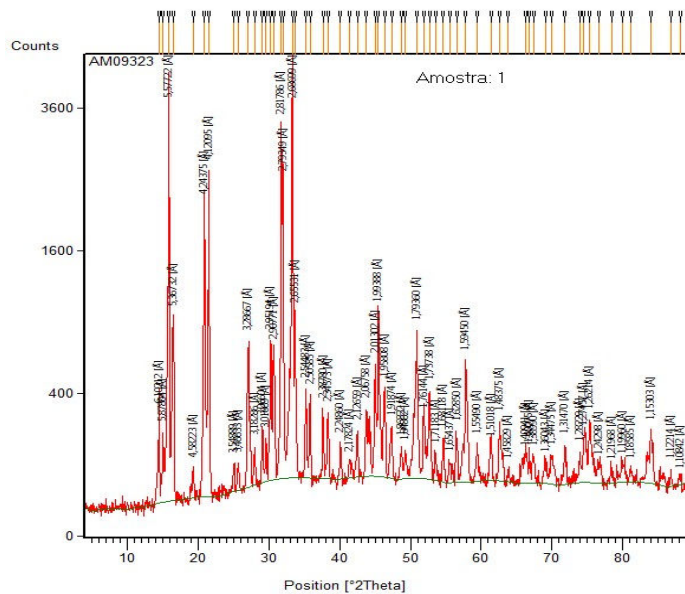
**TABELA 5.10** – Eficiência do processo de remoção de amônia como estruvita a partir da aplicação de resíduos industriais

Parâmetros monitorados	Efluente bruto	Reagentes		
		MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + Borra de Fosfato	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O + Brucita Escura	Borra de Fosfato + Brucita Escura
N – NH <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	1101	121	173	275
Remoção de amônia (%)	-	89	85	76

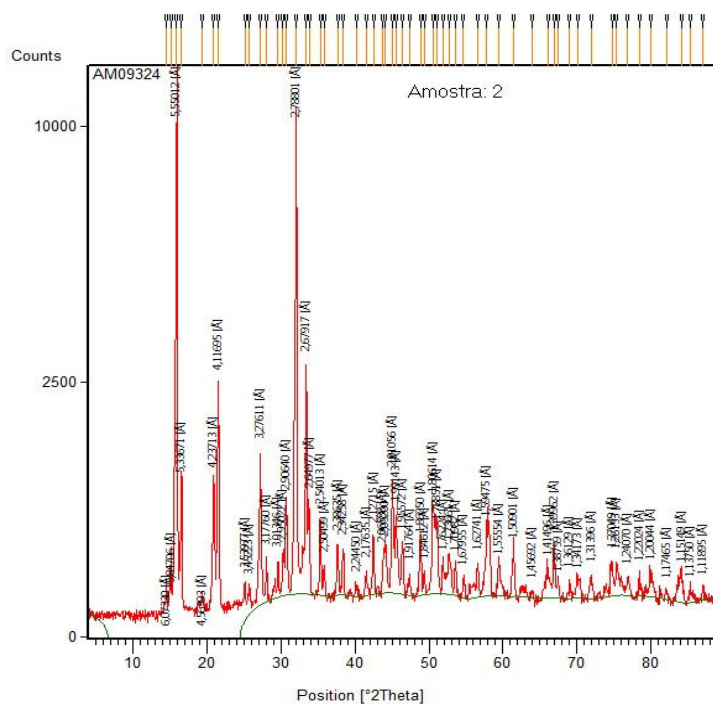
De acordo com os resultados expressos na tabela acima, verifica-se uma alta eficiência para remoção de amônia utilizando os resíduos industriais ou mesmo combinados com reagentes puros. O rendimento abaixo da expectativa pode ser justificado pela perda de reagente junto ao sólido removido por centrifugação ou filtração no processo de purificação dos resíduos, sendo, portanto, a concentração de fosfato e magnésio inferior ao inicialmente medido no estado sólido.

Embora a eficiência não seja a mesma obtida pelos reagentes puros, e por consequência o não atendimento à legislação, a iniciativa se faz válida em função da possibilidade palpável de redução de custo no processo, principalmente se tratando de resíduos que até então não têm aplicação ou destinação definida.

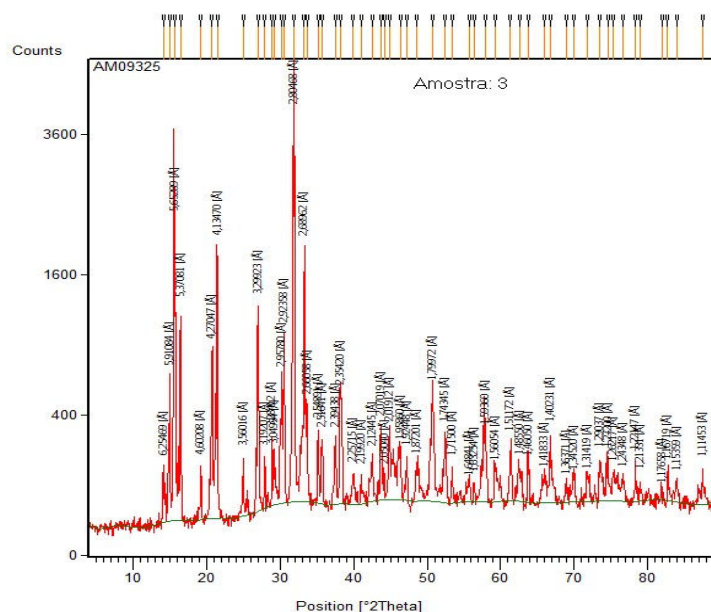
A caracterização dos sólidos por difração de raios X (figuras 5.7 a 5.9) indicando a formação da estruvita nos três experimentos testados confirmam o quanto a pesquisa pode ser promissora, tanto no que diz respeito à remoção de amônia de lixiviado de aterro sanitário, bem como na destinação dos resíduos, tendo ainda a formação de um fertilizante cuja demanda é crescente em todas as atividades agrícolas.



**FIGURA 5.7.** Espectro de difração de raios X da estruvita formada a partir reação aplicando cloreto de magnésio hexahidratado e borra de fosfato



**FIGURA 5.8.** Espectro de difração de raios X da estruvita formada a partir reação aplicando fosfato de sódio duodeca hidratado e brucita escura



**FIGURA 5.9.** Espectro de difração de raios X da estruvita formada a partir reação aplicando a borra de fosfato e a brucita escura

## 5.6 Potencial de aplicação em escala real

### 5.6.1 Reação envolvendo dos reagentes puros

A Tabela 5.11 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 1,7 vezes:

**TABELA 5.11** – Estimativa de custos com insumos do processo de remoção de amônia por metro cúbico de lixiviado tratado.

Reagentes	Massa Necessária kg/m <sup>3</sup>	Custo do reagente R\$/kg	Custo do Total R\$/m <sup>3</sup>
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	31,4	13,00	<b>1.275,98</b>
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	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 pode inviabilizar a aplicação desta técnica em escala real é a

necessidade do uso do excesso de reagentes, variável que se tornou até então indispensável por estar diretamente vinculada ao rendimento da reação.

Ao analisar a viabilidade de aplicação do processo de remoção de amônia através da precipitação PAM em escala real deve-se considerar que tal fato está diretamente vinculado ao custo operacional, uma vez que tecnicamente a reação com excesso de reagentes tem alta eficiência. No entanto, algumas vantagens do tratamento são:

- **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 têm sido crescente, o que pode aumentar a procura por cristais contendo nitrogênio e fósforo e conseqüente potencial de comercialização do resíduo gerado no processo.

### 5.6.2 Reação envolvendo resíduos industriais

Para formação da estruvita a partir da aplicação de resíduos industriais na remoção de amônia em lixiviado sanitário de aterro, é necessário a purificação dos mesmos, sendo envolvido, neste procedimento o consumo de solução de ácido clorídrico e hidróxido de sódio para a solubilização dos resíduos, precipitação das impurezas e neutralização da solução. A Tabela 5.12 apresenta o estimativa de custo do processo considerando apenas o consumo dos reagentes citados.

**TABELA 5.12** – Custo do processo de remoção de amônia por metro cúbico de lixiviado tratado utilizando resíduos industriais

<b>Reagentes</b>	<b>Massa Necessária kg/m<sup>3</sup></b>	<b>Custo do reagente R\$/kg</b>	<b>Custo do Total R\$/m<sup>3</sup></b>
<b>HCl</b>	89,5	3,40	
<b>NaOH</b>	32,2	2,40	<b>324,28</b>

Vale destacar que, tanto a brucita escura quanto a borra de fosfato são passivos e/ou resíduos dos processos de produção de refratário e tratamento de superfície metálica respectivamente, não havendo nenhum custo para aquisição dos mesmos. É conhecido ainda que a disposição destes resíduos tem um custo para as empresas, que, mesmo não sendo considerado na viabilidade econômica do tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário de Belo Horizonte, pode gerar receita capaz de cobrir as despesas do processo.

Por fim, deve-se considerar que a possibilidade de comercialização da estruvita pode também ser um importante fator capaz de viabilizar economicamente a aplicação desta técnica.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados com a solução padrão de cloreto de amônio através do método de análise univariada foi possível determinar quais as condições ideais da reação de formação do fosfato de amônio e magnésio hexahidratado, que são: temperatura ambiente, tempo de reação de 15 minutos, velocidade de mistura de 100 rpm e pH de 8,5 após a reação.

A aplicação destas condições no tratamento de lixiviado de aterro sanitário obteve-se resultados mais satisfatórios usando os reagentes  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ . Para melhoria do rendimento da reação foi definida a concentração destes reagentes a ser aplicada, 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 concentração de matéria orgânica.

A análise do levantamento de custo revela a inviabilidade econômica do processo utilizando reagentes puros no atual contexto (R\$1275,00/m<sup>3</sup>), 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.

A considerar o tratamento do lixiviado utilizando os resíduos de fosfato (borra de fosfato) e magnésio (brucita escura) para a formação da estruvita, o custo do processo é de R\$ 324,28 por metro cúbico de efluente tratado, ou seja, cerca de 75% inferior em relação ao uso dos reagentes puros. Este valor correspondente ao custo dos reagentes para beneficiamento dos resíduos de forma a permitir a aplicação dos mesmos na remoção de amônia. Mesmo que o custo ainda seja elevado, o processo pode ser alto sustentável economicamente se considerado que as empresas pagam pela destinação dos resíduos bem como as possibilidades de comercialização da estruvita, já mencionado anteriormente.

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.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Em função dos resultados alcançados, seguem recomendações de investigações a serem executadas em estudos posteriores de aprofundamento no tema:

- Quantificar a concentração residual dos íons fosfato e magnésio no lixiviado tratado por esta técnica;
- Verificar a influência do uso de polieletrólito na eficiência da reação de precipitação da estruvita;
- Estudar técnicas de purificação / remoção da estruvita presente no lixiviado por cristalização;
- Estudar a viabilidade de aplicação de resíduo de ardósia como fonte de magnésio para reação de precipitação da estruvita;
- Estudar a viabilidade de aplicação de resíduo de osso como fonte de fosfato para reação de precipitação da estruvita;
- Fazer a caracterização completa da estruvita obtida no tratamento visando quantificar matéria orgânica bem como traços de metais em sua composição;
- Fazer análise de biodegradabilidade do lixiviado tratado, principalmente quando aplicada a brucita escura no tratamento, onde foi verificada maior remoção de DQO;
- Montar, em escala de laboratório, um sistema de pós-tratamento biológico / físico-químico do lixiviado visando o atendimento de todos os parâmetros de lançamento do efluente tratado.

## REFERÊNCIAS

- AMARAL, M.C.S., FERREIRA, C.F.A., LANGE, L.C., AQUINO, S.F., Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitários. *Eng. sanit. Ambient.*, v.13, nº 1, p. 38-45, 2008.
- APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC. 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - Procedimento*. NBR-8419/84. São Paulo, 13p. 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NOMAS TÉCNICAS – ABNT. *Resíduos Sólidos - Classificação*. NBR 10004:2004. Rio de Janeiro, 2 ed., p. 1-77, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NOMAS TÉCNICAS – ABNT. *Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. NBR 10005:2004. Rio de Janeiro, 2 ed., p. 1-20, 2004.
- BERGE N.D., REINHART,D. R., DIETZ J., TOWNSEND, T. In situ ammonia removal in bioreactor landfill leachate. *Waste Management*, v. 26, p. 334–343, 2006.
- BERGE N.D., REINHART,D. R., DIETZ J., TOWNSEND, T. The Fate of Nitrogen in Bioreactor Landfills. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 365-399, 2005.
- CANZIANI, R., EMONDIB, V., GARAVAGLIA, M., MALPEI, F., PASINETTI, E., BUTTIGLIERI, G. Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate. *Journal of Membrane Science*, v. 286, p. 202–212, 2006.
- CALLI, B., MERTOGLU, B., INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosphere*, v. 59, p. 819–829, 2005.
- CASTILHOS JR., A. B., MEDEIROS, P. A., FIRTA, I. N., LUPATINI, G., SILVA, J.D. *Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos*. In: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 294p., 2003.
- CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T.; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N.; NETO, P.M.S.; ZANTA, V.M. *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário*. In: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). PROCESSOS E MONITORAMENTO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS. Brasil, Rio de Janeiro: RiMa ABES, 494p., 2006.
- CATAPRETA, C. A. A., BATISTA, H. P., SIMÕES, G. F. *Caracterização dos líquidos lixiviados gerados em uma das células do aterro sanitário de Belo Horizonte, MG*. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, de 2 a 7 de setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.
- CHERNICHARO, C.A. L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; Reatores anaeróbios*. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2007. V. 5. 380p.

- 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.
- DUARTE, A. K. *Encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários*. 2005. 222p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2005.
- FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. *Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Industriais do Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte, 65p. 2008.
- FILHO, L. F.B., *Estudo de gases em aterros de resíduos sólidos urbanos*. 2005. 222 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPE/UFRJ). Rio de Janeiro, 2005.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 5ed, Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- GIFFONIA, P. O., LANGE, L.C., Utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos. *Eng. sanit. ambient*, v.10, n. 2, p.128-136, 2005.
- GNECCO, C. MARIANO, R., FERNANDES, F. Tratamento de superfície e pintura. Série manual de construção em aço. *Instituto Brasileiro de Siderurgia / Centro Brasileiro da Construção em Aço*, 94P., Rio de Janeiro, 2003.
- 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.
- IBGE, 1991. *Censo Demográfico 1991 e Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (PNAD)*, Rio de Janeiro, Brazil.
- IM, J. H.; WOO, H.; CHOI, M.; HAN, K.B.; KIM, C.W. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Water Research*. v.35. n. 10. p. 2403-2410, 2001.
- JOKELA, J. P. Y, KETTUNEN, R. H., SORMUNEN, K. M., RINTALA, J.A., Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. *Water Research*. v. 36, p. 4079-4087, 2002.
- KACZOREK, K., LEDAKOWICZ, S., Kinetics of nitrogen removal from sanitary landfill leachate. *Bioprocess Bioyst Eng*, V. 29, p. 291-304, 2006
- 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.
- KIM, D., RYU, H., KIM, M., KIM, J., LEE, S., Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 81–85, 2007.
- 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.
- LANGE, L.C., AMARAL, M.C.S. *Geração e características do lixiviado*. In: GOMES, L.P. (ORG.) ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO E TRATABILIDADE DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS PARA AS CONDIÇÕES BRASILEIRAS. Brasil, Rio de Janeiro: ABES, 360p., 2009.

LI X. Z.; ZHAO Q. L.; HAO X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*, vol. 19, 409 – 415, 1999.

LI, X.Z.; ZHAO, Q.L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment. *Chemosphere*. V. 44. p. 37- 43, 2001.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005). *Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais e estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes*. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, CONAMA, Brasília, Brasil.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2008). *Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais e estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes*. Resolução N° 397, de 3 de abril de 2008, CONAMA, Brasília, Brasil.

MARTINS, C.R., PEREIRA, P.A., LOPES, W.A., ANDRADE, J.B. Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância da química na atmosfera. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, v. 5, p. 28-41, 2003.

MARAÑÓN, E., CASTRILLÓN, L., FERNÁNDEZ-NAVA, Y., FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A., FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, A. Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. *Journal of Hazardous Material*, v. 156, p. 538–544, 2008.

OHLWEILER, O.A., *Química Analítica Quantitativa*, p. 359-363, 1ª edição, LTC, 1974

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

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.

RETTMER, R. S., The Simultaneous chemical precipitation of de ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Wat. Sci. Tech.*, v. 23, p. 659-667, 1991.

SAMPAIO, J.A., FERES, E.S. *Comunicação Técnica elaborada para o livro usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. In: MAGNESITA - MINA DE BRUMADO - MAGNESITA S. A. *Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia Coordenação de Inovação Tecnológica – CTEC*, Rio de Janeiro, 2002.

SANTOS, P.S. *Tecnologia de argilas*. v.1, São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1975.

SAWYER, C. N., MCCARTY, P. L., PARKIN, G.F., *Chemistry for environmental engineering*. 4 ed. New York: McGraw-Hill Inc., p. 168-174, 1994.

SILVA, A.C.; DEZOTTI, M.; SANT’ANNA JR., G. L. Treatment and detoxification of sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, v.55, n.2, p.207-214, 2004.

SMLU – Secretaria Municipal de Limpeza Urbana (2004). *Caracterização dos Resíduos Sólidos Domiciliares de Belo Horizonte*. Belo Horizonte, 2004.

SILVA, S.M.C.P., HOSSAKA, A. L., FERNANDES, F., SOBRINHO, P. A. Remoção prévia de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário visando posterior tratamento biológico In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, de 2 a 7 de setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.

- SOUTO, G.B.; POVINELLI, J. *Características de lixiviados de aterros sanitários no Brasil*. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, de 2 a 7 de setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.
- 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.
- 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.
- VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.1, 3ª ed., 452 p., 2005.
- VON SPERLING, M., Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Lodos Ativados. 2ª ed. BELO HORIZONTE: DESA-UFMG, v. 4, 428 p., 2002.
- YOKOYAMA, L., CAMPOS, J.C., CARDILLO, L., TEIXEIRA, L.A.C., PEREIRA, A., R. *Precipitação do nitrogênio amoniacal na forma de estruvita em chorume de aterro sanitário*. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, de 2 a 7 de setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.
- 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.