

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE  
LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR  
PRECIPITAÇÃO QUÍMICA COM FORMAÇÃO DE  
ESTRUVITA**

**DÉBORA TOLENTINO LUZZI DINIZ**

**ORIENTADOR (A): ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E  
RECURSOS HÍDRICOS**

**PUBLICAÇÃO: PTARH.DM - 133/2010**

**BRASÍLIA/DF: ABRIL – 2010**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE  
ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA  
COM FORMAÇÃO DE ESTRUVITA**

**DÉBORA TOLENTINO LUZZI DINIZ**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE  
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU  
DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS  
HÍDRICOS.**

**APROVADA POR:**

---

**Profª. Ariuska Karla Barbosa Amorim, DSc (ENC/UnB)  
(Orientadora)**

---

**Prof. Marco Antônio Almeida de Souza - PhD (ENC/UnB)  
(Examinador Interno)**

---

**Profª. Liséte Celina Lange - PhD (DESA/UFMG)  
(Examinador Externo)**

**BRASÍLIA/DF, 28 DE ABRIL DE 2010.**

## FICHA CATALOGRÁFICA

DINIZ, DÉBORA TOLENTINO LUZZI

Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro de Resíduos Sólidos por Precipitação Química com Formação de Estruvita [Distrito Federal] 2010.

xvi, 111p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2010).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Resíduos Sólidos

2. Lixiviado bruto

3. Precipitação Química

4. Estruvita

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DINIZ, D. T. L. (2010). Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro de Resíduos Sólidos por Precipitação Química com Formação de Estruvita. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-133/2010, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 111p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Débora Tolentino Luzzi Diniz.

TÍTULO: Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro de Resíduos Sólidos por Precipitação Química com Formação de Estruvita.

GRAU: Mestre

ANO: 2010

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Débora Tolentino Luzzi Diniz  
SHIN QL 13 conjunto 03 casa 14 - Lago Norte  
71535-035 - Brasília - DF - Brasil  
Endereço eletrônico: [debora.diniz@gmail.com](mailto:debora.diniz@gmail.com)

*À minha família, em especial aos meus pais,  
pelo amor, incentivo e apoio em todas as horas.  
Sem vocês não seria possível conquistar este desafio.*

*Com todo meu carinho, dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela vida, pela saúde e pela fé, porque sem isso não seria possível chegar aonde cheguei.

Aos meus pais, Márcia e Gilberto, por serem os primeiros incentivadores do meu mestrado e por sempre estarem ao meu lado, dando suporte de todas as formas e me incentivando a seguir em frente e alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos, Bárbara e Guilherme, e ao meu cunhado, Rodrigo, por serem exemplos de esforço, responsabilidade e tranquilidade para superar essa fase.

À minha orientadora Ariuska, por acreditar em mim desde o momento da escolha do tema da dissertação até os momentos finais da defesa, pela oportunidade e pela sua orientação, compreensão e apoio.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação, Cristina, Marco Antônio, Koide, Nabil, Góes, Oscar e Néstor pelas experiências e ensinamentos valiosos transmitidos ao longo do curso.

Ao engenheiro José Luiz Nascimento Ungari e ao professor Edson Tomaz, por me apoiarem no processo de seleção do mestrado.

Ao pessoal do Laboratório, Boy, Júnior, Marcilene e Rosely, pela ajuda fundamental e pelas brincadeiras que descontraíram os momentos de dificuldades.

Aos amigos do mestrado, especialmente: Melissa, Bruno (Pará), Jacke, Dayany, Lícia, Bruno Távora, Andresa, Beatriz, Davi, Gustavo, Bruno Goulart, Diego, Eduardo, Amanda, Bernardo, Marcey, Maria, Leonor, Alessandra, Orlandina, Ronaldo, Jaqueline, pela convivência e pelos momentos de descontração.

A todos os meus amigos, aqueles de muitos anos e os novos, pelas palavras de incentivo e pelo estímulo na reta final.

Ao mestre Fernando Augusto Moreira, DESA/UFMG, pela ajuda nos cálculos químicos e pela troca de informações ao longo do trabalho.

Ao PROSAB/FINEP pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao SLU/DF, pelo fornecimento do lixiviado para o estudo.

A todas as pessoas que conheci e mesmo não sendo citadas, contribuíram para a realização desse trabalho, com quem compartilho a alegria desse momento, o meu muito obrigada!

## **RESUMO**

### **REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA COM FORMAÇÃO DE ESTRUVITA.**

**Autor (a): Débora Tolentino Luzzi Diniz**

**Orientador (a): Ariuska Karla Barbosa Amorim**

**Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos**

**Brasília, abril, 2010.**

A disposição dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário é o método de disposição mais adequado em função do baixo custo operacional e da minimização de impactos ambientais. Como resultado da degradação desses resíduos, tem-se a geração do lixiviado que é caracterizado pelas elevadas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e sais inorgânicos, o que lhe associa um alto potencial poluidor. Neste contexto, a presente pesquisa objetivou avaliar o tratamento físico-químico por precipitação química para a remoção do nitrogênio amoniacal na forma de estruvita. Os experimentos em escala de laboratório utilizaram o equipamento para teste de jarros. As etapas da pesquisa consistiram em investigar os fatores que interferem nas condições da reação de precipitação química da estruvita, como a seqüência de adição dos reagentes, a relação molar ótima e a influência da ordem de adição dos reagentes e ajuste do pH. Após essas etapas avaliar da precipitação química em ensaios com lixiviado bruto. De acordo com os resultados obtidos, a melhor remoção de nitrogênio amoniacal foi igual a 85,6%, obtida quando se utilizou a combinação  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ , com excesso de 1,5 vezes a concentração molar de magnésio. A seqüência de adição dos reagentes seguiu a ordem de primeiramente adicionar o reagente de fósforo seguido pelo reagente de magnésio e, por último, o ajuste de pH para valor igual a 9 com solução de 6N NaOH. Seguindo as mesmas condições, porém utilizando a combinação de reagentes  $MgO + 85\% H_3PO_4$ , a remoção foi inferior e igual a 76,3%. O experimento mostrou que a precipitação química é um pré-tratamento viável para o lixiviado bruto estudado.

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduos sólidos, lixiviado bruto, precipitação química, estruvita.

## **ABSTRACT**

### **AMMONIUM-NITROGEN REMOVAL FROM LEACHATE OF SOLID WASTE LANDFILL BY CHEMICAL PRECIPITATION WITH STRUVITE FORMATION.**

**Author (a): Débora Tolentino Luzzi Diniz**

**Advisor (a): Ariuska Karla Barbosa Amorim**

**Post-Graduate Program in Environmental Technology and Water Resources**

**Brasília, April, 2010.**

Municipal solid waste landfilling is the best final disposal method due to its low operating cost and minimizing environmental impacts. As a result of degradation of the solid waste, leachate is generated and it is characterized by high concentrations of organic matter, ammonia nitrogen and inorganic salts which has high pollution potential. In this context, the present research aimed to evaluate the physical-chemical treatment by chemical precipitation for the removal of ammonia nitrogen in the form of struvite. The bench scale experiments were conducted using Jar Test equipment. The methodology was to investigate the factors that interfere in the reaction conditions for chemical precipitation of struvite, as the sequence of addition of reagents, the optimal molar ratio and the influence of order of addition of reagents and pH adjustment. After these steps to evaluate the chemical precipitation in trials with raw leachate. According to the results the best ammonia nitrogen removal was 85.6%, when  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  combination was used, with an excess of 1.5 times the molar concentration of magnesium ion. The feeding sequence followed phosphorus and magnesium reagent, and finally pH adjustment to the value of 9 with 6N NaOH. Following the same conditions, but using  $\text{MgO} + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$  combination, the removal was quite low but equal to 76.3%. The experiment proved that chemical precipitation is a pre-treatment viable for the raw leachate studied.

**KEY WORDS:** solid waste, raw leachate, chemical precipitation, struvite.

# SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 - OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 - OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 - PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS</b>	<b>5</b>
<b>3.2 - GERAÇÃO DO LIXIVIADO EM ATERROS SANITÁRIOS .....</b>	<b>10</b>
<b>3.3 - CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO.....</b>	<b>12</b>
<b>3.4 - EFEITOS DO LIXIVIADO NO MEIO AMBIENTE.....</b>	<b>15</b>
<b>3.5 - ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO.....</b>	<b>19</b>
<b>3.6 - PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....</b>	<b>25</b>
<b>4 - METODOLOGIA.....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 - DESCRIÇÃO GERAL DA PESQUISA.....</b>	<b>35</b>
<b>4.2 - ATERRO CONTROLADO JOCKEY CLUB DE BRASÍLIA .....</b>	<b>37</b>
<b>4.3 - LIXIVIADO DE ESTUDO.....</b>	<b>38</b>
<b>4.4 - PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.1 - Materiais.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.2 - Equipamento .....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.3 - Métodos .....</b>	<b>41</b>
<b>4.4.4 - Desenvolvimento Experimental.....</b>	<b>43</b>
4.4.4.1 - Etapa 1: Seqüência de adição das fontes de Magnésio e Fósforo e correção de pH.....	43
4.4.4.2 - Etapa 2: Relação molar ótima.....	44
4.4.4.3 - Etapa 3: Influência do pH na eficiência de remoção da amônia .....	46
4.4.4.4 -Etapa 4: Testes com lixiviado bruto do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília.....	47
<b>4.5 - TRATAMENTO DE DADOS E ANÁLISE DE RESULTADOS.....</b>	<b>49</b>
<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>

5.1- AVALIAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE ADIÇÃO DOS REAGENTES E DE CORREÇÃO DO pH NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO NITROGÊNIO AMONIAICAL.....	50
5.2- DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR ÓTIMA ENTRE OS ÍONS $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ .....	54
5.3- ETAPA 3: INFLUÊNCIA DO pH NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO NITROGÊNIO AMONIAICAL .....	58
5.4- TESTES COM LIXIVIADO BRUTO DO ATERRO CONTROLADO JOCKEY CLUB DE BRASÍLIA .....	62
5.4.1 - Caracterização do lixiviado bruto.....	62
5.4.2 - Ensaios de precipitação química com lixiviado bruto utilizando $MgCl_2.6H_2O + Na_2HPO_4.12H_2O$ .....	64
5.4.3 - Ensaios de precipitação química com lixiviado bruto utilizando $MgO + 85\% H_3PO_4$ .....	70
5.5- COMPARAÇÃO DAS DIFERENTES COMBINAÇÕES DE REAGENTES. ....	76
6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	79
6.1 - CONCLUSÕES.....	79
6.2 - RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS .....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82
APÊNDICE .....	86
APÊNDICE A - CÁLCULO DA QUANTIDADE DE REAGENTES .....	87
APÊNDICE B - PROBLEMAS NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL A PARTIR DO ANALISADOR DE ÍONS .....	89
APÊNDICE C - RESULTADOS OBTIDOS NAS DIFERENTES ETAPAS DA PESQUISA .....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classificação teórica da estabilidade e idade do aterro sanitário a partir da relação DBO/DQO (Castilhos Junior <i>et al.</i> , 2006; adaptado) .....	13
Tabela 3.2 - Características do lixiviado dos aterros brasileiros (Souto, 2009; modificado). .....	14
Tabela 3.3 - Características de diferentes tipos de lixiviados de aterro sanitário (Kurniawan <i>et al.</i> , 2006; modificado). .....	15
Tabela 3.4- Padrão de lançamento de efluentes (Resolução CONAMA nº 397/2008) .....	18
Tabela 3.5 – Padrão de qualidade máximo admissível para nitrogênio amoniacal total (Resolução CONAMA nº 357/2005).....	19
Tabela 3.6 - Alternativas de tratamento de lixiviados de aterros sanitários (Lema <i>et al.</i> ,1988; Renou <i>et al.</i> , 2008; modificado).....	21
Tabela 3.7 - Eficiência do tratamento <i>versus</i> características do lixiviado (Renou <i>et al.</i> , 2008; modificado). .....	24
Tabela 3.8 - Precipitação química da amônia na forma de estruvita - Resultados da literatura pesquisada .....	33
Tabela 4.1 - Combinação dos reagentes químicos utilizados na precipitação química da estruvita. ....	40
Tabela 4.2- Parâmetros analisados na caracterização das amostras de lixiviado de RSU... ..	42
Tabela 4.3 - Condições experimentais para determinação da seqüência de adição dos reagentes. ....	44
Tabela 4.4 - Relações molares utilizadas para determinação da condição ótima.....	45
Tabela 4.5 - Diferentes valores de pH testados para avaliação do pH ótimo de precipitação da estruvita.....	47
Tabela 4.6 - Condições empregadas nos ensaios com lixiviado bruto do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília. ....	48
Tabela 5.1 - Seqüência de adição dos reagentes químicos e ajuste de pH testados na etapa 1, usando solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida. ...	50
Tabela 5.2 - Relações molares testadas na etapa 2, utilizando solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida e reagentes químicos cloreto de magnésio e fosfato de sódio bibásico. ....	54

Tabela 5.3 - Valores de pH testados na etapa 3, utilizando solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida. ....	58
Tabela 5.4 - Caracterização do lixiviado do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília utilizado na pesquisa.....	63
Tabela 5.5 – Ensaio de verificação da eficiência da remoção da amônia de uma amostra de lixiviado bruto utilizando duas diferentes razões molares. ....	69
Tabela 5.6 - Comparação da eficiência da remoção da amônia em solução de cloreto de amônio de concentração conhecida e utilizando duas diferentes razões molares . ....	70
Tabela C.1 - Resultados dos experimentos da Etapa 1 na qual foi testada a seqüência de adição dos reagentes químicos (fontes de fósforo, magnésio e NaOH) com relação a eficiência da precipitação química. ....	91
Tabela C.2 - Resultados dos experimentos da Etapa 2 na qual foi testada a relação molar ótima entre os íons magnésio, fosfato e amônia que resultam na melhor eficiência da precipitação química. ....	92
Tabela C.3 - Resultados dos experimentos da Etapa 3 na qual foi testada a interferência do pH na eficiência da precipitação química.....	93
Tabela C.4 – Resultados dos ensaios em Teste de Jarros utilizando lixiviado bruto e reagentes Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> e MgCl <sub>2</sub> . ....	94
Tabela C.5 - Resultados dos ensaios em Teste de Jarros utilizando lixiviado bruto e reagentes 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e MgO.....	95

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fatores intervenientes na formação de lixiviado em aterros sanitários (El-Fadel <i>et al.</i> , 2002; adaptado). .....	11
Figura 3.2 – Componentes do balanço hídrico em uma célula de um aterro sanitário (Tchobanoglous <i>et al.</i> , 1993; adaptado). .....	11
Figura 3.3 – Equilíbrio amônia livre e íon amônio em função do pH do meio (Metcalf e Eddy, 2003) .....	17
Figura 3.4 - Micrografia da estruvita gerada a pH = 9 com adição de MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O e Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O (Li e Zhao, 2003). .....	27
Figura 3.5 - Imagens de MEV ilustrando o impacto no crescimento dos cristais de estruvita em função da presença de íons Ca <sup>2+</sup> (Parsons <i>et al.</i> , 2005): (a) ausência de íons cálcio no lixiviado e (b) presença de íons cálcio na relação Mg:Ca = 1:1. ....	29
Figura 4.1 - Fluxograma geral da metodologia. ....	36
Figura 4.2 – Foto da célula em operação no Aterro Controlado Jockey Club de Brasília. .	38
Figura 4.3- Vista lateral da célula em operação para aterramento dos RSU. ....	38
Figura 4.4 - Lagoa de Lixiviado. ....	39
Figura 4.5 - Detalhe da tubulação de chegada do lixiviado na Lagoa e Ponto de coleta da amostra. ....	39
Figura 4.6 - Foto do equipamento de Teste de Jarros.....	41
Figura 5.1 - Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e concentração residual de fósforo em função das diferentes seqüências de adição dos reagentes precipitantes e ajuste do pH.....	51
Figura 5.2 - Valores de nitrogênio amoniacal residual nos experimentos que avaliaram a influencia da ordem de adição dos reagentes e ajuste de pH na eficiência da precipitação da estruvita. ....	53
Figura 5.3 - Avaliação da relação molar Mg <sup>2+</sup> : NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> em função da eficiência obtida na remoção do nitrogênio amoniacal.....	55
Figura 5.4 - Relação entre as concentrações residuais de nitrogênio amoniacal e de fosfato residual no líquido sobrenadante. ....	55
Figura 5.5 - Efeito do valor de pH na remoção do nitrogênio amoniacal utilizando a técnica de precipitação química e relação molar 1,5:1:1. ....	59

Figura 5.6 - Influência do pH no processo de precipitação química evidenciado nos valores residuais de fosfato e amônia.....	59
Figura 5.7 - Concentrações residuais de amônia e fosfato no lixiviado tratada com precipitação química da estruvita com MgCl <sub>2</sub> e Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....	64
Figura 5.8 - Comparação da condutividade inicial medida no lixiviado bruto <i>versus</i> condutividade medida no lixiviado tratado com precipitação química da estruvita com MgCl <sub>2</sub> e Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....	65
Figura 5.9 – Concentrações de DQO no lixiviado bruto e no lixiviado tratado com precipitação química com reagentes MgCl <sub>2</sub> e Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; remoção média igual a 38%.....	66
Figura 5.10 – Valores de cor verdadeira no lixiviado bruto e no lixiviado tratado com precipitação química com reagentes MgCl <sub>2</sub> e Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; remoção média igual a 30%.....	66
Figura 5.11 - Análise de sólidos sedimentáveis em Cone de Imhoff com os reagentes Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> e MgCl <sub>2</sub> . ....	67
Figura 5.12 - Lixiviado tratado com a combinação Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> e MgCl <sub>2</sub> ; relação Mg:N:P = 1,5:1:1; pH=9.....	68
Figura 5.13 - Amostra de precipitado (estruvita) usando os reagentes Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> e MgCl <sub>2</sub> ; relação Mg:N:P = 1,5:1:1; pH=9. ....	68
Figura 5.14 - Resultados dos ensaios de comparação da eficiência de remoção da amônia em solução padrão de cloreto de amônio de concentração de 1.000 mg/L, utilizando as relações molares Mg:N:P iguais a 1:1:1 e 1,5:1:1.....	71
Figura 5.15 - Lixiviado tratado com a combinação Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> e MgCl <sub>2</sub> ; relação Mg:N:P = 1,5:1:1; pH=9.....	71
Figura 5.16 - Concentrações de DQO no lixiviado bruto e no lixiviado tratado com precipitação química com reagentes MgO e ácido fosfórico (85%); remoção média igual a 39%. ....	72
Figura 5.17 - Valores de cor verdadeira no lixiviado bruto e no lixiviado tratado com precipitação química com reagentes MgO e ácido fosfórico (85%); remoção média igual a 30%. ....	73
Figura 5.18 - Concentrações residuais de amônia e fosfato no lixiviado tratada com precipitação química da estruvita com MgO e ácido fosfórico 85%.....	73
Figura 5.19 - Valores de condutividade no lixiviado tratado após a precipitação química da estruvita. ....	74

Figura 5.20 - Análise de sólidos sedimentáveis em Cone de Imhoff com os reagentes MgO e 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . .....	75
Figura 5.21 - Amostra de precipitado (estruvita) usando os reagentes MgO e 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; relação Mg:N:P = 1,5:1:1; pH=9. ....	75
Figura 5.22 - Comparativo da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal com diferentes combinações de químicos. ....	76
Figura 5.23 - Comparação das concentrações residuais de amônia no lixiviado tratado utilizando as duas combinações de reagentes. A concentração de amônia no lixiviado bruto era de 2.300 mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L.....	77

## LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

CONAMA.....	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT.....	Carbono orgânico total
DBO.....	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO/DQO.....	Relação
DF.....	Distrito Federal
DQO.....	Demanda química de oxigênio
IBGE.....	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAA.....	Laboratório de Análise de Águas
MEV.....	Microscópio Eletrônico de Varredura
PAM.....	Composto Fosfato-amônio-magnésio
PNSB.....	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
POA.....	Processo Oxidativo Avançado
PTARH.....	Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos
RSU.....	Resíduos sólidos urbanos
rpm.....	Rotações por minuto
SLU.....	Serviço de Limpeza Urbana
SS.....	Sólidos Sedimentáveis
ST.....	Sólidos Totais
STD.....	Sólidos Totais Dissolvidos
UnB.....	Universidade de Brasília

## 1 - INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o processo de produção industrial aliado ao crescente avanço tecnológico impulsionaram o aumento da demanda por bens e serviços, o que resultou em uma sociedade de consumo e desperdício. A grande consequência dessa mudança de hábito se faz notar no aumento do volume de resíduos sólidos urbanos. Muitas vezes, esses resíduos são dispostos a céu aberto, nos denominados lixões, sem quaisquer cuidados técnicos e ambientais, representando um problema sanitário, social e ambiental.

O desafio da limpeza urbana não consiste apenas na remoção dos resíduos sólidos de logradouros e edificações, mas, principalmente, em dar um destino final adequado aos resíduos coletados. Os lixões, além dos problemas sanitários, como, por exemplo, a proliferação de vetores de doenças, também constituem sério problema social, pela presença dos catadores.

Dessa maneira, a adequada solução para o tratamento de resíduos passa obrigatoriamente pela implantação de um sistema de gerenciamento integrado, que é uma forma diferenciada de manejo de resíduos, que contempla diferentes métodos de coleta e tratamento para lidar com todos os materiais no fluxo de geração e descarte de resíduos, de maneira ambientalmente efetiva, economicamente viável e socialmente aceitável. Diante desse quadro, uma das formas de se dar destino final adequado aos resíduos sólidos é por meio de aterros sanitários.

Após a disposição em aterro sanitário, os resíduos sólidos urbanos sofrem transformações físicas, químicas e biológicas. O resultado dessas transformações é a geração de um líquido escuro e de odor desagradável, denominado lixiviado, cuja composição é variada e complexa. O lixiviado é gerado a partir da percolação da água de chuva pela massa de resíduos aterrada, das transformações bioquímicas que ocorrem nas células do aterro e da umidade dos próprios resíduos aterrados.

O lixiviado pode apresentar, em sua composição, elevadas concentrações de matéria orgânica, sais inorgânicos e nitrogênio na forma amoniacal. Sabe-se que a sua composição é influenciada pelo tipo de resíduo sólido inicial, pela idade do aterro, pelo grau de

compactação e de decomposição dos resíduos sólidos nas células, entre outros fatores. Tal fato explica o elevado potencial de poluição aos corpos d'água superficial e subterrânea, característico do lixiviado. Desse modo, os lixiviados devem ser coletados e tratados adequadamente em sistemas de tratamento de efluentes.

Vale ressaltar que, mesmo quando as células do aterro sanitário têm suas atividades encerradas ou atingem a capacidade máxima de aterramento (vida útil), a geração de lixiviado não se extingue e, geralmente, tem-se um efluente menos biodegradável que necessita de processos de tratamento mais complexos.

O nitrogênio amoniacal, conforme mencionado anteriormente, que pode estar presente em elevadas concentrações nos lixiviados, é considerado um composto tóxico aos organismos vivos. Além disso, os compostos de nitrogênio e de fósforo são nutrientes e quando dispostos em corpos d'água de maneira indiscriminadamente, provocam o processo de eutrofização das águas, estimulando o crescimento acelerado de algas e provocando a depleção da concentração do oxigênio dissolvido no ambiente.

Em função dessa característica de toxicidade do lixiviado, surge a necessidade de desenvolver alternativas de tratamento eficientes baseadas em um padrão de sustentabilidade técnica e econômica. Os processos de tratamento empregados para a redução da carga de poluentes do lixiviado envolvem, em geral, a combinação de técnicas físico-químicas e biológicas, que devem ser projetadas de forma a se adequarem às mudanças na composição e na vazão do lixiviado afluente. Uma alternativa eficaz no tratamento de lixiviados é a combinação de dois ou mais processos para viabilizar a remoção dos diferentes tipos de poluentes presentes.

Os processos biológicos são bastante empregados no tratamento de lixiviados. Contudo, a eficiência desse tipo de tratamento está relacionada à composição do lixiviado jovem que contém concentrações significativas de ácidos voláteis. Já os lixiviados estabilizados, característicos de aterros antigos, apresentam uma composição química diferente da composição dos lixiviados jovens. Os lixiviados estabilizados contêm compostos refratários, em especial, as substâncias húmicas, elevadas concentrações de amônia e baixa concentração de fósforo. Esses fatores dificultam o tratamento biológico, contudo são compatíveis com as técnicas de tratamento físico-químico.

Os processos físico-químicos como o *stripping* da amônia e a precipitação química são utilizados na etapa de pré-tratamento para remoção das elevadas concentrações de nitrogênio na forma amoniacal, ou na etapa de pós-tratamento, quando se objetiva a remoção de compostos recalcitrantes.

A precipitação química é uma técnica muito utilizada no tratamento de águas residuárias industriais e na remoção de metais pesados, e além dessas aplicações vem ganhando destaque na remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviados de aterros sanitários. Nessa técnica, a remoção do nitrogênio amoniacal ocorre pela conversão dos íons dissolvidos no meio aquoso na forma de compostos sólidos insolúveis que podem ser separados da fase líquida por sedimentação.

Para o uso da técnica de precipitação química no tratamento de lixiviados, faz-se necessária a adição de fontes de magnésio e fósforo, que irão reagir com o íon amônio presente no lixiviado. Após a rápida reação entre os íons amônio, fosfato e magnésio, ocorre a formação de um precipitado denominado estruvita. Alguns estudos indicam que a estruvita, em função da sua composição química, pode ser utilizada como fertilizante de solos.

Dentre as vantagens de aplicação da precipitação química, destaca-se a alta capacidade de remoção do nitrogênio na forma amoniacal, a simplicidade operacional, o baixo custo de investimento em equipamentos, além de poder ser empregada na remoção de metais pesados e de matéria orgânica não-biodegradável.

Em razão das características do lixiviado estudado e da necessidade de se desenvolver um tratamento adequado, o presente trabalho objetiva contribuir para o estudo da aplicação da técnica de precipitação química como forma de pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

## **2 - OBJETIVOS**

### **2.1 - OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a remoção de nitrogênio amoniacal presente em lixiviado de aterro de resíduos sólidos por meio da técnica de precipitação química utilizando compostos de magnésio e fósforo com formação de estruvita.

### **2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

O presente estudo apresenta como objetivos específicos:

1. Investigar os fatores que interferem nas condições ótimas da reação de precipitação química da estruvita.
2. Avaliar a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal de lixiviado bruto de aterro de resíduos sólidos, baseado nos resultados do objetivo anterior, utilizando duas combinações de compostos de magnésio e fósforo:  $MgCl_2 + Na_2HPO_4$  e  $MgO + 85\% H_3PO_4$ .
3. Avaliar a concentração residual de fósforo no lixiviado tratado por precipitação química.

### **3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 - PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Para Renou *et al.* (2008), o método de aterro sanitário para disposição final dos resíduos sólidos, por apresentar vantagens econômicas como o baixo custo de exploração e menor custo de capital, é empregado mundialmente no tratamento dos resíduos sólidos urbanos. Lema *et al.* (1988) e Sharholy *et al.* (2008) ressaltam também que, além das vantagens econômicas, a técnica do aterro sanitário minimiza os efeitos ambientais adversos e permite que o resíduo seja decomposto até a sua transformação em material inerte ou estabilizado.

Jucá (2003), a partir de análise dos dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) ano-base 2000, comenta que o Brasil a partir de meados da década de 1990 aumentou a quantidade de resíduos sólidos em consequência da redução dos índices inflacionários e do aumento de consumo por parte da população. O autor explica ainda que melhoraram os cuidados relativos ao tratamento e destinação final, representado por uma redução do volume de resíduos destinados a lixões e um aumento de aterros controlados e sanitários no país, associado ao uso de outras técnicas de tratamento como a reciclagem de materiais, compostagem de matéria orgânica e incineração de resíduos perigosos.

Os dados brasileiros apresentados na última PNSB, em 2000, indicam que 47,1% dos resíduos sólidos urbanos são destinados a aterros sanitários; 22,3% em aterros controlados e 30,5% ainda são dispostos em lixões. Todavia, em número de municípios, o resultado não foi muito favorável: 63,6% utilizam lixões e 32,2%, aterros adequados (13,8% aterros sanitários e 18,4% aterros controlados) (IBGE, 2002). O resultado dessa pesquisa revela que, na maioria dos municípios brasileiros, os resíduos sólidos urbanos não estão sendo adequadamente gerenciados. O uso de lixões como forma de disposição final desses resíduos favorece à geração de maiores volumes de material a ser enterrado, uma vez que não há segregação de materiais para reciclagem e outras reutilizações cabíveis.

O conhecimento das características e da classificação dos resíduos sólidos urbanos auxilia no adequado gerenciamento desses resíduos favorecendo a minimização dos impactos

ambientais e prejuízos à saúde pública. Os resíduos sólidos urbanos aterrados apresentam grande diversidade e complexidade. As características físicas, químicas e biológicas variam de acordo com as diversas fontes e atividades geradoras. Fatores econômicos, sociais, geográficos, educacionais, culturais, tecnológicos e legais afetam o processo de geração dos resíduos sólidos, tanto em relação à quantidade gerada quanto a sua composição qualitativa (Bidone e Povinelli, 1999; Castilhos Junior *et al.*, 2003; Rathi, 2006; entre outros).

Para Castilhos Junior *et al.* (2003), diante da grande variedade química dos resíduos sólidos, associada à influência de agentes naturais, como chuva e microrganismos, o material aterrado é objeto de evoluções complexas, constituídas pela superposição de mecanismos físicos, químicos e biológicos. O principal responsável pela degradação dos resíduos é a bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas, juntamente com a dissolução dos elementos minerais e o carreamento de partículas finas e material solúvel pela água de percolação. Kurniawan *et al.* (2006) mencionam que, após o aterramento, os resíduos sólidos sofrem mudanças físico-químicas e biológicas e, conseqüentemente, a degradação da fração orgânica dos resíduos associada à percolação da água pluvial governam a formação do lixiviado.

Como descrito por Castilhos Junior *et al.* (2003), logo após a cobertura dos resíduos com o material de recobrimento, ainda há a presença de ar e, portanto, oxigênio que será utilizado pelos microrganismos aeróbios no início do processo de degradação dos resíduos. A matéria orgânica polimérica é, inicialmente, submetida à ação de enzimas extracelulares específicas secretadas por microrganismos ditos hidrolíticos (equação 3.1). Essa reação libera energia, parte da qual será utilizada para a síntese de novas células quando da multiplicação dos microrganismos presentes (equação 3.2). A partir dessa etapa, ocorrerão sucessivas reações que liberarão no meio uma série de metabólitos intermediários.



A decomposição aeróbia é relativamente curta. Em média, dura aproximadamente um mês, consumindo rapidamente a quantidade limitada de oxigênio presente. Em função da profundidade, essa fase pode se estender por um tempo maior, como no caso de aterros pouco profundos ou quando se garante suprimento extra de oxigênio. No decorrer dessa fase aeróbia, ocorre grande liberação de calor. A temperatura do aterro sobe acima daquela encontrada no ambiente. Os lixiviados produzidos nessa fase apresentarão elevadas concentrações de sais de alta solubilidade dissolvidos no líquido resultante. A elevação da temperatura pode ocasionar, também, a formação de sais contendo metais, pois muitos íons são solúveis em água em temperaturas elevadas, além da formação de dióxido de carbono e hidrogênio, particularmente se a umidade no interior da massa de resíduos urbanos for baixa (Castilhos Junior *et al.*, 2003).

Com a diminuição da quantidade de oxigênio, começam a predominar os microrganismos anaeróbios facultativos. De acordo com Chernicharo (2007), a digestão anaeróbia representa um sistema ecológico balanceado, em que ocorrem processos metabólicos complexos sequenciais, intimamente dependentes da atividade de, no mínimo, três grupos fisiológicos de microrganismos: bactérias fermentativas acidogênicas, bactérias acetogênicas e microrganismos metanogênicos.

Na primeira etapa da decomposição anaeróbia, as bactérias são responsáveis pela hidrólise dos polímeros orgânicos e lipídios (compostos de elevada massa molecular) em compostos apropriados para uso como fonte de energia e tecido celular (blocos estruturais básicos como ácidos graxos, monossacarídeos, aminoácidos). Uma vez que os microrganismos não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos (polímeros), em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores), os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas.

Os produtos solúveis, oriundos da fase de hidrólise, são metabolizados no interior das células, por meio do metabolismo fermentativo. A maioria dos microrganismos acidogênicos fermenta açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa, e produzem diversos compostos mais simples, a exemplo de ácidos orgânicos (principalmente acético, propiônico e butírico), alcoóis (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono e hidrogênio, além de novas células bacterianas. Esses

microrganismos fermentativos são os primeiros a atuar na etapa sequencial de degradação do substrato, e são beneficiados energeticamente. Essa segunda fase da degradação anaeróbia é chamada de acidificação e as bactérias atuantes nesse processo são denominadas bactérias acidogênicas.

Conforme explicam Castilhos Junior *et al.* (2003), do ponto de vista bioquímico, a hidrólise e a fase ácida constituem duas etapas distintas. Contudo, microbiologicamente, verifica-se que as bactérias não conseguem sobreviver apenas da fase de hidrólise, em função dessa ocorrer no exterior da célula e, com isso, realizam as duas fases. Tais bactérias são anaeróbias estritas ou facultativas. Conclui-se que esta etapa é um processo bioquímico pelo qual as bactérias obtêm energia pela transformação da matéria orgânica hidrolisada, sem haver, contudo, estabilização da matéria orgânica. Essas fases podem durar alguns anos e concorrem para a produção de compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, principalmente ácidos graxos voláteis. Os metabólitos finais das bactérias hidrolíticas e acidogênicas são excretas das células e entram em solução no meio. Eles passam, então, a ser substratos das bactérias acetogênicas.

Na fase de acetogênese, as bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos intermediários, como proprionato e butirato, em substratos apropriados para os microrganismos metanogênicos (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono). No entanto, a formação de acetato resulta na produção de grande quantidade de  $H_2$ , fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça. Segundo Castilhos Junior *et al.* (2006), os valores baixos de pH favorecem o aparecimento de maus odores, com a liberação de gás sulfídrico ( $H_2S$ ), amônia ( $NH_3$ ) e outros gases causadores de maus odores, além de solubilizar materiais inorgânicos, como cálcio, ferro e metais pesados. Os lixiviados produzidos nessa fase apresentam grande quantidade de matéria orgânica e, portanto, elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (Castilhos Junior *et al.*, 2006).

Na fase metanogênica, última etapa da degradação anaeróbia dos resíduos sólidos, os compostos orgânicos simples formados na fase acetogênica são consumidos pelas arqueas metanogênicas (bactérias estritamente anaeróbias), que são responsáveis pela produção de metano ( $CH_4$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Observa-se o aumento do pH na medida em que os ácidos voláteis simples forem consumidos, favorecendo a fase metanogênica. Essas bactérias metanogênicas desenvolvem-se, preferencialmente, em valores de pH próximos

do neutro (pH = 7,0). É interessante ressaltar que o acúmulo de ácidos no meio poderá prejudicar o processo de decomposição, por isso o equilíbrio entre as espécies microbianas envolvidas é de fundamental importância para a adequada digestão anaeróbia nos aterros sanitários.

O conhecimento das etapas acima descritas e a interação desses processos microbiológicos com os processos de engenharia permitem que a estabilização estrutural das células dos aterros sanitários ocorram em menor tempo e com reduzidos impactos ambientais, já que os processos de tratamento de lixiviados envolvidos serão melhores escolhidos e operados em condições que permitam melhores eficiências.

O conhecimento da fase da digestão anaeróbia predominante no aterro sanitário induz ao tratamento adequado do lixiviado gerado, posto que previamente serão conhecidas as principais características do mesmo e, conseqüentemente, os dimensionamentos envolvidos serão facilitados (Castilhos Junior *et al.*, 2006; Castilhos Junior *et al.*, 2003; Tchobanoglous *et al.*, 1993).

Tchobanoglous *et al.* (1993) explicam que a duração de cada fase é função da distribuição de compostos orgânicos no aterro sanitário, da disponibilidade de nutrientes, do conteúdo de umidade dos resíduos, do perfil de umidade na célula e do grau de compactação dos resíduos. O aumento da densidade do material disposto no aterro sanitário diminui a possibilidade da umidade alcançar todas as partes dos resíduos e, assim, reduz a taxa de bioconversão e produção de gás.

Segundo Castilhos Junior *et al.* (2003), embora essa divisão do processo de digestão anaeróbia em fases distintas contribua para o entendimento dos fenômenos de estabilização biológica dos resíduos sólidos urbanos e seus impactos sobre a composição dos lixiviados, é importante compreender que na prática, ao longo da operação do aterro sanitário, não existe essa divisão concreta. À medida que os resíduos sólidos novos vão sendo aterrados, inicia-se novo processo de degradação, logo existe uma grande variabilidade na idade do material disposto e de fases ocorrendo simultaneamente em diferentes camadas do aterro sanitário.

### 3.2 - GERAÇÃO DO LIXIVIADO EM ATERROS SANITÁRIOS

Um dos maiores problemas associados à disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários é a geração do lixiviado. Do ponto de vista de Tchobanoglous *et al.* (1993), o lixiviado é o líquido proveniente da umidade natural dos resíduos sólidos urbanos degradados que percola através dos resíduos sólidos e, com isso, extrai materiais suspensos ou dissolvidos da massa aterrada. Os lixiviados contêm grandes quantidades de matéria orgânica (biodegradável e recalcitrante), das quais os ácidos húmicos constituem um grupo importante, bem como nutrientes (notadamente o nitrogênio na forma amoniacal), organoclorados e sais inorgânicos (Renou *et al.*, 2008; Castilhos Junior *et al.*, 2006).

O lixiviado é um líquido escuro, turvo e mal cheiroso que exige alta demanda de oxigênio para sua estabilização. É produzido indistintamente em aterros antigos e jovens, apresentando enorme variedade de poluentes em sua composição, como mencionado acima (Castilhos Junior *et al.*, 2006).

Os lixiviados são formados quando o teor de umidade dos resíduos sólidos aterrados excedem a capacidade de campo, que é definida como a máxima umidade que é retida em um meio poroso sem produzir percolação. A retenção de umidade é devida principalmente pelas forças de tensão superficial e pressão capilar. A percolação ocorre quando a magnitude da força gravitacional excede as forças de tensão.

O processo de formação de lixiviados é influenciado por diversos fatores que podem ser divididos naqueles que contribuem diretamente no teor de umidade do aterro (chuva, intrusão de água subterrânea, conteúdo de umidade inicial, irrigação, recirculação, co-disposição de líquidos, e decomposição dos resíduos) e nos que afetam a distribuição da umidade dos resíduos aterrados (pré-tratamento dos resíduos, compactação, permeabilidade, granulometria, peso específico, vegetação, cobertura) como apresentado na Figura 3.1 (El-Fadel *et al.*, 2002).

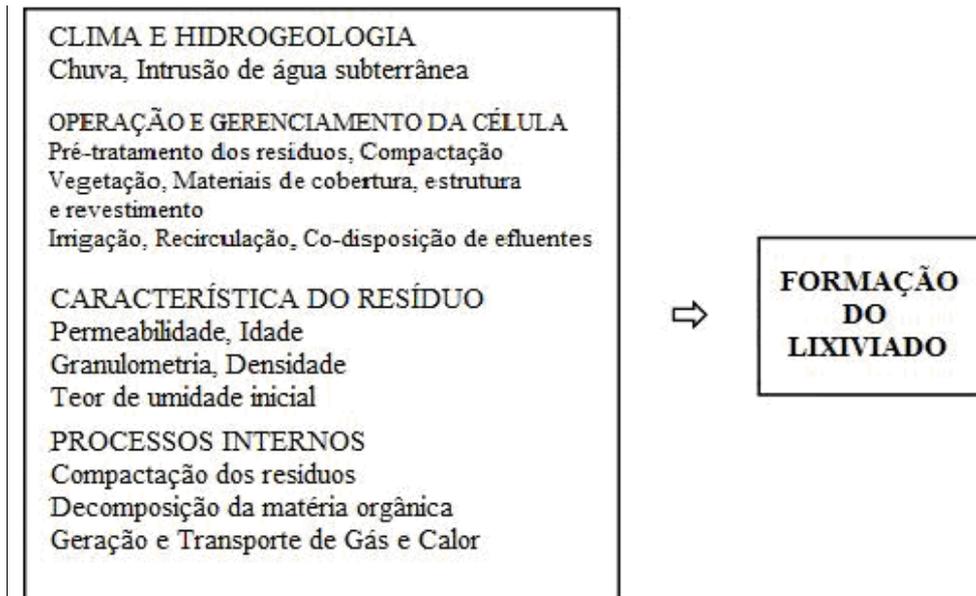


Figura 3.1 – Fatores intervenientes na formação de lixiviado em aterros sanitários (El-Fadel *et al.*, 2002; adaptado).

O potencial de formação do lixiviado pode ser determinado por meio do balanço hídrico no aterro, que corresponde à soma da quantidade de água que entra na célula do aterro menos as quantidades de água que são consumidas nas reações químicas e as que deixam o aterro na forma de vapor. Os componentes do balanço hídrico podem ser exemplificados como apresentado na Figura 3.2. As principais fontes incluem a entrada de água pela superfície da célula do aterro, o teor de umidade dos resíduos sólidos, a umidade do material de cobertura da célula. Já as perdas podem ser consideradas devido à perda de gás, vapor de água saturado e lixiviado. (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

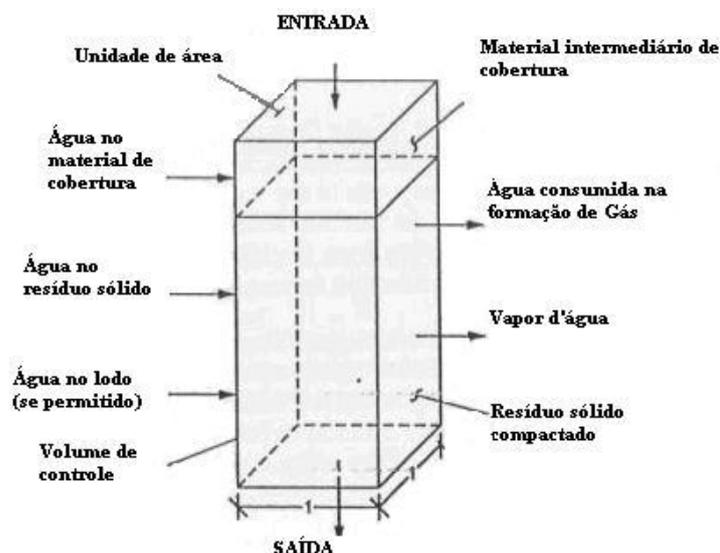


Figura 3.2 – Componentes do balanço hídrico em uma célula de um aterro sanitário (Tchobanoglous *et al.*, 1993; adaptado).

Estudando vários dados sobre as composições dos lixiviados, Lema *et al.* (1988) afirmam que a idade da célula é decisiva na determinação da fração orgânica do efluente. A explicação simplificada para tal fenômeno é que em células mais antigas a maior parte da matéria orgânica hidrolisável já foi fermentada e, assim, a matéria orgânica sendo lixiviada é oriunda de novos resíduos (à medida que a célula é preenchida passa a fazer parte da fração progressivamente menor da massa antiga).

Em função dos diversos fatores intervenientes à formação dos lixiviados em um aterro, é difícil definir um padrão de características na composição desses líquidos. Contudo, para um adequado gerenciamento de um aterro sanitário, é interessante estimar a quantidade aproximada de lixiviado gerado ao longo da operação da célula para que seja possível o dimensionamento dos sistemas de drenagem, armazenamento e tratamento dos efluentes.

### **3.3 - CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO**

Em função da variabilidade na composição dos lixiviados, Lema *et al.* (1988) explicam que o estudo deste fator deve ser baseado em termos de faixas de concentração ao invés de valores médios, que quando analisados isoladamente podem não fornecer informações significativas. A composição dos lixiviados pode variar consideravelmente de um local para outro, assim como em um mesmo local e entre épocas do ano distintas.

Segundo Renou *et al.* (2008), as características dos lixiviados de aterro sanitário podem ser representadas pelos parâmetros básicos como demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), relação DBO/DQO, pH, nitrogênio amoniacal e total, sólidos suspensos e metais pesados. Castilhos Junior *et al.* (2006) complementam que o carbono orgânico total (COT), a série de sólidos, ácidos orgânicos voláteis e cloretos também são parâmetros utilizados para a caracterização dos líquidos lixiviados.

As concentrações de DBO e DQO tendem a sofrer reduções ao longo da degradação dos resíduos aterrados, contudo a concentração de DQO decresce mais lentamente em relação à DBO, uma vez que a DQO é um parâmetro que pode ser relacionado à matéria orgânica dificilmente degradável. A partir da relação DBO/DQO, é possível inferir qual o estágio de degradação em que se encontram os resíduos (Castilhos Junior *et al.*, 2006).

Tchobanoglous *et al.* (1993) complementam que a biodegradabilidade do lixiviado é função do tempo e as mudanças podem ser monitoradas por meio da relação DBO/DQO. Inicialmente, as relações variam na faixa de 0,5 para valores superiores; já relações entre 0,4 e 0,6 são indicativas de que a matéria orgânica no lixiviado é rapidamente biodegradável. Segundo os mesmos autores, em um aterro antigo, a relação DBO/DQO varia entre 0,05 e 0,2. A relação apresenta tais valores nos aterros antigos em função da composição dos lixiviados nesses casos conter ácidos húmicos e fúlvicos, que não são facilmente biodegradáveis. A Tabela 3.1 indica a classificação de um aterro sanitário com relação à estabilidade e idade do aterro a partir do valor da razão DBO/DQO.

Tabela 3.1 - Classificação teórica da estabilidade e idade do aterro sanitário a partir da relação DBO/DQO (Castilhos Junior *et al.*, 2006; adaptado)

Relação DBO/DQO	Estabilidade do aterro	Idade do aterro
> 0,5	Instável	Novo
Entre 0,1 e 0,5	Moderadamente estável	-
< 0,1	Estável	Antigo

Como exemplo da dependência da composição química dos líquidos lixiviados, cita-se que se o lixiviado é coletado durante a fase ácida, o pH será baixo, porém parâmetros como DBO, COT, DQO, nutrientes e metais pesados deverão ser altos; porém, se a amostra analisada representar a fase metanogênica, o pH será em torno de 6,5 a 7,5 e, com isso, os valores de DBO, COT, DQO e nutrientes serão significativamente menores (Castilhos Junior *et al.*, 2006).

Nas Tabelas 3.2 e 3.3 são apresentadas, respectivamente, as características típicas do lixiviado em diferentes localidades brasileiras, bem como alguns parâmetros dos lixiviados e suas variações em função da idade do aterro.

Vale ressaltar que os dados apresentados na Tabela 3.3 são provenientes de aterros sanitários de outros países, cujas condições climáticas, sócio-econômicas, tecnológicas, composição da massa aterrada, entre outras, diferem das brasileiras.

Embora a composição do lixiviado possa variar vastamente nas etapas de estabilização dos resíduos no aterro, a relação existente entre a idade do aterro e a composição da matéria orgânica pode ser empregada como critério de seleção de métodos de tratamento. De acordo com Kurniawan *et al.* (2006), são características comuns dos lixiviados estabilizados a elevada concentração de nitrogênio amoniacal, uma moderada concentração de matéria orgânica, bem como uma tendência de pH mais neutro e relação DBO/DQO menor que 0,1.

Tabela 3.2 - Características do lixiviado dos aterros brasileiros (Souto, 2009; modificado).

Variável	Fase Ácida		Fase Metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,4	8,4	5,9	9,2
Alcalinidade Total (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	170	32.000	125	20.200
Turbidez (NTU)	100	540	0,02	620
Condutividade (µm/cm)	230	45.000	100	45.000
DBO (mg/L de O <sub>2</sub> )	1	55.000	3	17.200
DQO (mg/L de O <sub>2</sub> )	90	100.000	20	35.000
NTK (mg/L de N)	1,7	3.000	0,6	5.000
NAT (mg/L de N)	0,07	2.000	0,03	3.000
N-NO <sub>3</sub> (mg/L de N)	nd	45	nd	270
P-total (mg/L de P)	nd	260	nd	80
Cloreto (mg/L)	275	4.700	20	6.900
ST (mg/L)	400	45.000	200	29.000
STV (mg/L)	78	26.700	75	20.000
STF (mg/L)	40	28.400	100	17.000
SST (mg/L)	10	7.000	7	12.400

nd - abaixo do limite de detecção

Tabela 3.3 - Características de diferentes tipos de lixiviados de aterro sanitário (Kurniawan *et al.*, 2006; modificado).

<b>Tipo de lixiviado</b>	<b>Jovem</b>	<b>Intermediário</b>	<b>Estabilizado</b>
Idade do Aterro (anos)	< 1	1 – 5	> 5
pH	< 6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
DBO/DQO	0,5 – 1,0	0,1 – 0,5	< 0,1
DQO (mg/L)	> 15.000	3.000 – 15.000	< 3.000
N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	< 400	ND	> 400
COT/DQO	<0,3	0,3 – 0,5	> 0,5
Nitrogênio Kjeldahl (mg/L)	100 – 2000	ND	ND
Metais pesados (mg/L)	> 2	< 2	< 2

ND – dado não disponível

### 3.4 - EFEITOS DO LIXIVIADO NO MEIO AMBIENTE

As conseqüências inevitáveis da prática de disposição dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários são as gerações de gás e de lixiviado. Esses subprodutos, além de serem nocivos à saúde humana, também estão associados aos riscos de fogo e explosões, dano à vegetação, liberação de odores desagradáveis, poluição das águas superficiais e subterrâneas, poluição do ar e aquecimento global (El-Fadel *et al.*, 1997).

Como citam Kim *et al.* (2007) e He *et al.* (2007), o tratamento do lixiviado é uma etapa importante do sistema de gerenciamento de resíduos sólidos devido ao elevado teor de amônia (NH<sub>4</sub>-N) e a elevada relação DBO/DQO que dificultam o tratamento biológico do mesmo.

Os aterros sanitários, por serem ambientes predominantemente anaeróbios, produzem efluentes com baixas concentrações de nitratos e nitritos. Por outro lado, a atividade biológica presente tanto na massa de resíduo quanto no sistema de drenagem faz com que a quase totalidade do nitrogênio orgânico seja convertida em nitrogênio amoniacal dentro do próprio aterro. Desse modo, há elevadas concentrações de amônia e muito pouco nitrogênio orgânico no lixiviado (Souto, 2009).

O nitrogênio, embora essencial para a vida, quando em condições de concentrações elevadas e dependendo da forma como é descartado no meio ambiente, pode causar danos aos sistemas aquíferos. Os lixiviados de aterro sanitários, os esgotos domésticos, os fertilizantes aplicados na agricultura são exemplos de efluentes compostos por nitrogênio que quando atingem os corpos d'água, tornam-se nutrientes disponíveis para plantas aquáticas, sendo responsável pelo fenômeno da eutrofização, juntamente com os compostos de fósforo.

Além da eutrofização, o lançamento indiscriminado de compostos nitrogenados oriundos de lixiviados e águas residuárias pode causar os seguintes impactos no meio ambiente e na saúde humana:

- Toxicidade aos peixes, quando o nitrogênio amoniacal estiver na forma de amônia livre ( $\text{NH}_3$ );
- Consumo do oxigênio dissolvido no corpo receptor em função do processo de conversão da amônia em nitrito e nitrato;
- Doenças de origem hídrica como a metahemoglobinemia, ou síndrome do bebê azul, em razão da elevada concentração de nitrato em águas de abastecimento.

O nitrogênio total abrange as formas de nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato. As formas de nitrogênio predominantes no lixiviado são o nitrogênio orgânico e a amônia. O nitrogênio amoniacal existe em solução aquosa tanto como íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) como amônia ( $\text{NH}_3$ ) a depender do pH da solução, de acordo com a reação de equilíbrio (equação 3.3):



Para valores de pH acima de 7, o equilíbrio tende para a esquerda; para pH inferior a 7, o íon amônio é predominante. Quando o valor do pH sobe, o íon amônia ( $\text{NH}_4^+$ ) tende a se transformar em amônia molecular livre ( $\text{NH}_3$ ), um gás que se desprende da fase líquida. Desta maneira, haverá remoção de nitrogênio da massa líquida, pela volatilização da amônia. A figura a seguir, ilustra a distribuição das espécies de nitrogênio amoniacal em função do pH (Metcalf e Eddy, 2003).

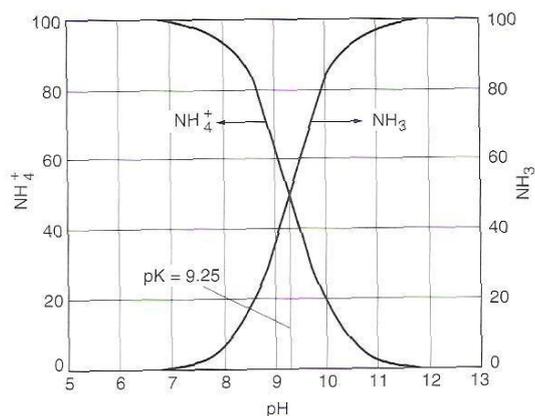


Figura 3.3 – Equilíbrio amônia livre e íon amônio em função do pH do meio (Metcalf e Eddy, 2003)

De acordo com Kurniawan *et al.* (2006), um aterro sanitário pode continuar a produzir lixiviados com concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal por até 50 anos após o encerramento de suas atividades. Portanto, se não adequadamente tratado, o lixiviado pode infiltrar no solo e atingir as camadas de águas subterrâneas, causando sérios problemas à saúde humana e ao meio ambiente.

Em função dos problemas causados aos corpos d'água e à saúde humana, as legislações ambientais de diversos países têm aplicado padrões mais severos de descarga de efluentes. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA - editou a Resolução nº 357, em 17 de março de 2005 (alterada recentemente pela Resolução 397/2008), que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

De acordo com a Resolução nº 357/2005, em seu artigo 34 alterado pela Resolução nº 397/2008, os efluentes de qualquer fonte poluidora poderão ser lançados diretamente ou indiretamente no corpo d'água, desde que obedeçam as condições e padrões elencados no próprio artigo, tais como:

- O efluente não deverá causar ou ter potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente;
- O pH do efluente lançado deverá estar na faixa de 5 a 9;
- Temperatura inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura, desde que não comprometa os usos previstos para o corpo d'água;

- Obedecer aos padrões de lançamento do efluente, como indicado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4– Padrão de lançamento de efluentes (Resolução CONAMA nº 397/2008)

<b>PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES</b>	
<b>Parâmetros inorgânicos</b>	<b>Valor máximo</b>
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr <sup>6+</sup>
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr <sup>3+</sup>
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
<b><i>Nitrogênio amoniacal total</i></b>	<b><i>20,0 mg/L N</i></b>
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
<b>Parâmetros orgânicos</b>	
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1+ 1,2 cis+ 1,2 trans)	1,0 mg/L
Fenóis totais	0,5 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

Além do padrão de lançamento de efluentes, a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece os padrões de qualidade dos corpos d'água que devem obedecer ao enquadramento do curso d'água. Para melhor controle da qualidade do corpo receptor, o lançamento de efluentes deve atender tanto as condições de padrões exigidas para o efluente quanto para o próprio corpo d'água. Enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2, as salinas e salobras classe 1, exceto se as condições de qualidade atuais forem melhores, o que determinara a aplicação da classe mais rigorosa correspondente.

A Tabela 3.5 apresenta os valores máximos admissíveis para o parâmetro de nitrogênio amoniacal total de acordo com a classe 2 para águas doces e classe 1 para águas salinas e salobras.

Tabela 3.5 – Padrão de qualidade máximo admissível para nitrogênio amoniacal total (Resolução CONAMA n° 357/2005).

Curso d'água	Classe	Nitrogênio Amoniacal Total (mg/L)
Doce	2	3,7mg/L N, para $\text{pH} \leq 7,566$
		2,0 mg/L N, para $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$
		1,0 mg/L N, para $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$
		0,5 mg/L N, para $\text{pH} > 8,5$
Salina	1	0,4
Salobra	1	0,4

Assim, nesse contexto, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de promover a remoção do nitrogênio amoniacal com fins de atender a legislação citada e reduzir os impactos ambientais inerentes ao seu lançamento.

### 3.5 - ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO

Segundo Kurniawan *et al.* (2006), a seleção da tecnologia mais adequada para o tratamento do lixiviado depende das características do líquido efluente, da aplicabilidade e limitação técnicas, as alternativas de descarte do efluente, da relação custo-benefício, das exigências legais e do impacto ambiental. Como já mencionado anteriormente, a composição do lixiviado pode variar amplamente com as sucessivas fases dos processos de estabilização

da fração orgânica dos resíduos sólidos e três tipos de lixiviados podem ser definidos de acordo com a idade do aterro: jovem, intermediário e antigo. A relação existente entre a idade do aterro sanitário e a composição da matéria orgânica pode ser um critério de escolha do processo de tratamento adequado (Renou *et al.*, 2008).

As diferentes tecnologias, incluindo tratamentos biológicos, tratamentos físico-químicos, processo de oxidação avançada (POA), bem como os sistemas naturais como as *wetlands* e a recirculação de lixiviados têm sido desenvolvidos nos últimos anos, não só para minimizar a geração de contaminantes tóxicos de lixiviados, mas também a respeitar a legislação referente ao lançamento de efluentes tratados cada vez mais rigorosa em diversos países.

Alguns fatores podem ser citados para explicar os motivos do tratamento de lixiviado ser mais complexo do que aquele para águas residuárias, dentre eles, pode-se ressaltar que a concentração de DQO pode alcançar valores 200 vezes maiores que de esgoto sanitário, além da composição e do volume que tendem a ser variáveis com relação à sazonalidade do clima. As alternativas de tratamento são classificadas, genericamente, por Lema *et al.* (1988) e Renou *et al.* (2008) conforme a Tabela 3.6.

A remoção de matéria orgânica, baseada na DBO e na DQO, e de amônia do lixiviado é um pré-requisito comum antes da descarga em corpos d'água. Especificamente, a forma amoniacal sendo tóxica aos microrganismos, deve ter sua concentração reduzida no lixiviado anteriormente ao envio desse ao sistema de tratamento biológico.

O tratamento de lixiviado juntamente com as águas residuárias domésticas foi prática comum por muitos anos, uma vez que os custos operacionais eram baixos e a manutenção fácil. Contudo, essa técnica foi questionada devido à presença no lixiviado de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade e teor de metais pesados que contribuem para redução da eficiência do sistema de tratamento.

A técnica de recirculação do lixiviado nas células do aterro sanitário foi a mais empregada na década passada por apresentar custo mais baixo quando comparada com as alternativas de tratamento. A recirculação melhora a qualidade do lixiviado e minimiza o tempo necessário para estabilização de várias décadas para 2-3 anos. Porém, a recirculação pode

afetar a degradação anaeróbia dos resíduos sólidos, se o volume a ser recirculado for grande o que provoca a saturação e a acidificação do sistema, além de aspectos como clima.

Tabela 3.6 - Alternativas de tratamento de lixiviados de aterros sanitários (Lema *et al.*, 1988; Renou *et al.*, 2008; modificado).

Sistemas baseados na transferência de lixiviado	Tratamento combinado com águas residuárias domésticas Recirculação do lixiviado na célula Lagoas com recirculação
Processos biológicos	Tratamento aeróbio Tratamento anaeróbio
Métodos físico-químicos	Precipitação química Oxidação química Adsorção com carvão ativado Osmose inversa Volatilização da amônia Coagulação/Floculação

Para Castilhos Junior *et al.* (2006), dentre as tecnologias existentes, destacam-se os vários tipos de tratamento biológico, em função de apresentarem baixo custo e facilidades operacionais. O objetivo do tratamento biológico dos lixiviados de aterros sanitários é transformar os constituintes orgânicos em compostos estáveis, com uma remoção adequada de DQO, DBO e nitrogênio amoniacal, utilizando técnicas de engenharia que permitam simular as condições encontradas na natureza e que favoreçam as reações de transformação de maneira mais eficaz possível.

Renou *et al.* (2008) afirmam que os processos de tratamento biológicos de lixiviados são, comumente, empregados para remoção da elevada concentração de DBO, em que os microrganismos realizam a degradação dos compostos orgânicos produzindo dióxido de carbono e lodo sob condições aeróbias ou biogás se sob condições anaeróbias. É sabido que esses processos são eficazes na remoção da matéria orgânica e nitrogenada nos casos de lixiviado jovem quando a relação DBO/DQO é elevada (superior a 0,5). Com o passar

do tempo, a presença de compostos recalcitrantes tendem a limitar a eficiência daqueles processos.

Geralmente, os processos anaeróbios empregam lagoas anaeróbias, reatores de fluxo ascendente ou fluxo horizontal, filtros biológicos anaeróbicos. Já os processos aeróbios ocorrem em lagoas facultativas e aeróbias, lagoas aeradas, lodos ativados e suas variantes, e filtros biológicos aeróbios (Castilhos Junior *et al.*, 2006).

Dessa forma, fatores como a biodegradabilidade do substrato, pH, disponibilidade de nutrientes, existência de componentes tóxicos, temperatura, tempo de contato e ocorrência de oxigênio dissolvido interferem diretamente no desempenho do processo. A partir disso, é possível estabelecer as restrições do processo biológico dos lixiviados. Os lixiviados são líquidos que permaneceram por longos períodos retidos na massa de lixo aterrada e, portanto, parte da matéria orgânica está totalmente biodegradada; apresentam alta concentração de nitrogênio amoniacal, que pode ser tóxico aos microrganismos; além de apresentar cor escura, fator negativo para a fotossíntese (Castilhos Junior *et al.*, 2006).

Devido à complexidade do lixiviado, geralmente é necessário a combinação de dois ou mais processos de tratamento, pois a maioria das estações de tratamento de lixiviados não apresenta elevada eficiência de remoção apenas por um processo, seja somente biológico ou físico-químico.

Kurniawan *et al.* (2006) expõem que o tratamento físico-químico tem sido aplicado não somente para a remoção de substâncias recalcitrantes do lixiviado estabilizado, mas também como etapa de polimento para o lixiviado tratado biologicamente. Portanto, uma etapa de tratamento baseada em métodos físico-químicos constitui passo primordial na busca da diminuição da carga poluente dos lixiviados. Os autores afirmam que numerosos estudos de pesquisa referentes ao tratamento de lixiviado estabilizado usando diferentes tipos de tratamento físico-químico foram realizados mundialmente nos últimos anos. Entretanto, nenhuma tentativa foi feita no sentido de se obter uma visão geral detalhada de todos os tratamentos nos termos das condições ótimas para a remoção de DQO e de N-NH<sub>3</sub> do lixiviado de aterro sanitário.

Segundo Castilhos Junior *et al.* (2006), os processos físico-químicos mais utilizados são a coagulação, a floculação, a decantação, a flotação, a separação por membranas, a adsorção e a oxidação química. No Brasil, estes processos são pouco aplicados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, porém no tratamento de efluentes urbanos e industriais, estes processos encontram aplicações mais cotidianas.

Segundo Li *et al.* (1999), atualmente, o método mais comum para eliminação de elevadas concentrações de amônia em águas residuárias é o arraste com ar (*air stripping*). Mas a principal preocupação relacionada a essa técnica é a liberação de amônia na atmosfera o que pode provocar sérios danos de poluição atmosférica se a amônia não for devidamente absorvida por um agente ácido (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Outro inconveniente é a colmatação da torre de arraste pelo carbonato de cálcio, quando se utiliza a cal para corrigir o valor do pH. Por essas razões, outras alternativas tecnicamente eficientes para eliminação de NH<sub>3</sub>-N no lixiviado devem ser pesquisadas. A precipitação de NH<sub>3</sub>-N pela formação do precipitado de fosfato amônio e magnésio tem sido estudado e utilizado para diferentes aplicações em tratamento de águas residuárias.

A Tabela 3.7 sintetiza a eficiência do processo de tratamento de acordo com a característica do lixiviado: DQO, relação DBO/DQO e idade do aterro. O conhecimento de parâmetros específicos como esses pode ser útil na seleção do processo de tratamento mais adequado (Renou *et al.*, 2008).

É um grande desafio dos profissionais que atuam na área de tratamento de lixiviado definir aquele tratamento ótimo capaz de reduzir completamente os impactos negativos desses efluentes no meio ambiente. A complexidade da composição do lixiviado torna ainda mais difícil formular recomendações gerais. As variações nos lixiviados, principalmente aquelas temporais e locais, indicam que o tratamento mais apropriado deve ser simples, universal e adaptável. Os vários métodos apresentados na Tabela 3.7 apresentam vantagens e desvantagens que devem ser considerados na escolha do tratamento a ser empregado.

Tabela 3.7 - Eficiência do tratamento *versus* características do lixiviado (Renou *et al.*, 2008; modificado).

Processo	Característica do lixiviado			Remoção média (%)			SS	Turbidez	Resíduos
	Jovem	Intermediário	Velho	DBO	DQO	NTK			
<b><i>Transferência</i></b>									
Tratamento combinado com esgoto doméstico	Bom	Razoável	Ruim	Depende do tratamento do esgoto doméstico					Excesso de biomassa
Recirculação	Bom	Razoável	Ruim	>90	60–80	–	–	–	–
Represamento	Bom	Razoável	Ruim	80	40–95	>80	30–40	30–40	Lodo
<b><i>Físico-químico</i></b>									
Coagulação-floculação	Ruim	Razoável	Razoável	–	40–60	<30	>80	>80	Lodo
Precipitação Química	Ruim	Razoável	Ruim	–	<30	<30	30–40	>80	Lodo
Adsorção	Ruim	Razoável	Bom	>80	70–90	–	–	50–70	–
Oxidação	Ruim	Razoável	Razoável	–	30–90	–	–	>80	O <sub>3</sub> residual
Arraste de ar	Ruim	Razoável	Razoável	–	<30	>80	–	30–40	Mistura Ar–NH <sub>3</sub>
<b><i>Biológico</i></b>									
Processo aeróbio	Bom	Razoável	Ruim	>80	60–90	>80	60–80	–	Excesso de biomassa
Processo anaeróbio	Bom	Razoável	Ruim	>80	60–80	>80	60–80	–	Excesso de biomassa
Biorreator de membrana	Bom	Razoável	Razoável	>80	>85	>80	>99	40–60	Excesso de biomassa

### 3.6 - PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

A precipitação química tem sido empregada tanto no tratamento de água bruta quanto no tratamento das mais diversas águas residuárias. O tratamento baseado nesse tipo de técnica pode visar à remoção de material não-biodegradável, nitrogênio amoniacal, fósforo ou metais pesados. A precipitação química pode ser simplificada como a adição de produtos químicos que promovem a remoção das substâncias dissolvidas e em suspensão por uma reação química em que o precipitado formado será removido por sedimentação.

A utilização da precipitação química como tratamento terciário para remoção de nutrientes em estações de tratamento de águas residuárias já é técnica amplamente conhecida e utilizada. Contudo, a aplicação dessa técnica como alternativa para o tratamento de efluente produzido a partir de resíduos sólidos urbanos é relativamente recente.

Como relatam Metcalf e Eddy (2003), no passado, a precipitação química era utilizada para melhorar o grau de remoção de matéria orgânica e de sólidos em suspensão: em sistemas que sofriam alterações sazonais na concentração das águas residuárias, quando um grau intermediário de tratamento era necessário, e como um auxílio para o processo de sedimentação. Porém, a partir da década de 70, a necessidade de promover uma efetiva remoção dos compostos orgânicos e dos nutrientes (nitrogênio e fósforo) presentes nas águas residuárias ampliou a aplicabilidade da técnica para esses fins.

Diferentes substâncias têm sido empregadas como precipitantes, contudo, o grau de clarificação obtido está relacionado à quantidade de produtos químicos empregados e o cuidado com o qual o processo é monitorado e controlado. A eficiência do tratamento também está relacionada ao uso do reagente químico adequado que será capaz de reagir com a substância que se deseja remover.

As limitações do método têm sido apontadas como sendo a dificuldade em atingir os requisitos de lançamento em corpos hídricos, o elevado custo de alguns produtos químicos, o tratamento e disposição do elevado volume de lodo gerado e alguns problemas operacionais (Metcalf e Eddy, 2003).

Segundo Yokoyama *et al.* (2007), aterros sanitários antigos apresentam elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal em seu lixiviado. Devido à dificuldade de degradação biológica da carga orgânica em decorrência da elevada concentração de amônia, o tratamento biológico não tem demonstrado eficiência satisfatória para atendimento aos níveis exigidos pela legislação.

Em função disso, alguns estudos nacionais e internacionais têm sido realizados para avaliar a eficiência da técnica de precipitação química no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Para Renou *et al.* (2008), no caso do tratamento de lixiviados, a precipitação química pode ser empregada como etapa de pré-tratamento na remoção de nitrogênio amoniacal.

Quando a precipitação química foi empregada visando à remoção de nitrogênio amoniacal, a literatura apontou a necessidade de adição de produtos químicos como fontes de magnésio e fosfato, para que ocorresse a reação química e a formação do precipitado denominado estruvita. A estruvita também é conhecida por precipitado magnésio-fosfato-amônio (PAM).

A estruvita, cuja fórmula molecular é  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , é uma substância branca cristalina constituída de magnésio, amônia e fósforo em concentrações molares iguais (Doyle e Parsons, 2002). A reação química de formação da estruvita tem relação direta com a solubilidade. A formação da estruvita pode ser representada pela reação geral (equação 3.4), contudo essa é uma simplificação da reação química envolvida na precipitação da estruvita.



Li e Zhao (2003) relatam que a estruvita formada em seus experimentos apresentou coloração amarelada. Essa cor do precipitado pode ter sido originada da co-precipitação de sólidos presentes no lixiviado bruto. A morfologia da estruvita foi determinada por meio da análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Na Figura 3.4 é apresentada a morfologia dos cristais de estruvita gerado a partir da reação de lixiviado bruto com  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  e pH ajustado para valor igual a 9.

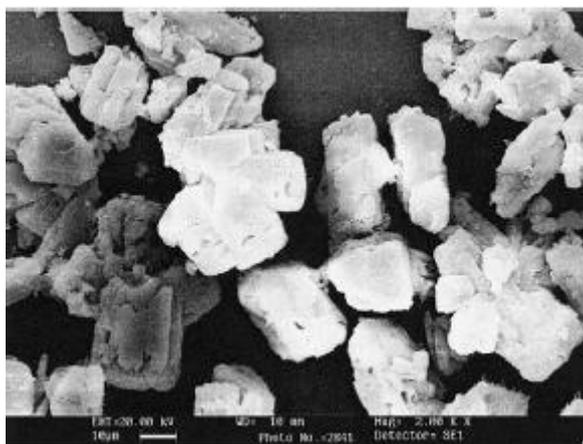


Figura 3.4 - Micrografia da estruvita gerada a pH = 9 com adição de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (Li e Zhao, 2003).

Da análise morfológica da estruvita nos experimentos de Li e Zhao (2003) concluiu-se que o precipitado era uma mistura de cristais alongados, espessos e tubulares com cristais curtos e prismáticos com predominância de estruvita. O tamanho do cristal da estruvita variou entre 10 a 50  $\mu m$ . A morfologia do cristal desenvolvido tem relação com a supersaturação da solução e da concentração de impurezas.

Benfield e Morgan (1990) afirmam que a precipitação é um processo tanto físico como químico, sendo que a etapa física pode ser governada por duas fases: nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação inicia-se com a supersaturação da solução, isto é, a solução contém uma concentração de íons dissolvidos superior à existente em uma solução em condições de equilíbrio (maior que o coeficiente de solubilidade). Sob essas condições, os íons componentes combinam entre si formando pequenos cristais embriões. O nível de supersaturação necessária para que a nucleação ocorra varia de acordo com as condições operacionais. O processo pode, entretanto, ser aprimorado pela introdução de núcleos pré-formados.

A fase de crescimento dos cristais ocorre após a nucleação à medida que os íons difusos na solução migram para a superfície das partículas sólidas formadas, aderindo-se a elas. Esse processo ocorre continuamente até que a condição de supersaturação tenha sido superada e um novo equilíbrio seja estabelecido. Quando o equilíbrio é atingido, forma-se uma solução saturada, ou seja, os solutos não dissolvidos estão em equilíbrio com a solução.

Conforme apontam Doyle e Parsons (2002), o processo de precipitação química da estruvita é controlado pelo pH, pelo grau de saturação, pela temperatura e pela presença de outros íons na solução, tal como cálcio. A relação entre o produto de solubilidade e o pH indica que a solubilidade da estruvita reduz à medida que o pH aumenta, o que, por sua vez, promove um aumento do potencial de precipitação de uma solução.

O efeito da temperatura e do pH tem influência sobre o tempo de indução (tempo necessário para que a nucleação ocorra), sendo que o aumento do pH e da temperatura promovem a redução no tempo de nucleação (Doyle e Parsons, 2002). Em sistemas nos quais o pH é inferior a 8, a precipitação da estruvita é muito lenta e pode levar dias para ocorrer. A velocidade de agitação também influencia no processo de precipitação: quanto maior a agitação, menor o tempo de indução que favorece a precipitação.

A formação dos cristais na nucleação geralmente ocorre espontaneamente ou pode ser auxiliada pela presença de núcleos estáveis como, por exemplo, impurezas em suspensão ou resíduo do precipitado. O tempo necessário para que a nucleação ocorra tem sido investigado para identificação dos parâmetros de controle da formação do precipitado de estruvita (Doyle e Parsons, 2002).

Stratful *et al.* (2001) investigaram alguns processos químicos que controlam a precipitação da estruvita. Por meio dos ensaios, evidenciou-se que o pH não era um fator limitante, porém interferia na quantidade de estruvita precipitada. À medida que a estruvita é formada, ocorre liberação de íon hidrogênio na solução favorecendo o decaimento do pH. Esses autores observaram, em trabalhos anteriores, que a formação da estruvita era afetada em pH menor que 10 devido à inibição da cristalização. Assim, o efeito da manutenção do pH usando adição contínua de NaOH permite que a formação da estruvita ocorra até que os reagentes sejam os fatores limitantes da reação, e não o pH.

O efeito do tempo de reação sobre as taxas de remoção dos íons constituintes da estruvita foi considerado insignificante nos ensaios realizados por Stratful *et al.* (2001). Todavia, um excesso de  $\text{NH}_4^+$ , relativo aos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , demonstrou direcionar a reação para a produção de precipitado relativamente puro em termos de composição da estruvita, enquanto que a concentração de íons  $\text{Mg}^{2+}$  é considerada um fator limitante à precipitação.

No estudo realizado por Calli *et al.* (2005), a precipitação na forma de estruvita foi usada como uma alternativa à técnica de volatilização da amônia, para reduzir elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal em lixiviado bruto ou tratado anaerobicamente. Para determinar a condição ótima para formação da estruvita, diferentes valores de pH e tempos de reação foram testados. Mesmo em pH altos e elevadas concentrações molares não se alcançaram eficiências de remoção de amônia satisfatórias nos testes com lixiviado bruto. Isso porque o efluente continha elevada concentração de cálcio que inibiu a formação da estruvita devido à cristalização do fosfato de cálcio. Esses autores citam o alto custo com produtos químicos que a precipitação química pode apresentar, principalmente, o cloreto de magnésio.

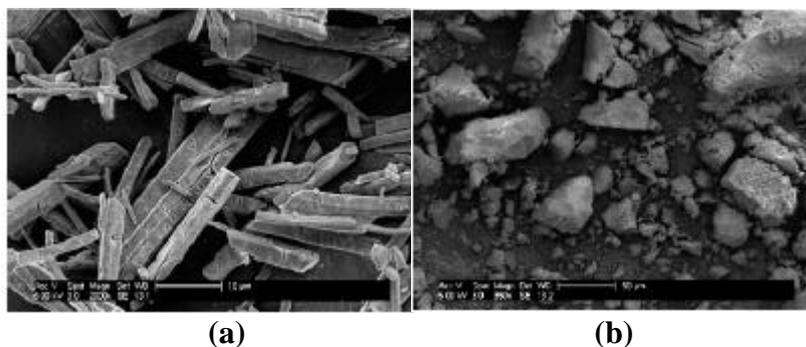


Figura 3.5 - Imagens de MEV ilustrando o impacto no crescimento dos cristais de estruvita em função da presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Parsons *et al.*, 2005): (a) ausência de íons cálcio no lixiviado e (b) presença de íons cálcio na relação  $\text{Mg}:\text{Ca} = 1:1$ .

Li *et al.* (1999) avaliaram a remoção de amônia de um lixiviado estabilizado no aterro WENT (Hong Kong) também a partir da técnica de precipitação química. Tais autores reportaram que a remoção de DQO reduziu de 95 para 79%, quando a concentração de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  na água residuária aumentou de 50 para 800 mg/L. Nesse estudo, os íons amônio foram precipitados na forma de estruvita com a adição de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , com relação estequiométrica  $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$  de 1:1:1, em pH de 8,5 a 9,0. A concentração de amônia foi reduzida de 5600 para 110 mg/L, deixando a reação ocorrer por 15 minutos.

Estudando a remoção de nitrogênio amoniacal em amostras de lixiviado pré-tratado anaerobicamente do aterro Odayeri (Turquia), Ozturk *et al.* (2003) aplicaram a técnica de precipitação química da estruvita com relação estequiométrica unitária entre os íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , em que a concentração inicial de nitrogênio amoniacal era de 2240 mg/L. A remoção máxima de amônia observada foi de 85% em pH igual a 9,2, assim como a

remoção de nitrogênio total. Por outro lado, a remoção de nitrogênio orgânico não pôde ser alcançada. Segundo o estudo, a remoção de DQO obtida foi de, aproximadamente, 50%.

Yangin *et al.* (2002) estudaram a precipitação na forma de estruvita após o pré-tratamento anaeróbico da mistura de águas residuárias domésticas com lixiviado. A remoção máxima de amônia obtida foi de 66% em pH 9,3 com a relação estequiométrica  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1:1:1$ , ao passo que a remoção atingiu 86%, em mesmo pH, quando acima da relação estequiométrica ( $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1:1:1,3$ ), para tempo de detenção hidráulica de uma hora. Altinbas *et al.* (2002), realizando estudos semelhantes, observaram uma remoção máxima de amônia da ordem de 85%, em pH igual a 9,2.

Usando lixiviado de um aterro de Hong Kong, Li e Zhao (2001) concluíram que a precipitação química na forma de estruvita é tecnicamente efetiva para remoção de concentrações de nitrogênio amoniacal acima de 5000 mg/L. Quando  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  foram empregados como  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1:1:1$ , uma remoção muito satisfatória de  $NH_4^+-N$ , na qual a concentração inicial decaiu de 5.618 mg/L para 112 mg/L em 15 minutos. O pH necessário para alcançar a solubilidade mínima da estruvita foi reportada como dentro da faixa de 8,5 a 9,0. A limitação do processo foi a formação de elevada salinidade em função dos reagentes utilizados. De acordo com Li e Zhao (2001), cerca de 8,375g de NaCl podem ser formados na precipitação de 1g de  $NH_4^+-N$  presente no lixiviado. Os autores pesquisaram outras combinações de reagentes, contudo, apesar da menor salinidade formada, demonstraram uma eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal inferior à reportada acima.

Li e Zhao (2001) relataram que após a adição dos reagentes  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  nas amostras de lixiviado bruto, um precipitado de coloração branca rapidamente sedimentou ao cessar a agitação nos jarros. O teste com excesso de reagentes de magnésio ou fósforo não resultou em melhores remoções de amônia, além disso, esses autores argumentaram que, para melhor controle operacional, a relação unitária das concentrações molares é indicada. Na fase inicial do experimento, enquanto a solução de NaOH era adicionado ao sobrenadante, o pH aumentou gradualmente, ao passo que a concentração de nitrogênio amoniacal foi intensamente reduzida.

Os estudos realizados por Kim *et al.* (2007) foram conduzidos para avaliar o efeito da seqüência de adição dos reagentes (magnésio, fósforo e ajuste do pH com hidróxido de sódio). Nesse estudo, os autores concluíram que a precipitação química da estruvita ocorreu de forma mais eficiente adicionado os íons magnésio e fósforo em excesso e procedendo posteriormente o ajuste do pH. Dessa forma, a formação de depósitos contaminantes indesejáveis na estruvita precipitada foram minimizados. Nesse experimento, cerca de 90% de nitrogênio amoniacal foram removidos do lixiviado bruto utilizado.

O objetivo do estudo realizado por Zhang *et al.* (2009) era investigar os parâmetros ótimos para reação de precipitação química: pH ótimo, relação molar ótima e diferentes combinações de reagentes químicos. Os resultados indicaram que a amônia contida no lixiviado em estudo poderia ser removida em valores de pH igual a 9,5. A relação molar  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  foi controlada igual a 1,15:1:1 para a remoção efetiva de nitrogênio amoniacal, dessa forma evitou-se uma concentração residual de fosfato elevado no efluente. Nesse trabalho, concluiu-se que o uso da combinação de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  resultou em uma elevada concentração de sais. Da comparação de resultados com diferentes combinações de reagentes, constatou-se que o emprego de  $MgO$  e 85%  $H_3PO_4$  minimizou significativamente a concentração de sais, embora a remoção da amônia foi inferior à primeira combinação citada.

O estudo realizado por Tengrui *et al.* (2007) utilizou um lixiviado bruto de características estabilizadas e não-biodegradável do Aterro Chang Sheng, localizado na China e concluiu que a reação de precipitação da estruvita é altamente dependente do pH. Os resultados mostraram que o percentual de remoção de amônia aumentou com a elevação do valor do pH, sendo que o valor ótimo estabelecido foi igual a 9. Da análise dos resultados do líquido sobrenadante, demonstrou-se que a concentração de nitrogênio amoniacal foi eficientemente reduzida, resultando em 97,5% de remoção da amônia. A elevada salinidade resultante da precipitação química com  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  é fator importante citado pelos autores, uma vez que a presença de sais poderia inibir a atividade microbiana em uma etapa posterior de tratamento biológico. Tengrui *et al.* (2007) concluíram que a precipitação química é um método mais rápido para o tratamento do lixiviado se comparado com um tratamento por reator biofilme de batelada seqüencial.

Kurniawan *et al.* (2006) afirmam que, de modo geral, uma combinação de dois tratamentos tem-se mostrado mais eficiente e efetiva que um tratamento individual, uma vez que assim é possível aproveitar as vantagens de cada método e superar suas respectivas limitações. Assim, algumas pesquisas têm sido realizadas no intuito de avaliar diferentes técnicas de tratamento físico-químicas associadas com tratamentos biológicos, sendo a precipitação química uma daquelas avaliadas.

Como citado anteriormente, a principal restrição ao emprego da precipitação química está relacionada ao elevado custo dos reagentes. Moreira *et al.* (2009) realizaram um estudo da viabilidade técnica e econômica da remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário com a precipitação da estruvita. Dentre os itens responsáveis pelo alto custo do processo, os autores citam o padrão analítico dos reagentes, uma vez que não foi possível obter o fornecimento dos mesmos com menor grau de pureza. Além disso, outro fator que inviabiliza economicamente o processo é a aplicação do excesso de reagentes, variável que se tornou até então indispensável por estar diretamente vinculada ao rendimento da reação.

Na Tabela 3.8 são sumarizados alguns dos resultados encontrados na literatura internacional da aplicação da técnica de precipitação química na forma de estruvita com o objetivo de remoção do nitrogênio amoniacal. A partir do levantamento dessas informações, constatou-se que o estudo da precipitação química no tratamento de lixiviado é técnica recente e poucos pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento e emprego dessa técnica.

Essa quantidade restrita de trabalhos publicados, nacional e internacionalmente, dificultou o desenvolvimento desse trabalho, sendo que, por diversas vezes, foi inviável extrair informações precisas desses trabalhos. A maioria das publicações relativas à precipitação química está na forma de artigos publicados em revistas e congressos, e como é sabido, esse tipo de material normalmente apresenta um resumo de informações. Um exemplo dessa dificuldade relatada pode ser ilustrado com a forma de determinação da quantidade de reagentes químicos a serem utilizados.

Tabela 3.8 - Precipitação química da amônia na forma de estruvita - Resultados da literatura pesquisada

Condição inicial do lixiviado	Reagentes	Razão Molar $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$	pH	Condições de operação	Eficiências de remoção	Referências Bibliográficas
Lixiviado bruto N-NH <sub>3</sub> - 2520 mg/L	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,15:1:1	9,5	- adição dos reagentes seguido de ajuste do pH; - 30 minutos de agitação; - 30 minutos de sedimentação.	N-NH <sub>3</sub> - 85,5%	Zhang <i>et al.</i> (2009)
Lixiviado bruto N-NH <sub>3</sub> - 1380mg/L	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,2:1:1,2	9,0	- 3 minutos de agitação a 200 rpm; - 30 minutos de sedimentação.	N-NH <sub>3</sub> - 90%	Kim <i>et al.</i> (2007)
Lixiviado bruto N- NH <sub>3</sub> - 1100mg/L	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	1:1:1	9,0	- 15 minutos de agitação até o pH estabilizar; - 15 minutos de sedimentação.	N-NH <sub>3</sub> - 97,5%	Tengrui <i>et al.</i> (2007)
Lixiviado pré-tratado por reator anaeróbio	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1:1	7,5	- 1 minuto de mistura rápida; - 5 minutos de mistura lenta; - 30 minutos de sedimentação.	DQO - 20% N-NH <sub>3</sub> - 98% (<40mg/L)	Calli <i>et al.</i> (2005)
Lixiviado bruto N-NH <sub>3</sub> - 2260mg/L	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,1:1:1,1	9,0	- 1 minuto de mistura rápida; - 5 minutos de mistura lenta; - 30 minutos de sedimentação.	N-NH <sub>3</sub> - 95% (<120mg/L)	Calli <i>et al.</i> (2005)

Tabela 3.8 (continuação) - Precipitação química da amônia na forma de estruvita - Resultados da literatura pesquisada

Lixiviado pré-tratado por reator anaeróbio	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	1:1:1	9,2	- 5 minutos de mistura rápida; - 30 minutos de mistura lenta; - 30 minutos de sedimentação.	DQO - 50% N-NH <sub>3</sub> - 85%	Ozturk <i>et al.</i> (2003)
Lixiviado bruto	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1:1:1	8,5 - 9,0	- 15 minutos de mistura rápida	N-NH <sub>3</sub> - 96%	Li e Zhao (2001)
N-NH <sub>3</sub> - 2240mg/L	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	1,1:1:1 1:1:1,1		até o pH estabilizar; - 15 minutos de sedimentação.	N-NH <sub>3</sub> - 98% N-NH <sub>3</sub> - 97%	
Água deionizada de concentrações conhecidas de Mg <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .	MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> Cl Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1:1:1	10,0	- 1 minuto de agitação; - 60 minutos de agitação; - 180 minutos de agitação.	N-NH <sub>3</sub> - 49% N-NH <sub>3</sub> - 55% N-NH <sub>3</sub> - 51%	Stratful <i>et al.</i> (2001)
Lixiviado bruto	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1:1:1	9,0	- 15 minutos de mistura rápida	N-NH <sub>3</sub> - 97%	Li <i>et al.</i> (1999)
N- NH <sub>3</sub> - 5325mg/L	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O			até o pH estabilizar; - 15 minutos de sedimentação.		

## 4 - METODOLOGIA

### 4.1 - DESCRIÇÃO GERAL DA PESQUISA

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar a eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado oriundo do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília por meio do processo físico-químico de precipitação química da estruvita. A pesquisa foi realizada em escala de laboratório utilizando um equipamento para Teste de Jarros. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Águas – LAA do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

A pesquisa foi dividida em três etapas (Figura 4.1) para avaliação dos fatores intervenientes ao processo. Inicialmente, buscou-se avaliar a interferência da ordem de adição dos reagentes na eficiência global da precipitação química. Em uma segunda etapa, objetivou-se determinar a relação molar ótima entre os reagentes adicionados a fim de obter-se a melhor eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal. Por fim, foi avaliada a interferência do pH no processo de precipitação química. Em todas as 3 etapas citadas, utilizou-se apenas solução padrão de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  com concentração de 1.000 mg/L preparada no próprio laboratório de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/ AWWA/ WEF, 2005); desse modo, foi possível trabalhar sem possíveis interferentes que o lixiviado bruto poderia conter. Nessas três etapas, empregou-se somente a combinação de reagentes cloreto de magnésio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e fosfato de sódio bibásico dodecaidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

Após a definição da ordem de adição dos reagentes, da relação molar ótima e da interferência do valor do pH no processo, foram realizados ensaios com lixiviado bruto (etapa 4). Nessa quarta etapa, além do uso dos reagentes cloreto de magnésio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e fosfato de sódio bibásico dodecaidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), que foram bastante empregados nos experimentos pesquisados, optou-se por utilizar também como fonte de magnésio e fósforo, respectivamente, óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e ácido fosfórico (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), uma vez que essa combinação de reagentes embora de acordo com a literatura resulte em uma eficiência de remoção de amônia inferior, apresenta a vantagem de não aumentar a salinidade do lixiviado tratado.

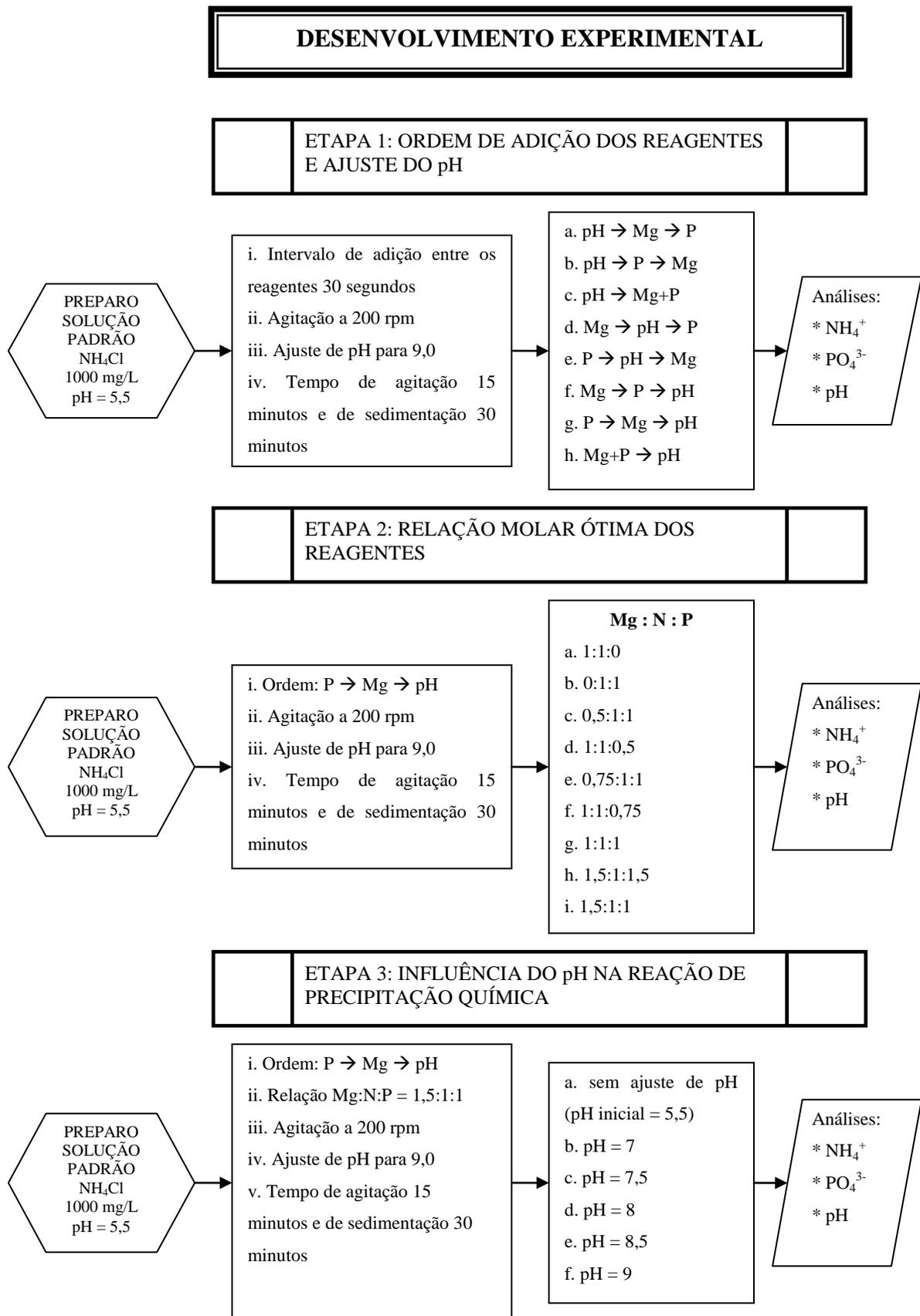


Figura 4.1 - Fluxograma geral da metodologia.

## DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL (CONTINUAÇÃO)

### ETAPA 4: TESTES COM LIXIVIADO BRUTO DO ATERRO CONTROLADO JOCKEY CLUB DE BRASÍLIA

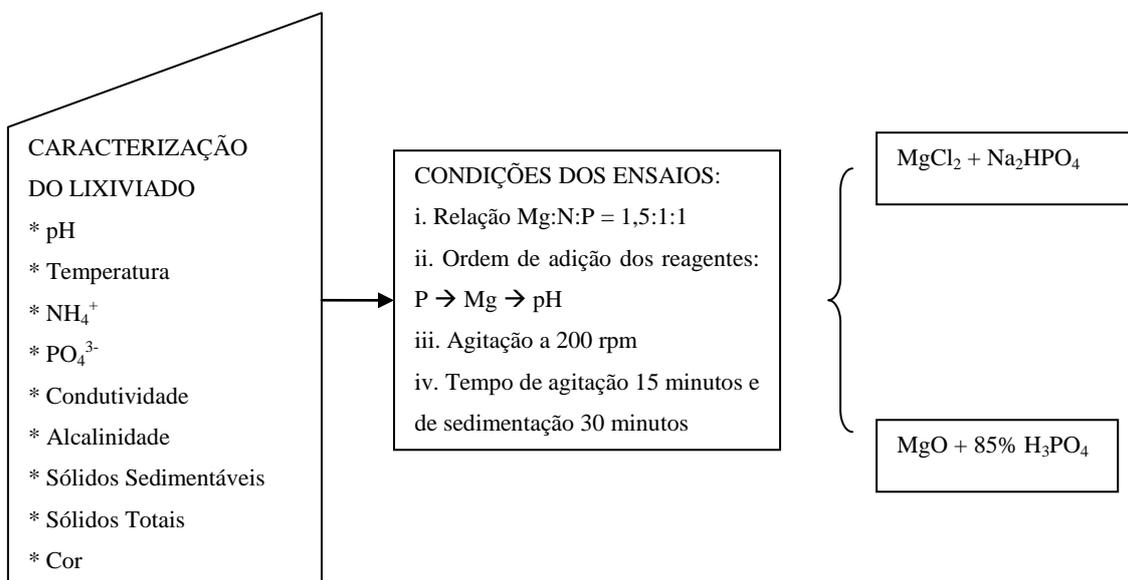


Figura 4.1 (continuação) - Fluxograma geral da metodologia.

De acordo com o ilustrado na Figura 4.1, nas etapas 1, 2 e 3, optou-se por caracterizar o líquido sobrenadante apenas com análises de pH, amônia e fósforo reativo, isso porque essas análises visam atingir os objetivos de avaliar os fatores intervenientes no resultado final de remoção de nitrogênio amoniacal, sem contudo resultar em elevadas concentrações de fósforo no efluente tratado. Todas as análises foram realizadas no LAA.

## 4.2 - ATERRO CONTROLADO JOCKEY CLUB DE BRASÍLIA

O Aterro Controlado Jockey Club de Brasília (Figura 4.2) está localizado na Região Administrativa do Setor Complementar de Indústria e Abastecimento - SCIA (RA XXV) e popularmente é conhecido como “Lixão da Estrutural”. A área tem sido usada como depósito de lixo há quase 40 anos. Segundo dados do SLU – Serviço de Limpeza Urbana, diariamente são despejadas 2,3 mil toneladas de lixo no aterro e aproximadamente 1,6 mil pessoas trabalham no local como catadores de lixo. A célula em operação atualmente pode ser visualizada na Figura 4.3.

O lixiviado produzido no aterro é encaminhado para uma Lagoa de Recirculação que alimenta a célula em operação para otimizar a degradação dos resíduos sólidos urbanos aterrados.



Figura 4.2 – Foto da célula em operação no Aterro Controlado Jockey Club de Brasília.



Figura 4.3- Vista lateral da célula em operação para aterramento dos RSU.

#### **4.3 - LIXIVIADO DE ESTUDO**

O lixiviado utilizado no estudo foi coletado na Lagoa de Recirculação localizada no Aterro Controlado Jockey Club de Brasília. As amostras foram coletadas em recipientes de polietileno e armazenadas a 4°C para preservação até serem utilizados nos experimentos. Esse procedimento minimiza o potencial de volatilização ou biodegradação entre o período de amostragem e de análises. A metodologia empregada seguiu a padronização

estabelecida no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/ AWWA/ WEF, 2005). Ressalta-se que, antes dos procedimentos de análises, as amostras foram deixadas à temperatura ambiente e posteriormente agitadas para suspensão de sólidos possivelmente sedimentados.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são apresentadas fotos da Lagoa de Recirculação e da tubulação da qual as amostras de lixiviado foram coletadas. O lixiviado era coletado em balde plástico o qual era disposto na saída da tubulação e após o enchimento, um funil auxiliava o enchimento do recipiente de armazenamento do lixiviado bruto.



Figura 4.4 - Lagoa de Lixiviado.



Figura 4.5 - Detalhe da tubulação de chegada do lixiviado na Lagoa e Ponto de coleta da amostra.

As amostras de lixiviado utilizadas nos ensaios de precipitação química foram caracterizadas no Laboratório de Análise de Águas por meio dos parâmetros físico-químicos: alcalinidade, condutividade, cor, demanda química de oxigênio (DQO), fósforo reativo, nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), pH, temperatura, sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos totais dissolvidos, conforme será descrito no item 4.4.3.

## 4.4 - PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

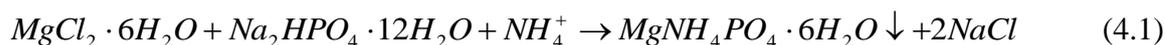
### 4.4.1 - Materiais

Como já citado anteriormente, foram utilizadas duas diferentes combinações de reagentes fontes de magnésio e fosfato na pesquisa para reação da precipitação química. A escolha dos reagentes foi baseada nos experimentos de Li *et al.* (1999), Calli *et al.* (2005), Ozturk *et al.* (2003), entre outros, em que se verificou a mesma combinação de reagentes para os ensaios, o que possibilitou a comparação entre os resultados obtidos. Os reagentes químicos usados eram de grau analítico (p.a). Na Tabela 4.1 são apresentadas as combinações dos reagentes químicos utilizados na pesquisa.

Tabela 4.1 - Combinação dos reagentes químicos utilizados na precipitação química da estruvita.

Fonte de Magnésio		Fonte de Fosfato
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	+	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O
MgO	+	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

As quantidades teóricas de reagentes químicos necessários para precipitar o nitrogênio amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) foram calculadas a partir das reações químicas 4.1 e 4.2 e o cálculo detalhado é apresentado no Apêndice A (Li *et al.*, 1999):



### 4.4.2 - Equipamento

Os ensaios foram realizados no equipamento “Teste de Jarros” que é composto por 6 jarros (ou reatores). Os jarros são confeccionados em acrílico transparente, com a forma tronco-

prismática de seção transversal quadrada de dimensões 12,7:12,7: 22,5 cm. O volume total de cada jarro é de 2 L. O equipamento possui sistemas de agitação por hastes e palhetas e sistema de iluminação. O sistema também possui ponto para retirada de amostras localizado 7 cm abaixo da lâmina de água (Figura 4.6).



Figura 4.6 - Foto do equipamento de Teste de Jarros.

#### 4.4.3 - Métodos

Para a caracterização das amostras de lixiviado bruto, conforme citado no item 4.3, foram selecionados os seguintes parâmetros físico-químicos: alcalinidade total, pH, cor verdadeira, condutividade, DQO, sólidos totais, sólidos sedimentáveis, temperatura, nitrogênio amoniacal, fósforo reativo. Para as amostras de lixiviado tratado, selecionaram-se apenas os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor verdadeira, condutividade, DQO, sólidos totais, sólidos sedimentáveis, temperatura, nitrogênio amoniacal, fósforo reativo. Já para as amostras dos ensaios realizados com solução padrão, para a caracterização das amostras foram selecionados os parâmetros pH, temperatura, nitrogênio amoniacal e fósforo reativo. Na Tabela 4.2 são apresentados os parâmetros físico-químicos utilizados para caracterização das amostras, bem como o método analítico empregado. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/ AWWA/ WEF, 2005).

Tabela 4.2- Parâmetros analisados na caracterização das amostras de lixiviado de RSU.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Referência</b>
Alcalinidade Total	2320 B - Método potenciométrico	-	
pH	4500 pH - Método eletrométrico	Medidor portátil Orion 4 Star com sonda conjugada para pH/T-°C tipo ATC (9107BNMD)	
Cor	2120 C - Método Espectrofotométrico	Espectrofotômetro portátil (Hach) DR/2010	APHA/ AWWA/ WEF (2005)
Condutividade	2510 - Método de laboratório	Condutivímetro portátil	
DQO	5220 D - Método colorimétrico por refluxo fechado	Espectrofotômetro portátil (Hach) DR/2010	
Sólidos Totais	2540 B - Sólidos Totais secos a 103-105 °C	-	
Sólidos Sedimentáveis	2540 F - Sólidos Sedimentáveis		
Temperatura	2550 B - Método de laboratório	Termômetro de mercúrio	
Nitrogênio amoniacal	8038 Hach - Método colorimétrico	Espectrofotômetro portátil (Hach) DR/2010	DR 2010 Spectrophotometer Handbook – Hach (1998)
Fósforo reativo	4500 P.E - Método do ácido ascórbico	Espectrofotômetro portátil (Hach) DR/2010	APHA/ AWWA/ WEF (2005)
Sólidos Totais Dissolvidos	Estimativa pela Condutividade	Condutivímetro portátil	-

O método de determinação de Sólidos Dissolvidos Totais apresentado na Tabela 4.2 indica a determinação desse parâmetro mediante estimativa do valor obtido no ensaio de Condutividade. É sabido que a condutividade de uma água é a medida de sua capacidade de conduzir corrente elétrica sendo dependente do número e do tipo de espécies iônicas dispersas. Medidas de condutividade são importantes na determinação da salinidade da solução. A relação empírica entre condutividade e SDT tem sido proposta por Metcalf e Eddy (1991) e também é apresentada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/ AWWA/ WEF, 2005). Assim, nesse trabalho, optou-se por realizar as leituras de SDT a partir do equipamento Condutivímetro.

#### **4.4.4 - Desenvolvimento Experimental**

##### 4.4.4.1 - Etapa 1: Seqüência de adição das fontes de Magnésio e Fósforo e correção de pH

O efeito da seqüência de adição dos reagentes magnésio, fósforo e correção de pH foi o primeiro fator interveniente ao processo que foi investigado. Kim *et al.* (2007) investigaram a seqüência de adição dos reagentes precipitantes. O estudo realizado por esses autores baseou-se no pressuposto que o desempenho da precipitação química pode variar de acordo com a seqüência de adição dos produtos químicos de magnésio, fosfato e correção do pH.

Na Tabela 4.3 são apresentadas as seqüências testadas. Nesta etapa trabalhou-se com uma solução padrão de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de concentração igual a  $1.000 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$  e com os reagentes  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . A investigação foi conduzida no equipamento de Teste de Jarros, utilizando em cada jarro 0,5 litro de solução padrão. Para cada seqüência testada, os experimentos foram realizados em todos os 6 jarros, ou seja, em 6 repetições, reproduzindo a mesma condição avaliada.

Uma vez que o equilíbrio químico dos íons na solução ocorre rapidamente, em segundos, foi estabelecido o intervalo de adição entre os reagentes igual a 30 segundos. O pH na solução foi ajustado para o valor igual a 9, de acordo com a recomendação de Kim *et al.* (2007). Estabeleceu-se também que a agitação nos jarros seria de 200 rpm (Kim *et al.*, 2007) por 15 minutos após a adição de todos os reagentes (Tengrui *et al.*, 2007; Li *et al.*,

1999) e o tempo para sedimentação do precipitado formado seria de 30 minutos (Kim *et al.*, 2007).

O efeito do tempo de reação na eficiência da remoção do nitrogênio amoniacal foi estudado por Stratful *et al.* (2001). Os resultados obtidos indicaram que à medida que o tempo de reação era aumentado entre 1 a 180 minutos, aumentou aproximadamente 4% a remoção da amônia. Isso sugere que os cristais de estruvita são formados de modo homogêneo sob certas condições e que a etapa de nucleação é rápida. Dessa forma e baseado na literatura estudada, escolheu-se que o tempo de agitação nos experimentos seria de 15 minutos e a etapa de sedimentação dos cristais formados de 30 minutos.

Tabela 4.3 - Condições experimentais para determinação da seqüência de adição dos reagentes.

<b>Experimento</b>	<b>Seqüência de adição</b>
A1	pH → Mg <sup>2+</sup> → PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
A2	pH → PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → Mg <sup>2+</sup>
A3	pH → Mg <sup>2+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
A4	Mg <sup>2+</sup> → pH → PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
A5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → pH → Mg <sup>2+</sup>
A6	Mg <sup>2+</sup> → PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → pH
A7	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → Mg <sup>2+</sup> → pH
A8	Mg <sup>2+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → pH

Para retirada de amostra do líquido sobrenadante para análise foram utilizadas pipetas, procurando evitar agitação no meio que pudesse provocar a suspensão do precipitado já sedimentado. Para caracterização do líquido sobrenadante foram realizadas as análises de pH, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

#### 4.4.4.2 - Etapa 2: Relação molar ótima

A segunda etapa da pesquisa objetivou determinar a relação molar ótima entre os íons magnésio, fosfato e amônio. Baseado na literatura internacional, diversos estudos foram realizados para identificar a melhor relação molar entre os íons Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> que resultasse na melhor redução na concentração do nitrogênio amoniacal. Em todas as

relações estudadas, fixou-se a unidade para a concentração de íon amônio e variaram-se as concentrações de íons fosfato e magnésio. As diferentes relações molares testadas estão indicadas na Tabela 4.4.

O cálculo da quantidade de reagente para cada situação indicada na Tabela 4.4 foi obtida mediante as equações 4.1 e 4.2 e o memorial de cálculo é apresentado no Apêndice A.

Assim como na etapa 1, optou-se por trabalhar nos experimentos com a solução padrão de concentração conhecida de 1.000 mg  $\text{NH}_4^+$ /L de cloreto de amônio. Os experimentos foram realizados no equipamento Teste de Jarros, nas mesmas condições descritas no item 4.6.1 (agitação de 200 rpm, tempo de reação de 15 minutos e tempo de sedimentação igual a 30 minutos). Utilizou-se 0,5 litro de solução padrão e somente a combinação de reagentes de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . A escolha dessa combinação de reagentes foi baseada na revisão da literatura, na qual se constatou que as melhores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal foram obtidas com esses reagentes. Para cada relação molar testada realizou-se uma bateria de testes com 6 jarros em iguais condições de operação.

Tabela 4.4 - Relações molares utilizadas para determinação da condição ótima.

<b>Experimento</b>	<b>Mg : N : P</b>
B1	1: 1: 0
B2	0: 1: 1
B3	0,5: 1: 1
B4	1: 1: 0,5
B5	0,75: 1: 1
B6	1: 1: 0,75
B7	1: 1: 1
B8	1,5: 1: 1,5
B9	1,5: 1 : 1

As relações estudadas nesse trabalho foram baseadas nos estudos realizados por Li *et al.* (1999). Esses autores estudaram apenas a variação das relações molares até o atingimento da relação unitária (relação estequiométrica). Entretanto, baseado nos estudos de Zhang *et al.* (2009), Kim *et al.* (2007) e Calli *et al.* (2005), percebeu-se que a depender das características do lixiviado, poderia ser necessário o emprego dos reagentes em excesso.

Assim, estabeleceu-se que nesse trabalho seria testado o excesso de 1,5 vezes as concentrações de magnésio e fósforo. Vale ressaltar que o excesso estabelecido não significa que esse seja o valor ideal para qualquer situação a ser estudada.

As amostras do líquido sobrenadante foram obtidas cuidadosamente a partir de pipetas, evitando a agitação do líquido decantado que pudesse provocar uma suspensão do precipitado formado. Para a caracterização do líquido sobrenadante foram realizadas as análises de pH,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ .

#### 4.4.4.3 - Etapa 3: Influência do pH na eficiência de remoção da amônia

Um importante fator da formação da estruvita no processo de precipitação química é o pH do meio. Dessa forma, a terceira etapa da pesquisa visou analisar a eficiência da remoção do nitrogênio amoniacal em diferentes valores de pH.

De acordo com Zhang *et al.* (2009), quando o valor de pH está abaixo do ponto ótimo, o íon hidrogênio presente no meio é capaz de inibir a formação da estruvita, provocando uma razão de remoção de amônia inferior ao esperado. Contudo, em casos de valores de pH acima do ideal, segundo os autores, há a formação de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  ao invés de estruvita, o que também reduz a remoção do nitrogênio amoniacal.

Na literatura pesquisada, diversos trabalhos indicam uma faixa de pH ideal para a precipitação da estruvita, como Li e Zhao (2001) que indicam que o valor ótimo do pH varia na faixa de 8,5 a 9,0. O objetivo dessa etapa é avaliar alguns valores de pH durante a reação da precipitação química. Na Tabela 4.5 estão listados os diferentes valores de pH estudados nesse trabalho.

Novamente os experimentos foram realizados com a solução padrão de concentração conhecida de 1.000 mg  $\text{NH}_4^+$ /L de cloreto de amônio, em equipamento de Teste de Jarros, nas mesmas condições descritas no item 4.4.4.1 (agitação de 200 rpm, tempo de reação de 15 minutos e tempo de sedimentação igual a 30 minutos).

Tabela 4.5 - Diferentes valores de pH testados para avaliação do pH ótimo de precipitação da estruvita.

<b>Experimento</b>	<b>pH</b>
C1	Sem ajuste (pH sol. padrão = 5,5)
C2	pH = 7
C3	pH = 7,5
C4	pH = 8
C5	pH = 8,5
C6	pH = 9

Em cada um dos seis jarros foi adicionado 0,5 litro de solução padrão e utilizou-se somente a combinação de reagentes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ . Para retirada das amostras, utilizou-se do mesmo procedimento, por meio de pipetas, até que o volume necessário de amostra para realização dos ensaios fosse obtida. As análises químicas realizadas nessas amostras, para caracterização do líquido sobrenadante, foram a concentração de nitrogênio amoniacal, fósforo reativo e leitura do valor de pH.

Alguns autores citam que a precipitação química é favorecida em valores de pH igual a 10. Entretanto, em função da capacidade de perda de amônia por volatilização em pH alcalino, nesse estudo estabeleceu-se que a pesquisa seria realizada variando o pH até o limite de 9.

O ajuste do pH foi realizado com solução de hidróxido de sódio NaOH 6N preparada no Laboratório de Análise de Água (LAA).

#### 4.4.4.4 - Etapa 4: Testes com lixiviado bruto do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília

Definidas as condições ótimas de seqüência de adição dos reagentes químicos empregados na precipitação da estruvita e do ajuste de pH, relação molar entre os íons constituintes do precipitado e a influência do pH na eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal, todas essas etapas realizadas utilizando solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida, iniciaram-se os testes com lixiviado bruto do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília que compuseram a quarta e última etapa da pesquisa.

Antes do início dos ensaios no Teste de Jarros, foi realizada a caracterização físico-química do lixiviado bruto objeto dessa pesquisa. Para essa caracterização, foram realizadas as análises: pH, temperatura, nitrogênio amoniacal, fósforo reativo (expresso em fosfato), condutividade, alcalinidade total, sólidos sedimentáveis, sólidos totais e cor verdadeira.

Uma vez conhecidas as características do lixiviado bruto, os ensaios no equipamento de Teste de Jarros foram iniciados. Assim como estabelecido nos ensaios das etapas exploratórias 1, 2 e 3, a agitação dos jarros foi mantida a 200 rpm, com 15 minutos de agitação dos reagentes químicos e posteriormente 30 minutos para sedimentação do precipitado formado. Os ensaios foram realizados com 0,5 litro de lixiviado bruto por jarro; a ordem de adição dos reagentes químicos obedeceu a adição da fonte de fósforo, seguida da adição da fonte de magnésio e por fim o ajuste do pH para o valor de 9,0 com solução 6N NaOH; e a relação molar entre os íons amônio, fosfato e magnésio considerou que esse último íon seria adicionado em excesso de 1,5 vezes a concentração dos demais, conforme sintetizado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Condições empregadas nos ensaios com lixiviado bruto do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília.

<b>Reagentes Químicos</b>	<b>MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO + 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>
<b>Agitação</b>	200 rpm	200 rpm
<b>Tempo de agitação</b>	15 minutos	15 minutos
<b>Tempo de sedimentação</b>	30 minutos	30 minutos
<b>Relação molar (Mg:N:P)</b>	1,5: 1:1	1,5: 1:1
<b>Ordem de adição de reagentes</b>	P→Mg→pH	P→Mg→pH
<b>Valor de pH final ajustado</b>	pH = 9	pH = 9
<b>Repetições</b>	3 repetições	3 repetições
<b>Total de jarros</b>	18 jarros	18 jarros

Inicialmente, os ensaios foram realizados empregando a primeira combinação de reagentes químicos MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O. Essa escolha foi motivada em função da maioria dos trabalhos pesquisados apontarem essa como a combinação de maior eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal. Os ensaios da precipitação química da estruvita usando lixiviado bruto com a primeira combinação de reagentes químicos foram repetidos 3 vezes, sendo que cada conjunto de experimentos continha 6 jarros em iguais condições de testes.

A combinação MgO e 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em ensaios com lixiviado bruto do aterro foi testada seguindo o mesmo padrão estabelecido nos ensaios descritos com os reagentes cloreto de magnésio e fosfato de sódio bibásico. Também foram realizados 3 ensaios completos com 6 jarros cada ensaio, para avaliar a eficiência dessa segunda combinação de reagentes químicos na remoção da amônia do lixiviado bruto do aterro.

#### **4.5 - TRATAMENTO DE DADOS E ANÁLISE DE RESULTADOS**

Ao final da realização dos experimentos, os dados foram tratados estatisticamente utilizando-se planilhas Excel® versão 2007, para cálculo dos valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão das amostras analisadas. Os dados foram analisados por meio de técnicas estatísticas descritivas, com a organização em tabelas e a geração de gráficos para certos parâmetros.

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na fase experimental em escala de bancada das três etapas iniciais que definiram as condições ótimas para realização da precipitação química: seqüência de adição dos reagentes, relação molar entre os íons magnésio, fosfato e amônio e influência do pH na eficiência de remoção da amônia do lixiviado, bem como a caracterização do lixiviado de estudo e os ensaios de precipitação química utilizando duas combinações diferentes de produtos químicos como fontes de magnésio e fosfato.

### 5.1 - AVALIAÇÃO DA SEQÜÊNCIA DE ADIÇÃO DOS REAGENTES E DE CORREÇÃO DO pH NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO NITROGÊNIO AMONICAL

Nessa etapa são apresentados os resultados referentes aos testes exploratórios da condição da seqüência ótima de adição dos reagentes precipitantes utilizando uma solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida igual a 1.000 mg/L de  $\text{NH}_4^+$ . A partir das recomendações de Kim *et al.* (2007), oito diferentes seqüências de adição dos reagentes fontes de fósforo e magnésio e de ajuste do pH foram testadas (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Seqüência de adição dos reagentes químicos e ajuste de pH testados na etapa 1, usando solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida.

<b>Experimento</b>	<b>Seqüência de adição</b>
A1	$\text{pH} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$
A2	$\text{pH} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$
A3	$\text{pH} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$
A4	$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{pH} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$
A5	$\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{pH} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$
A6	$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{pH}$
A7	$\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{pH}$
A8	$\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{pH}$

As condições experimentais usadas foram 200 rpm de agitação por 15 minutos, seguido de 30 minutos de sedimentação do precipitado formado. Obedeceu-se o intervalo de adição dos reagentes de 30 segundos, no máximo. O ajuste de valor do pH foi realizado com a adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH 6N).

O desempenho global da precipitação química em termos da remoção do nitrogênio amoniacal é apresentado no gráfico da Figura 5.1. Quando o ajuste do pH do meio foi realizado antes da adição dos reagentes de magnésio e fósforo (experimentos A1 e A2), a eficiência de remoção de  $\text{NH}_4\text{-N}$  obtida foi inferior a 20%. Após a reação, um elevado nível de fosfato foi observado, o que indica outra desvantagem para os experimentos em questão. Nos dois experimentos percebeu-se lenta sedimentação do precipitado, sendo que, nesses casos, foi preciso a totalidade dos 30 minutos estipulados para o tempo de sedimentação.

**Etapa 1: Avaliação da seqüência de adição dos reagentes e ajuste do pH**

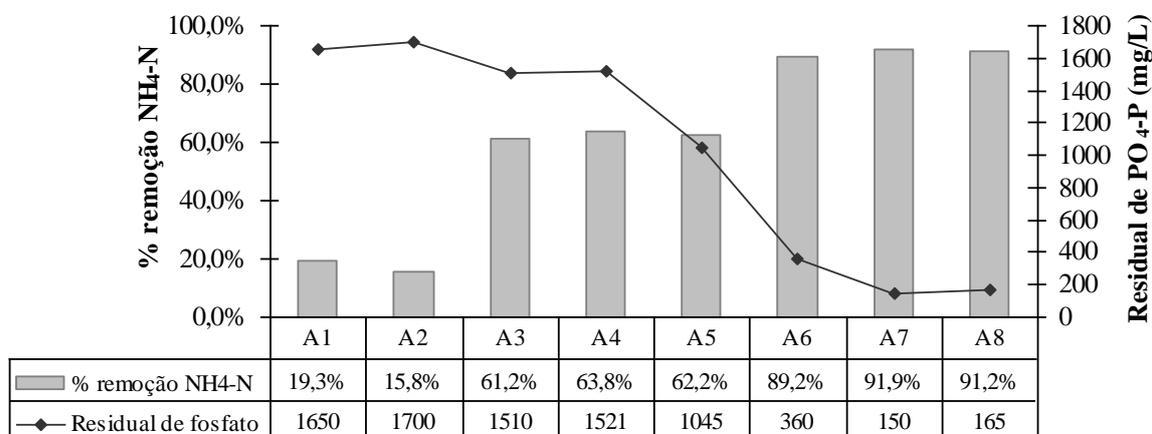


Figura 5.1 - Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e concentração residual de fósforo em função das diferentes seqüências de adição dos reagentes precipitantes e ajuste do pH.

No caso do experimento A3, no qual o pH do meio foi ajustado antes da adição conjunta dos reagentes fonte de magnésio e fósforo, apesar da eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal obtida ter sido superior aos experimentos A1 e A2, o teor de fósforo residual resultou elevado quando comparado com os demais experimentos (Figura 5.1), o que desqualifica a seqüência testada (pH  $\rightarrow$  Mg+P). A eficiência de remoção do experimento

A3 foi de 61,2% e o residual médio de fosfato no meio após a reação foi de 1.510 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ .

No caso em que o magnésio foi adicionado primeiramente, seguido do ajuste de pH e da fonte de fósforo (experimento A4, Figura 5.1), a eficiência de remoção de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  foi de 63,8%, com um residual médio de fosfato de 1.521 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , residual esse considerado elevado e que desqualifica a seqüência testada. De acordo com Kim *et al.* (2007), os íons magnésio reagem predominantemente com os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na solução e formam produtos amorfos tal como o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Quando a fonte de fósforo foi adicionada preliminarmente, seguida pelo ajuste de pH e adição da fonte de magnésio (experimento A5, Figura 5.1), a eficiência de remoção de  $\text{NH}_4\text{-N}$  foi de 62,2%, contudo a concentração residual de fosfato foi inferior aos demais experimentos, e resultou em um valor médio de 1.045 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ . Observou-se ainda que a sedimentação ocorreu rapidamente nos primeiros vinte minutos cessada a agitação dos jarros, contudo na superfície do líquido no jarro de teste havia alguns cristais de precipitado sobrenadantes que não tinham diâmetro suficiente para sedimentar.

Ao se trabalhar com amostras de efluentes líquidos, a presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  pode interferir na reação, uma vez que esses íons reagem preferencialmente com os íons fosfato (Kim *et al.*, 2007). Kim *et al.* (2007) alertam que um precipitado de estruvita relativamente puro pode ser obtido se ações para minimizar reações inesperadas, por exemplo, reação entre íons magnésio e hidroxila ou reação entre íons fosfato e cálcio, forem adotadas. Nessa etapa da pesquisa utilizou-se solução padrão de cloreto de amônio, sendo assim não ocorreu esse tipo de interferência no experimento.

Nos experimentos em que o ajuste de pH foi realizado posteriormente à adição das fontes de magnésio e fósforo (experimentos A6, A7 e A8), a eficiência de remoção da amônia alcançou níveis de 90% como apresentado na Figura 5.1. Nesses casos, os residuais de fosfato foram mais baixos que nos demais experimentos. Foram obtidas as seguintes eficiências de remoção e residuais de fosfato: 89,2% e 360 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ; 91,9% e 150 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ; e 91,2% e 165 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , respectivamente para os experimentos A6, A7 e A8.

Nos experimentos A6, A7 e A8, a sedimentação do precipitado ocorreu rapidamente e o líquido sobrenadante tinha aspecto límpido, sem partículas em suspensão na superfície. Nesses casos, decorridos quinze minutos de tempo de sedimentação, praticamente toda a estruvita formada já estava precipitada no jarro. Essa situação reforça que nesses experimentos, a precipitação química ocorreu de forma satisfatória e apresentou resultados melhores que nas demais seqüências testadas.

No gráfico da Figura 5.2 são apresentados os resultados da concentração residual de nitrogênio amoniacal em cada experimento testado na etapa 1.

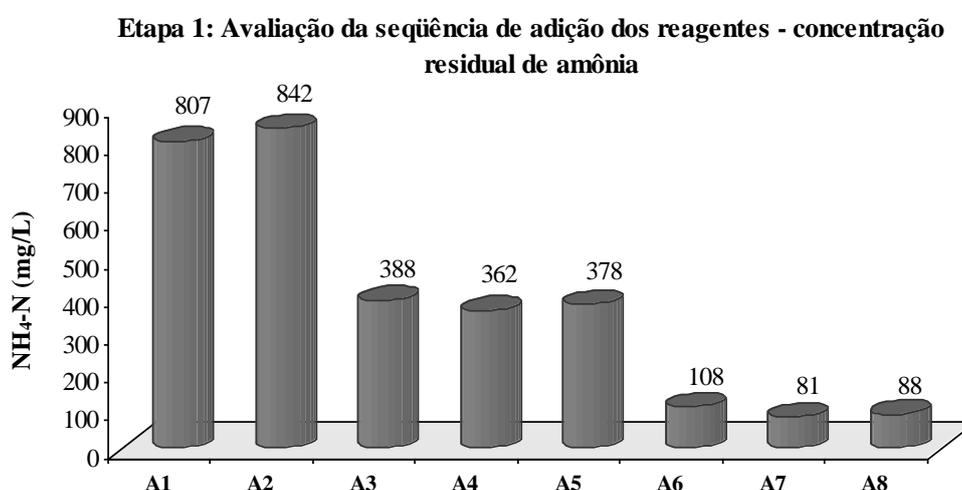


Figura 5.2 - Valores de nitrogênio amoniacal residual nos experimentos que avaliaram a influencia da ordem de adição dos reagentes e ajuste de pH na eficiência da precipitação da estruvita.

Assim, baseado nos resultados dos experimentos da Etapa 1, definiu-se como seqüência ótima para precipitação química da estruvita para os ensaios com lixiviado, a ordem do experimento A7, cuja seqüência de adição dos reagentes segue  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{pH}$ , cujo resultado de concentração residual de amônia foi de 81 mg/L (Figura 5.2). Os resultados médios obtidos em cada seqüência estudada na Etapa 1 são apresentados no Apêndice C na Tabela C.1.

Os resultados encontrados estão de acordo com as pesquisas realizadas por Kim *et al.* (2007), inclusive demonstrando que a seqüência de adição dos reagentes tem forte relação com a eficiência da precipitação química na remoção do nitrogênio amoniacal da amostra em estudo. Esses autores verificaram que as melhores condições de precipitação química

ocorrem quando o ajuste do valor de pH ocorre após a adição dos reagentes fontes de magnésio e fosfato.

## 5.2 - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR ÓTIMA ENTRE OS ÍONS $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$

Nesse item são apresentados os resultados da etapa 2, fase exploratória de definição da relação molar ótima entre os íons  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$ . Conforme explicado anteriormente, essa etapa foi realizada utilizando uma solução padrão de cloreto de amônio de 1.000 mg/L de  $NH_4^+$ , visando minimizar quaisquer interferentes do processo e obtendo assim uma resposta mais verdadeira da relação entre os íons.

As diferentes relações molares testadas foram baseadas nos estudos de Li *et al.* (1999), são novamente apresentadas na Tabela 5.2. A seqüência de adição dos reagentes seguiu o estabelecido no item 5.1, ou seja, adicionou-se inicialmente o reagente químico fonte de fósforo e decorridos 30 segundos adicionou-se o reagente fonte de magnésio, para por último proceder ao ajuste de pH com solução de hidróxido de sódio 6N.

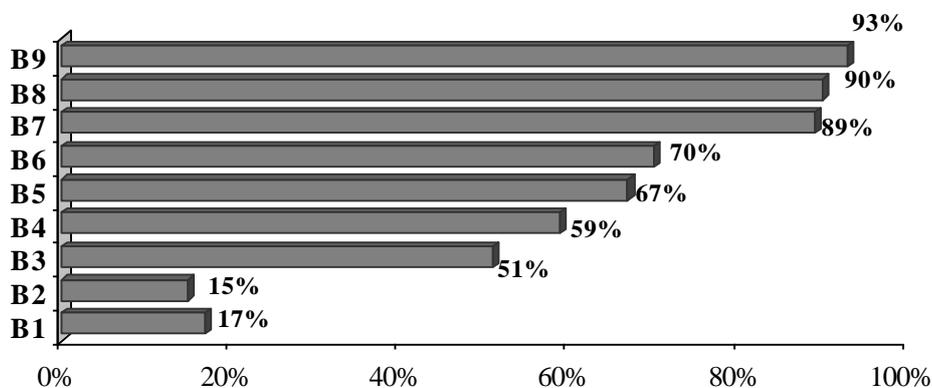
Tabela 5.2 - Relações molares testadas na etapa 2, utilizando solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida e reagentes químicos cloreto de magnésio e fosfato de sódio bibásico.

<b>Experimento</b>	<b>Mg : N : P</b>
B1	1: 1: 0
B2	0: 1: 1
B3	0,5: 1: 1
B4	1: 1: 0,5
B5	0,75: 1: 1
B6	1: 1: 0,75
B7	1: 1: 1
B8	1,5: 1: 1,5
B9	1,5: 1 : 1

Nas Figuras 5.3 e 5.4 são apresentados os resultados obtidos nos experimentos que avaliaram as diferentes relações molares entre os íons constituintes da estruvita, ou seja,

magnésio, fosfato e amônio, nos ensaios em que foi utilizada uma solução padrão de cloreto de amônio de 1.000 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L.

**Etapa 2: Determinação da relação molar Mg:N:P ótima**



**Eficiência de remoção de amônia**

Figura 5.3 - Avaliação da relação molar Mg<sup>2+</sup>: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em função da eficiência obtida na remoção do nitrogênio amoniacal.

**Etapa 2: Comparação entre o residual de amônia e o residual de fosfato, por relação molar**

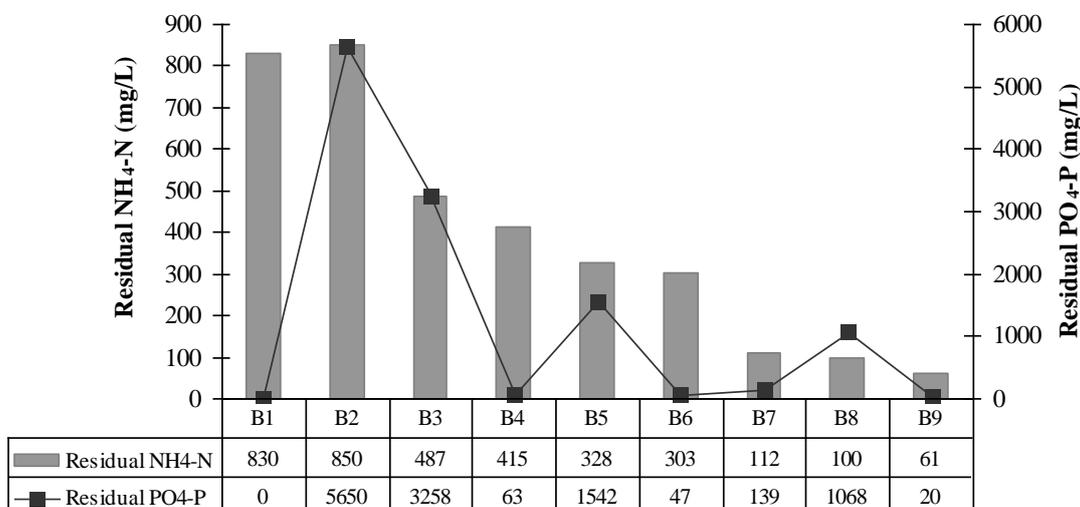


Figura 5.4 - Relação entre as concentrações residuais de nitrogênio amoniacal e de fosfato residual no líquido sobrenadante.

Nos experimentos B1 e B2, nos quais variou-se a adição da fonte de magnésio e de fósforo, o desempenho global da precipitação química em termos de remoção de NH<sub>4</sub>-N foi de, respectivamente, 17% e 15% como apresentado na Figura 5.3, sendo que o residual de fosfato no experimento B2 foi elevado, uma vez que não havia íons de magnésio para a

reação de precipitação química da estruvita ocorrer. No caso do experimento B2, a média do residual de fosfato foi de 5.650 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , como apresentado na Figura 5.4.

Já nos experimentos B3 e B4 em que já se adicionou 0,5 mol de magnésio e 0,5 mol de fósforo, respectivamente, observou-se que a remoção de nitrogênio amoniacal foi superior a 50% nos dois ensaios (Figura 5.3). No experimento B3 obteve-se 51% de remoção de  $\text{NH}_4\text{-N}$  e um residual de fosfato de 3.258 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ; no experimento B4, a remoção de  $\text{NH}_4\text{-N}$  obtida foi 59% com um residual médio de fósforo medido em fosfato de 63 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , como mostrado nos gráficos das Figuras 5.3 e 5.4. Esse residual baixo de fosfato no experimento B4 era esperado em função da quantidade de reagente adicionada no meio ter sido metade da relação estequiométrica dos componentes da estruvita.

Os experimentos B5 e B6 testaram as relações molares dos íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NH}_4^+$  levando em consideração 0,75 mol de magnésio e 0,75 mol de fósforo, respectivamente. Nesses casos, obteve-se uma remoção de amônia ainda superior ao obtido nos experimentos anteriores, como pode ser visto no gráfico da Figura 5.3. A eficiência de remoção da amônia nesses experimentos foi de 67% e 70%, com residuais de fósforo da ordem de 1.542 e 47 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , referentes aos experimentos B5 e B6, nessa ordem (Figura 5.4).

O experimento B7 testou a relação molar unitária dos íons. Essa relação é a estudada com maior frequência por diversos autores e foi considerada por muitos como a relação ótima entre os íons magnésio, fosfato e amônio para a precipitação química da estruvita. Nesse estudo, como pode ser observado na Figura 5.3, obteve-se como resultado do ensaio com a relação unitária uma remoção de 89%. Contudo, o que a grande maioria dos estudos publicados não apresentou foram os valores residuais de fósforo nos casos estudados. Em análise do resultado obtido nessa pesquisa, verificou-se um teor de fósforo residual no ensaio B7 igual a 139 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , resultado esse ainda elevado se comparado com o obtido no experimento B9, como ilustra a Figura 5.4.

No caso do experimento B8 em que se testou um excesso de reagentes de magnésio e fósforo o resultado obtido não foi satisfatório uma vez que o teor de fosfato residual foi da ordem de 1.068 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  (Figura 5.4), indicando que havia fósforo em excesso no meio reacional e que para a precipitação química não havia necessidade de excesso desse

reagente. Dessa forma, de acordo com os resultados do experimento B8 foi testada a adição apenas do reagente de magnésio em excesso (experimento B9). Alguns estudos como de Zhang *et al.* (2009) indicavam a necessidade de excesso dos íons magnésio no meio para uma melhor reação química e conseqüentemente uma melhor eficiência de remoção do  $\text{NH}_4\text{-N}$ . O excesso de magnésio foi utilizado para reduzir a concentração remanescente de íons amônio no meio.

No caso do experimento B9 adotou-se um excesso de magnésio no meio reacional e com isso, obteve-se 93% de remoção de nitrogênio amoniacal no líquido sobrenadante, e um residual médio de fósforo de 20 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , como são mostrados nas Figuras 5.3 e 5.4.

Na Figura 5.3 são apresentados os resultados obtidos na Etapa 2, em que se evidencia a relação entre a concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  em excesso e a eficiência de remoção de amônia. Quando a relação molar Mg:N:P aumentou de 1:1:1 para 1,5:1:1, a remoção de amônia passou de 89% para 93%.

Na Figura 5.4 é apresentado o gráfico de comparação entre o residual de amônia e o residual de fosfato no sobrenadante, por cada relação molar testada. Pelo gráfico, é possível notar o efeito da reação de precipitação química com relação à quantidade de reagente adicionada ao meio reacional. Assim, nos experimentos B1, B4 e B6 em que a quantidade de reagente fonte de fósforo adicionada foi menor que a unidade molar em relação aos demais constituintes, o residual de fosfato foi relativamente menor, parte em função da própria reação (experimentos B4 e B6) e parte em função da menor massa de reagente empregada. Já nos experimentos B2, B3 e B5, a quantidade de reagente de fósforo empregada baseou-se na relação molar unitária para a concentração de amônia presente, enquanto que a quantidade de reagente fonte de magnésio adicionada foi em quantidade inferior a unitária.

Analisando os resultados obtidos, estabeleceu-se que a relação molar ótima a ser trabalhada nos ensaios com lixiviado bruto seria a relação igual a 1,5 ( $\text{Mg}^{2+}$ ): 1 ( $\text{NH}_4^+$ ): 1 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Tais resultados estão de acordo com as pesquisas realizadas por Zhang *et al.* (2009) que mostraram que a relação molar com excesso de magnésio foi mais eficiente para remoção de nitrogênio amoniacal que a relação unitária estudada por Li *et al.* (1999), Li e Zhao (2001) e Li e Zhao (2003). Nos trabalhos de Zhang *et al.* (2009), quando a relação molar Mg: N: P aumentou de 1:1:1 para 1,15: 1:1, a remoção de amônia passou de 79,2% para 85,5%, e esses autores concluíram que qualquer excesso de magnésio, superior a 1,15 vezes as concentrações dos demais íons, não promoveria aumento significativo na remoção da amônia.

No Apêndice C são apresentados os resultados médios obtidos nessa etapa de avaliação da relação molar ótima para a precipitação química.

### 5.3 - ETAPA 3: INFLUÊNCIA DO pH NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO NITROGÊNIO AMONICAL

Na terceira etapa da pesquisa, última fase exploratória, as condições de reação levaram em consideração os melhores resultados obtidos nas etapas 1 e 2 prévias. Assim, os ensaios no Teste de Jarros foram realizados com solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida, sendo o reagente fonte de fósforo adicionado antes da fonte de magnésio e em seguida procedendo-se o ajuste do pH com solução NaOH 6N. Também se utilizou o excesso de magnésio de 1,5 mols em relação aos demais íons (amônio e fosfato).

Tabela 5.3 - Valores de pH testados na etapa 3, utilizando solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida.

<b>Experimento</b>	<b>pH</b>
C1	Sem ajuste
C2	pH = 7
C3	pH = 7,5
C4	pH = 8
C5	pH = 8,5
C6	pH = 9

Diversos trabalhos científicos, realizados com diferentes tipos de águas residuárias, apontam como faixa ótima de pH valores entre 8,5 e 9,0 (Ozturk *et al.*, 2003; Tengrui *et*

al., 2007; Kabdasli *et al.*, 2008). Assim, com base nesses dados, foram avaliados 6 diferentes valores de pH entre 7,0 e 9,0 e verificou o efeito da correção do pH na eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal, como apresentado na Tabela 5.3.

Conforme apontam Tengrui *et al.* (2007), a reação de precipitação química da estruvita é altamente dependente do pH. Essa dependência pôde ser confirmada neste experimento como ilustrado no gráfico da Figura 5.5, em que se verifica que o percentual de remoção de amônia aumenta com a elevação do pH do meio. Na Figura 5.6 são apresentados os resultados das concentrações residuais obtidas após a precipitação da estruvita utilizando a solução de cloreto de amônio e os reagentes cloreto de magnésio e fosfato de sódio bíbasico, como fontes de magnésio e fósforo, respectivamente.

### Etapa 3: Avaliação da influência do pH na remoção de NH<sub>4</sub>-N

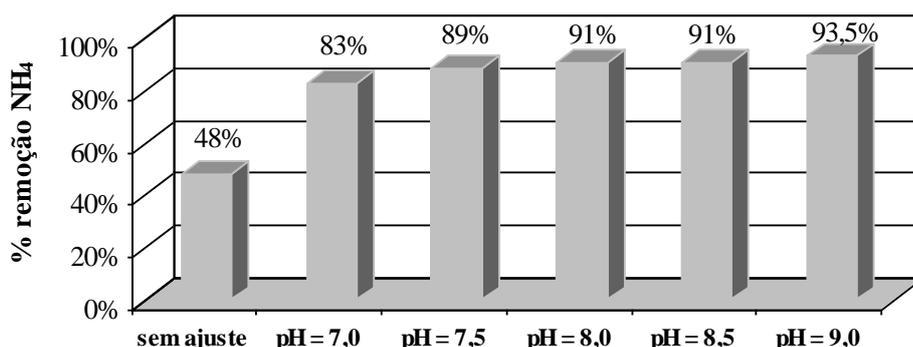


Figura 5.5 - Efeito do valor de pH na remoção do nitrogênio amoniacal utilizando a técnica de precipitação química e relação molar 1,5:1:1.

### Etapa 3: Efeito do ajuste de pH sobre as concentrações residuais de fosfato e amônia

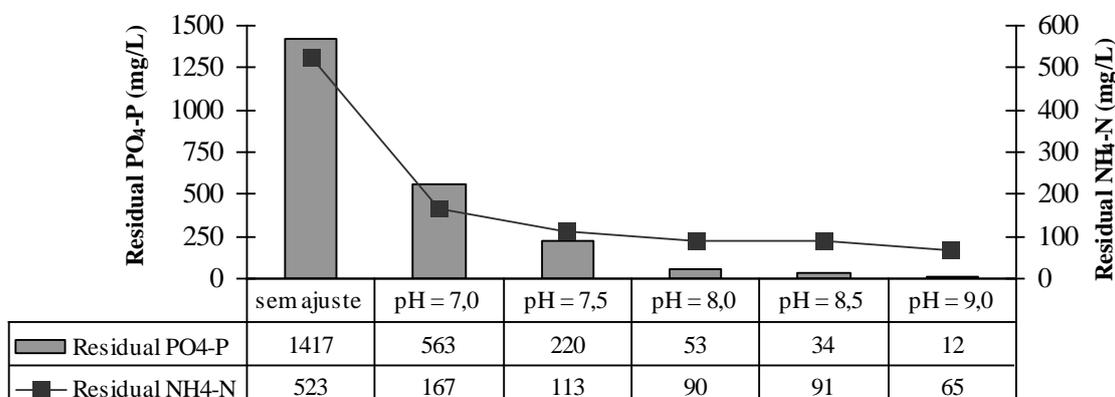


Figura 5.6 - Influência do pH no processo de precipitação química evidenciado nos valores residuais de fosfato e amônia.

No experimento C1 trabalhou-se sem ajuste de pH (Tabela 5.3) para verificar o desempenho global da precipitação química em termos de remoção de nitrogênio amoniacal e residual de fósforo reativo medido em fosfato. O pH da solução padrão medido inicialmente encontrava-se na faixa de 5,2 a 5,5, entretanto não havia interferentes que pudessem reagir preferencialmente com os íons fosfato adicionados ao meio. Nesse experimento C1, atingiu-se uma eficiência inferior a 50%, como pode ser verificado na Figura 5.5, o que reforça que a reação de precipitação química não ocorre de forma adequada em valores de pH abaixo da neutralidade. Além disso, após a reação, um elevado nível de  $\text{PO}_4\text{-P}$  foi observado quando comparado com os demais experimentos (Figura 5.6). Durante o período de agitação e reação não houve liberação de odor amoniacal.

Stratful *et al.* (2001) demonstraram que em termos do equilíbrio termodinâmico, o hidrogênio é liberado na solução na formação da estruvita, resultando na redução do pH do meio. Assim, especulam que em baixos valores de pH no meio, tanto a cristalização como a precipitação da estruvita são inibidos pela dissolução da estruvita. Isto causa o aumento da concentração residual do fosfato.

O experimento C2 foi realizado ajustando o pH para o valor de 7,0 utilizando aproximadamente 3,6 mL de solução de NaOH 6N, após a adição dos reagentes de fósforo e de magnésio. Nesse experimento, a eficiência máxima na remoção de nitrogênio amoniacal obtida foi de 84%, ficando a média de remoção em 83% (Figura 5.5). Durante a reação química dos reagentes e do ajuste do valor de pH estudado, não houve liberação de odor amoniacal. Apesar de apresentar melhores resultados que no experimento C1, as concentrações finais de fosfato na situação C2 ainda apresentaram valores muito acima do esperado (valor médio do residual de fosfato igual a 563 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  conforme apresentado na Figura 5.6).

No experimento com ajuste do pH para o valor de 7,5 (experimento C3) foram necessários 3,8 mL de 6N NaOH e não houve liberação de odor amoniacal durante a reação de precipitação química. Nesse experimento, como indicado no gráfico da Figura 5.5, obteve-se uma remoção média de  $\text{NH}_4\text{-N}$  de 89%, o que representou uma concentração residual média de 113 mg/L  $\text{NH}_4^+$ . Apesar dos resultados de residual de fosfato serem ainda melhores que nos experimentos anteriores, os valores obtidos ainda podem ser

considerados elevados. No experimento C3, a concentração média de fosfato residual foi de 220 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  (Figura 5.6).

Já nos experimentos C4 e C5, ajustou-se o valor do pH após a adição dos reagentes químicos seguindo os padrões do Teste A7 (item 5.1). No experimento C4, para atingir o valor de pH igual a 8,0, foram utilizados 4,0 mL de solução 6N de NaOH e durante a reação houve a liberação de um odor amoniacal fraco. Por outro lado, no caso C5, em que o valor do pH estudado era igual a 8,5, foram adicionados ao meio reacional 4,1 mL da solução de soda cáustica e, diferentemente do experimento anterior, o odor amoniacal liberado durante a reação química foi percebido facilmente. Contudo, nos dois experimentos, a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal obtida apresentou valores médios de 91%, não indicando qual valor de pH seria mais indicado para o objetivo de remoção de amônia do meio. Esses resultados estão apresentados no gráfico da Figura 5.5. Porém, uma diferença expressiva no residual de fosfato nesses experimentos foi identificada. No caso do experimento C5, obteve-se uma concentração média de fosfato de 34 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  ao passo que no experimento C4 o valor médio foi de 53 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ , uma diferença de aproximadamente 40% nos valores descritos, como apresentado na Figura 5.6.

Por último, o experimento C6 testou a eficiência da precipitação química na remoção de nitrogênio amoniacal em valor de pH igual a 9,0. A seqüência de adição dos reagentes foi mantida como estabelecido no experimento A7 (item 5.1) e somente após a alimentação dos reagentes no jarro é que se procedeu ao ajuste de pH. Para atingir o valor desejado, 4,2 mL de solução 6N NaOH foram adicionados em cada jarro. Nesse experimento, após o ajuste do pH, pôde-se perceber o odor amoniacal durante a reação dos produtos químicos no jarro. Com relação à concentração de nitrogênio amoniacal residual, o experimento resultou em dados satisfatórios e compatíveis com o nível de eficiência encontrada na literatura. Nesse caso, 93% do nitrogênio amoniacal foi removido na precipitação química e o residual máximo de fosfato encontrado foi de 14 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ , como apresentado nas Figuras 5.5 e 5.6.

Na Figura 5.6 é apresentada em forma gráfica a influência do pH no processo de precipitação química. A comparação entre os dados da literatura científica e os obtidos nos ensaios realizados na presente pesquisa indica que os valores obtidos de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal estão de acordo com aqueles observados por outros

pesquisadores como pode ser visto na Tabela 3.8 apresentada no Capítulo de Revisão Bibliográfica sobre a precipitação química. Pela figura fica evidente que a precipitação química tem forte relação com o pH, sendo que essa melhor ocorre em valores de pH mais elevados.

Também é possível relacionar a eficiência da precipitação química com o processo de remoção de nitrogênio amoniacal com a concentração de fosfato remanescente na solução sobrenadante, em que se verifica que quando a reação de precipitação ocorre de modo favorável, o residual de fosfato no meio é baixo.

A partir da análise dos resultados, conclui-se que a melhor eficiência de remoção de amônia ocorre em pH igual a 9. Ressalta-se que no valor de pH indicado, o equilíbrio químico entre as formas da amônia livre e do íon amônio tende para a formação do primeiro. Nessas condições, estima-se que cerca de 35% da amônia total esteja na forma de amônia livre, o que permite uma perda de nitrogênio amoniacal por volatilização.

Na Tabela C.3 do Apêndice C são apresentados os resultados médios obtidos na terceira etapa dessa pesquisa que avaliou a influência do pH na eficiência da precipitação química na remoção de nitrogênio amoniacal.

## **5.4 - TESTES COM LIXIVIADO BRUTO DO ATERRO CONTROLADO JOCKEY CLUB DE BRASÍLIA**

### **5.4.1 - Caracterização do lixiviado bruto**

Como apontado no item 3.3, os líquidos lixiviados de aterros sanitários apresentam características distintas a depender de fatores como a composição do resíduo aterrado, da umidade do resíduo, o regime de chuvas no local, o tipo de cobertura da célula, a idade do aterro entre outros.

O lixiviado utilizado nesta pesquisa foi coletado no Aterro Controlado Jockey Club de Brasília e apresentou valores médios de DQO,  $\text{NH}_4\text{-N}$  e  $\text{PO}_4\text{-P}$  iguais a 14.433 mg/L, 2.300 mg  $\text{NH}_4^+/\text{L}$  e 7,3 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ , respectivamente. A Tabela 5.4 apresenta os valores médios dos parâmetros característicos do lixiviado estudado. Os ensaios de caracterização do

lixiviado bruto foram feitos em três amostras (triplicata) do lixiviado coletado, com exceção do parâmetro Alcalinidade total que foi feito em duplicata.

Tabela 5.4 - Caracterização do lixiviado do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília utilizado na pesquisa.

<b>Parâmetros</b>	<b>Resultados</b>		
pH	8,1	8,1	8,1
T (°C)	22	23	21
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	2.290	2.340	2.270
PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	6,9	7,3	7,8
Condutividade (µS/cm)	11.300	11.600	11.730
STD (ppm) (estimado)	8.000	8.200	8.270
SS (mL/L)	0	0	0
ST (mg/L)	15,1	15,2	15,2
Cor (mg Pt-Co/L)	7.080	7.160	7.240
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	14.700	14.200	14.400
Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	5.200	5.400	

A partir da análise dos resultados (Tabela 5.4), ressalta-se que o lixiviado apresenta características de aterros jovens, com concentrações elevadas de matéria orgânica expressa em termos de DQO e nitrogênio amoniacal. Entretanto, a análise do pH do lixiviado bruto do Aterro Controlado Jockey Club resultou em valor igual a 8,1 que pela literatura indica a característica de um aterro estabilizado.

Essa duplicidade de características pode ser explicada pelo tipo de tratamento realizado no aterro controlado que utiliza a recirculação do lixiviado na célula em que está ocorrendo o aterramento dos resíduos sólidos. Os elevados valores de DQO e cor indicam que o lixiviado apresenta compostos recalcitrantes, como por exemplo, ácidos húmicos. A elevada concentração de amônia indica a necessidade de um pré-tratamento do lixiviado para posterior tratamento biológico ou físico-químico para atendimento da legislação brasileira desse parâmetro.

#### 5.4.2 - Ensaios de precipitação química com lixiviado bruto utilizando $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Encerradas as etapas exploratórias, definidas as condições ótimas de reação e caracterizado o lixiviado, a etapa seguinte da pesquisa consistiu em realizar os ensaios de precipitação química utilizando o lixiviado do Aterro Controlado do Jockey Club de Brasília. Assim, os ensaios foram realizados segundo a seqüência de adição do reagente fonte de fosfato, seguido da fonte de magnésio e, por fim, o ajuste do pH com solução de NaOH 6N até o valor de pH igual a 9,0. A relação molar entre os compostos considerou o excesso de 1,5 moles de íon magnésio, portanto, a relação Mg:N:P empregada foi igual a 1,5:1:1. Foram empregadas duas combinações de reagentes químicos:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$  + 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Para cada jarro utilizou-se 0,5 litro de lixiviado, sob agitação a 200 rpm por 15 minutos e posterior sedimentação por 30 minutos. Os ensaios foram realizados três vezes repetindo as condições de reação nos seis jarros em cada uma das experiências.

A primeira combinação de reagentes fonte de fósforo e magnésio avaliada foi o cloreto de magnésio hexaidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e fosfato de sódio bibásico dodecaidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Essa combinação tem sido amplamente empregada na grande maioria dos estudos realizados nacional e internacionalmente, como nos trabalhos de Zhang *et al.* (2009), Tengrui *et al.* (2007), Li e Zhao (2001) e Li *et al.* (1999).

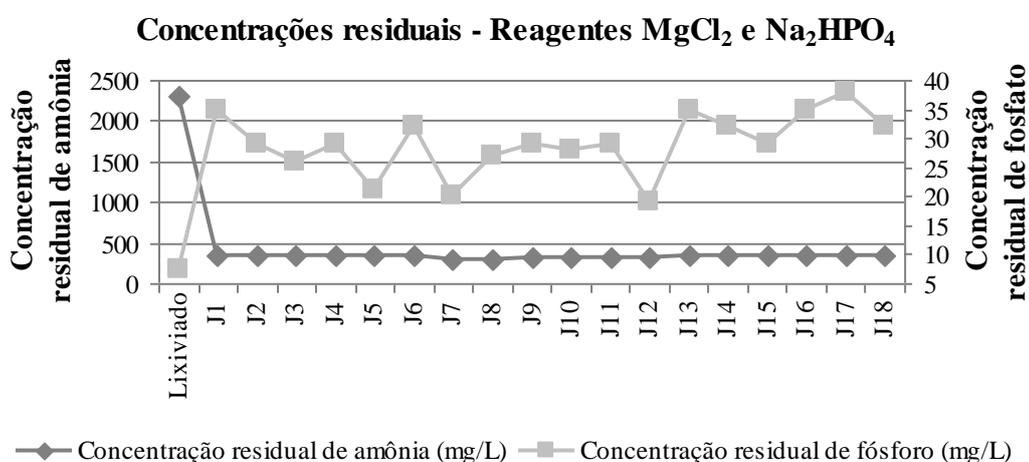


Figura 5.7 - Concentrações residuais de amônia e fosfato no lixiviado tratada com precipitação química da estruvita com  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Legenda: J = jarro).

As concentrações finais de amônia e fósforo reativo em cada ensaio são apresentadas no gráfico da Figura 5.7. Pela análise dos resultados, avalia-se que a combinação  $MgCl_2$  e  $Na_2HPO_4$ , nas condições estabelecidas, apresenta uma boa remoção de nitrogênio amoniacal e o residual de fosfato no líquido sobrenadante não apresenta valores elevados que possam inviabilizar a técnica.

De acordo com a literatura pesquisada, um dos problemas associados ao emprego dessa combinação de reagentes químicos é o aumento da concentração de sais no lixiviado tratado o que pode resultar na inibição de microrganismos caso seja aplicado, posteriormente, tratamento biológico. A análise da condutividade inicial do lixiviado bruto *versus* a condutividade do lixiviado tratado (Figura 5.8), de acordo com os resultados dessa pesquisa, não evidenciaram o aumento desse parâmetro, mas sim uma pequena redução que pode ser explicada pela sedimentação dos sólidos formados durante a reação de precipitação química.

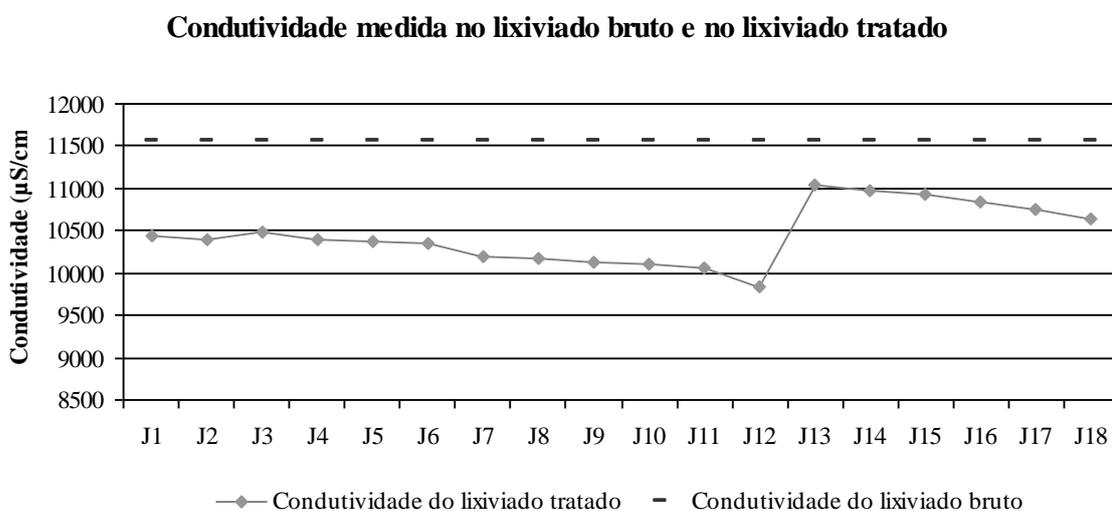


Figura 5.8 - Comparação da condutividade inicial medida no lixiviado bruto *versus* condutividade medida no lixiviado tratado com precipitação química da estruvita com  $MgCl_2$  e  $Na_2HPO_4$  (Legenda: J = jarro).

Com a relação molar de  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$  igual a 1,5:1:1, cerca de 85,5% de remoção de nitrogênio amoniacal foi alcançada com uma concentração média inicial de 2.300 mg/L o que resultou em concentração final média de 333 mg/L, com um valor médio de pH igual a 9,0 após 15 minutos de reação. A concentração final média de fósforo reativo, expresso em fosfato, foi igual a 29 mg  $PO_4^{3-}$ /L, como pode ser visualizado no gráfico da Figura 5.7.

Já a remoção de DQO obtida (Figura 5.9) foi de aproximadamente 38% com uma concentração inicial média de 14.433 mg O<sub>2</sub>/L e a redução da cor verdadeira no lixiviado tratado, cerca de 30% (Figura 5.10). Os valores encontrados na literatura reportam uma remoção entre 20 a 50% na carga orgânica expressa em termos de DQO (Calli *et al.*, 2005; Ozturk *et al.*, 2003) e em alguns casos, como em Li *et al.* (1999), a redução foi insignificante. Não há trabalhos que reportem a redução do parâmetro cor.

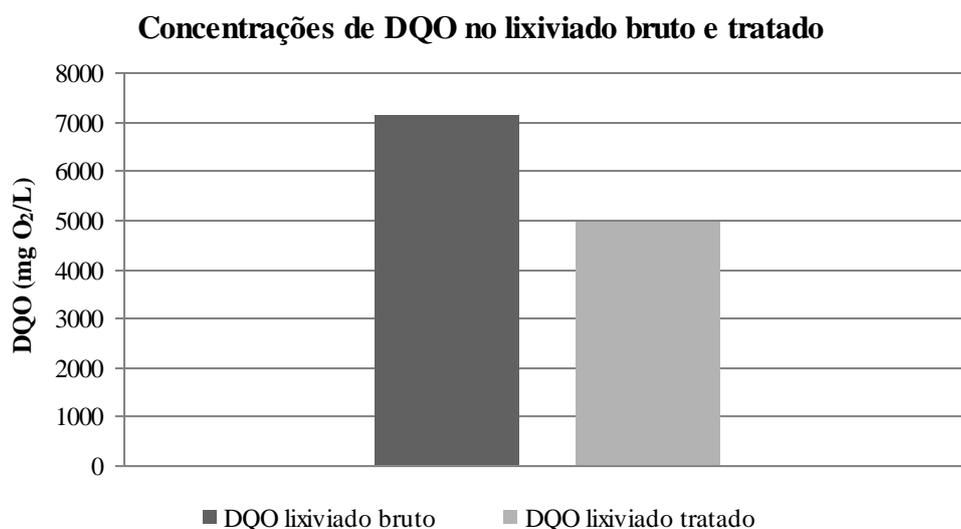


Figura 5.9 – Concentrações de DQO no lixiviado bruto e no lixiviado tratado com precipitação química com reagentes MgCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; remoção média igual a 38%.



Figura 5.10 – Valores de cor verdadeira no lixiviado bruto e no lixiviado tratado com precipitação química com reagentes MgCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; remoção média igual a 30%.

A análise de sólidos sedimentáveis confirmou que uma das conseqüências da técnica de precipitação química é a geração de uma grande quantidade de lodo. O lixiviado bruto não continha sólidos sedimentáveis (Tabela 5.4) e assim que completada a reação uma grande quantidade de sólidos foi formada. Aproximadamente, 77 mL/L de sólidos sedimentáveis foram resultado da precipitação química.

De acordo com a literatura internacional, a estruvita sedimentada é rica em fósforo e nitrogênio e, portanto, podem ser empregadas como fertilizantes de solo na agricultura. Contudo, para a disposição segura no solo desse lodo, é necessário que uma investigação mais detalhada da qualidade dele seja realizada. Vale ressaltar que durante essa pesquisa nenhuma análise desse precipitado foi realizada. A Figura 5.11 mostra o Cone de Imhoff durante a análise de sólidos sedimentáveis.

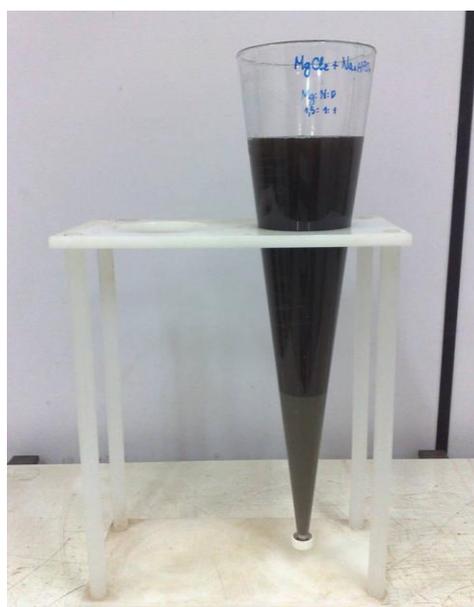


Figura 5.11 - Análise de sólidos sedimentáveis em Cone de Imhoff com os reagentes  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{MgCl}_2$ .

Durante a adição dos reagentes  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{MgCl}_2$ , houve a liberação de odor de “ovo podre”, característico de gás sulfídrico, porém não foi observado odor amoniacal. Essa característica pode estar associada à presença de compostos de enxofre presentes no lixiviado bruto, contudo para a conclusão desse aspecto seria necessário realizar a caracterização do efluente quanto a esse parâmetro, o que não foi desenvolvido nesse trabalho. Outro aspecto interessante foi que o ajuste do valor de pH ocorreu de maneira fácil, sem oscilação significativa dos valores e também estabilizando rapidamente.

Na Figura 5.12 é apresentada a foto de um jarro durante o período de sedimentação do precipitado (estruvita) por 30 minutos para posterior coleta da amostra do lixiviado tratado e na Figura 5.13, a foto ilustra uma amostra do precipitado seco em estufa.

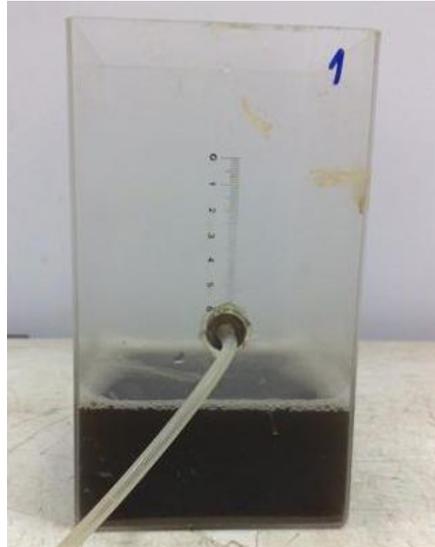


Figura 5.12 - Lixiviado tratado com a combinação  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{MgCl}_2$ ; relação Mg:N:P = 1,5:1:1; pH=9.

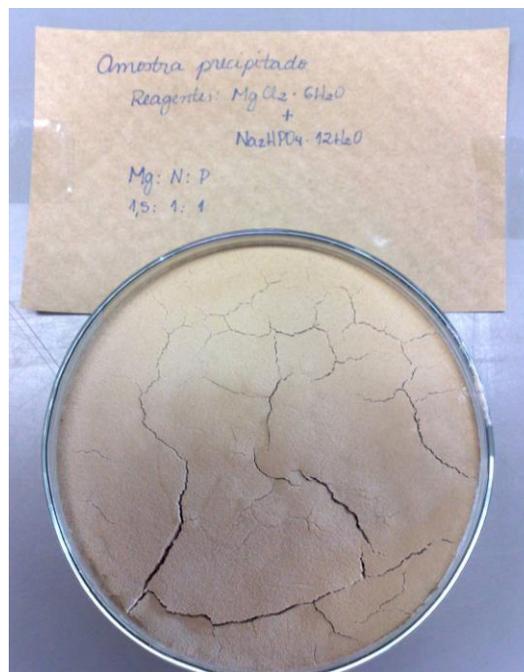


Figura 5.13 - Amostra de precipitado (estruvita) usando os reagentes  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{MgCl}_2$ ; relação Mg:N:P = 1,5:1:1; pH=9.

A Tabela 5.5 exibe as diferentes eficiências de remoção da amônia associada com as razões molares aplicadas em um teste confirmatório da relação molar ótima empregando lixiviado bruto.

Tabela 5.5 – Ensaio de verificação da eficiência da remoção da amônia de uma amostra de lixiviado bruto utilizando duas diferentes razões molares.

<b>Mg<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<b>Remoção de NH<sub>4</sub>-N</b>	<b>Concentração final</b>
1:1:1	35,2%	1490 mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
1,5:1:1	85,5%	332,7 mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L

Embora os cálculos estequiométricos indiquem que a precipitação química da amônia na forma de estruvita ocorra a partir da relação molar unitária entre os íons magnésio, fosfato e amônio, a partir do experimento realizado observou-se que, nessa condição, apenas 35,2% da concentração de nitrogênio amoniacal pôde ser removida. Alguns pesquisadores também obtiveram menores eficiências de remoção da amônia a partir da relação molar unitária, como, por exemplo, Zhang *et al.* (2009), que alcançaram 79,2% em comparação a 85,5% com excesso de 1,15 vezes a concentração de magnésio na relação molar dos constituintes.

Como apontam Kim *et al.* (2007), a ausência de sólidos em suspensão no lixiviado bruto pode explicar a necessidade de um excesso de íons para que ocorra a efetiva precipitação química, uma vez que para a formação dos cristais de estruvita é necessária a etapa de nucleação dos cristais embrionários, seguida do crescimento e precipitação desses cristais. Na ausência da etapa de nucleação, não ocorrerá a precipitação dos cristais de estruvita.

A comparação entre os dados da literatura pesquisada e os alcançados nos ensaios realizados no presente trabalho utilizando a relação molar Mg:N:P igual a 1,5:1:1 indica que os valores obtidos de eficiência de remoção de amônia estão de acordo com aqueles observados por outros pesquisadores como por exemplo Kim *et al.* (2007) e Zhang *et al.* (2009).

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho são apresentados no Apêndice C. Na Tabela C.4 além dos valores de cada ensaio, são reportados os valores médios, mínimos e máximos, bem como o valor do desvio padrão para cada parâmetro.

### 5.4.3 - Ensaios de precipitação química com lixiviado bruto utilizando MgO + 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

A segunda combinação de reagentes utilizada na etapa 4 do trabalho testou o óxido de magnésio (MgO) e ácido fosfórico (85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Estudos realizados por Zhang *et al.* (2009), Li e Zhao (2001) e Li *et al.* (1999) indicam que a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal usando esses reagentes é menor em comparação aos resultados obtidos com a combinação cloreto de magnésio e fosfato de sódio, porém a vantagem do uso dessa nova combinação de reagentes é o não aumento da salinidade do meio.

Na literatura pesquisada não foi encontrado nenhum estudo que indicasse a seqüência ótima de adição desses reagentes e nem a influência do pH na eficiência global nesse caso. Portanto, adotaram-se as mesmas condições já fixadas nos experimentos anteriores. Contudo, foi testada a eficiência global da precipitação química com duas diferentes relações molares 1:1:1 e 1,5:1:1. Os ensaios foram realizados utilizando a solução padrão de cloreto de amônio de concentração conhecida e igual a 1.000 mg/L. O resultado dessas reações é apresentado na Tabela 5.6 e a Figura 5.14 ilustra a relação da remoção de amônia com a relação molar dos constituintes.

Tabela 5.6 - Comparação da eficiência da remoção da amônia em solução de cloreto de amônio de concentração conhecida e utilizando duas diferentes razões molares .

Mg <sup>2+</sup> :NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Remoção de NH <sub>4</sub> -N	Concentração final
1:1:1	72%	280 mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
1,5:1:1	86%	138 mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L

Como estabelecido pelas etapas exploratórias, nesta fase da pesquisa os ensaios no Teste de Jarros utilizaram lixiviado bruto, com a seqüência de adição dos reagentes respeitando a adição de ácido fosfórico seguida do óxido de magnésio e o ajuste do pH para o valor de 9,0 usando solução 6N NaOH.

Os jarros foram alimentados com 0,5 litro de lixiviado bruto e o equipamento ajustado para 200 rpm de agitação por 15 minutos. Após a reação, o líquido foi deixado em repouso para

sedimentação do precipitado formado por 30 minutos. As amostras do decantado foram coletadas cuidadosamente com pipetas para evitar a suspensão dos sólidos já sedimentados.

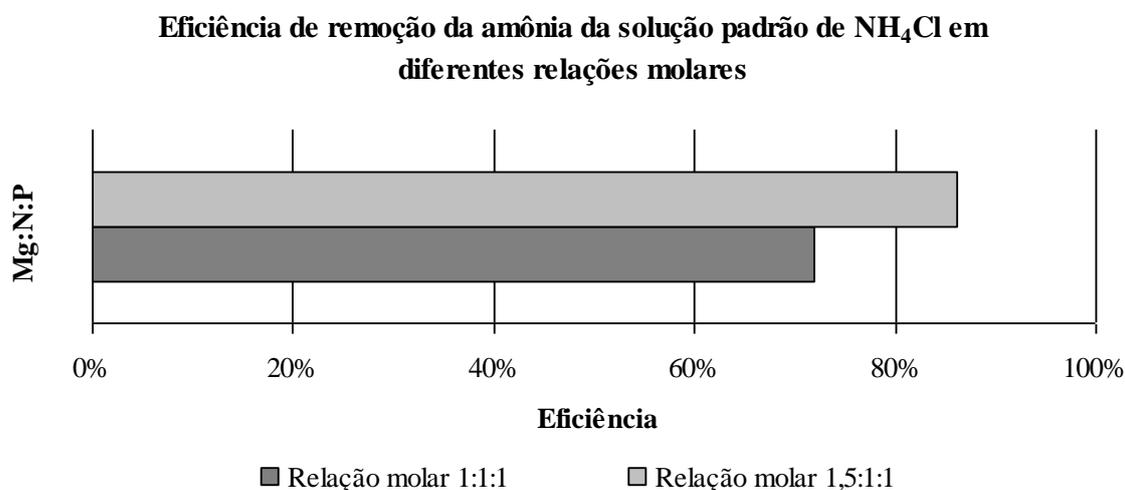


Figura 5.14 - Resultados dos ensaios de comparação da eficiência de remoção da amônia em solução padrão de cloreto de amônio de concentração de 1.000 mg/L, utilizando as relações molares Mg:N:P iguais a 1:1:1 e 1,5:1:1.

O aspecto final da precipitação química da estruvita usando a combinação dos reagentes MgO e 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é ilustrada pela Figura 5.15. Os ensaios respeitando essas condições foram realizados em três bateladas com seis jarros em cada ciclo, totalizando 18 ensaios.

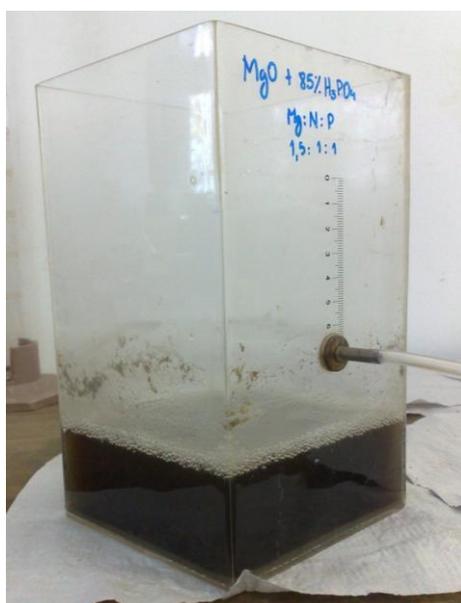


Figura 5.15 - Lixiviado tratado com a combinação  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{MgCl}_2$ ; relação Mg:N:P = 1,5:1:1; pH=9.

Durante os experimentos, observou-se que ao adicionar os reagentes MgO e 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o odor de gás sulfídrico foi acentuado e à medida que a solução de hidróxido de sódio era

adicionada e reagia no meio ressaltava o odor amoniacal. O valor de pH foi facilmente ajustado com solução de NaOH, não ocorrendo oscilações de leitura após a adição do mesmo.

Também pode ser citado que o modo de manuseio desses reagentes para suas adições nos jarros mostrou-se mais simplificado que a primeira combinação, apesar de o óxido de magnésio ser um pó fino e os perigos decorrentes da manipulação com ácidos.

Os resultados de precipitação química obtidos indicam que o emprego de MgO associado com 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresenta uma boa eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal, DQO e cor. Apesar do objetivo principal da técnica ser a redução da concentração de amônia no lixiviado bruto, as remoções de cor e matéria orgânica são benéficas para o pré-tratamento do efluente estudado.

O valor médio final da concentração de nitrogênio amoniacal no lixiviado tratado foi de aproximadamente 542 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L, o que representa uma remoção de 76%, o que significa que é necessário um pós-tratamento para remoção da amônia remanescente. Os valores máximos de remoção de cor e matéria orgânica foram, respectivamente, 30% e 39%, como indicado nas Figuras 5.16 e 5.17.

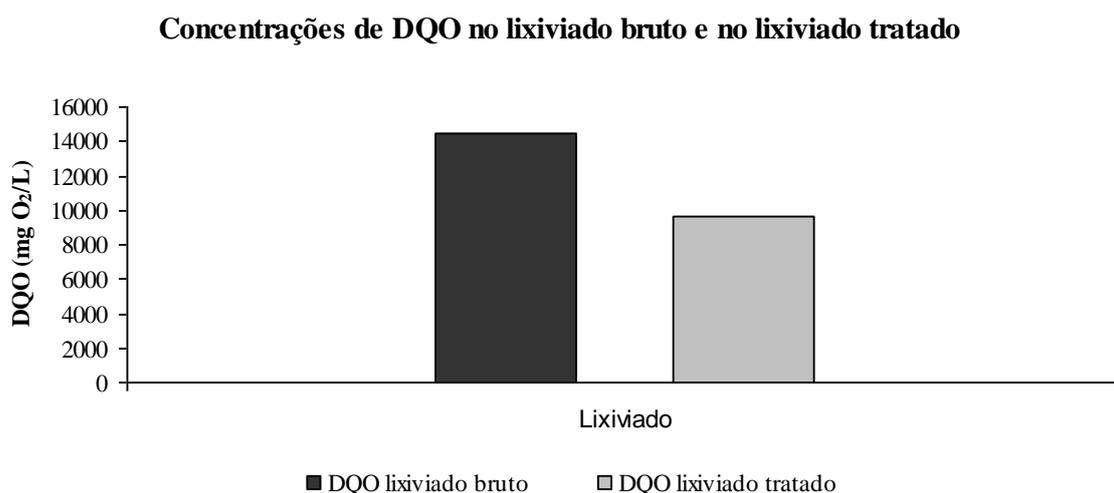


Figura 5.16 - Concentrações de DQO no lixiviado bruto e no lixiviado tratado com precipitação química com reagentes MgO e ácido fosfórico (85%); remoção média igual a 39%.

### Cor verdadeira no lixiviado bruto e no lixiviado tratado

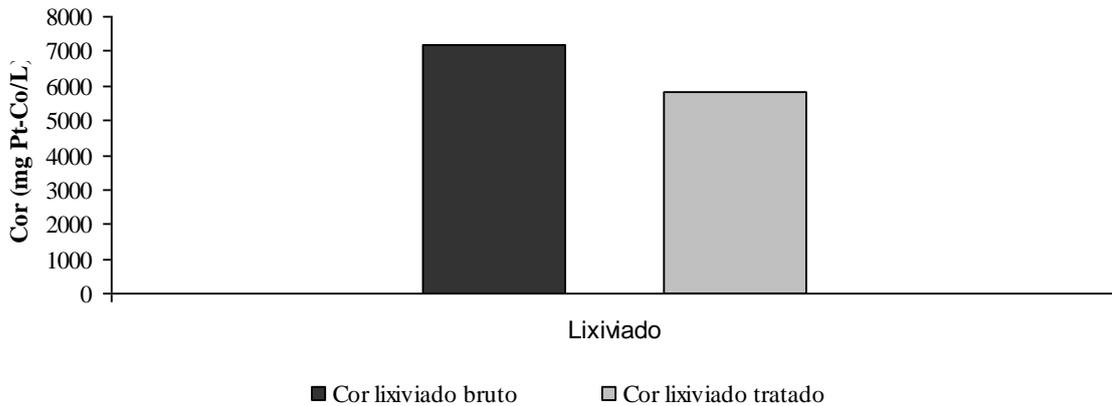


Figura 5.17 - Valores de cor verdadeira no lixiviado bruto e no lixiviado tratado com precipitação química com reagentes MgO e ácido fosfórico (85%); remoção média igual a 30%.

Com relação ao residual de fosfato, outro parâmetro de controle e viabilidade da técnica, os resultados demonstraram que o emprego daqueles reagentes apresentam valores médios iguais a 24 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ , valor esse também acima do permitido por lei para despejo em corpos receptores. Na Figura 5.18 são apresentadas as concentrações residuais de amônia e fosfato no lixiviado tratado.

### Concentrações residuais - Reagentes MgO e 85% $\text{H}_3\text{PO}_4$

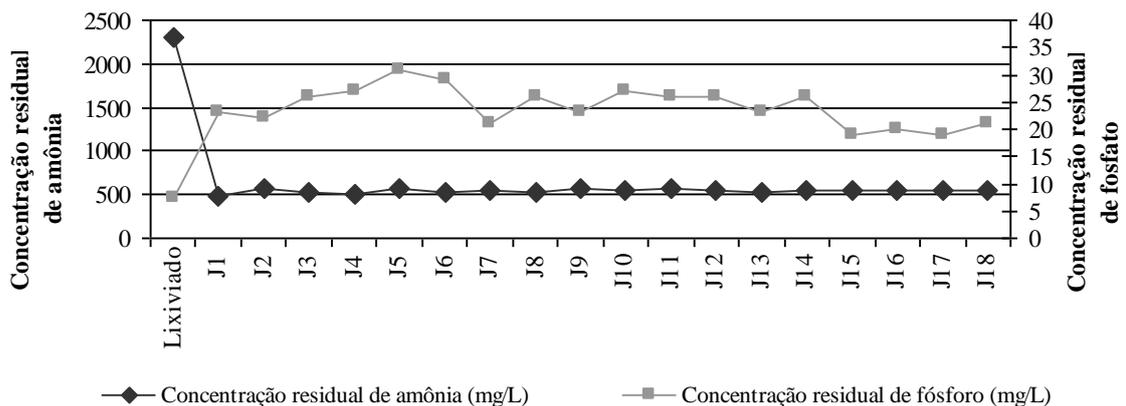


Figura 5.18 - Concentrações residuais de amônia e fosfato no lixiviado tratada com precipitação química da estruvita com MgO e ácido fosfórico 85% (Legenda: J = jarro).

Um limitante ao uso de óxido de magnésio como reagente precipitante é o fator econômico, pois o custo desse reagente é consideravelmente mais elevado que dos demais reagentes quando em grau analítico, contudo esse pode ser facilmente encontrado como

resíduo de processos industriais. Porém, o intuito deste trabalho é avaliar a precipitação química somente na esfera técnica, não sendo objeto de avaliação o fator econômico.

Poucos estudos utilizaram a combinação de MgO e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para avaliação da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal em lixiviados. Li *et al.* (1999) relataram que em seus experimentos a eficiência global da precipitação química foi cerca de 63% para nitrogênio amoniacal e de 16% para DQO. Não há relato conexo à concentração final de fósforo no lixiviado tratado.

A condutividade média observada nos ensaios realizados nessa etapa da pesquisa foi inferior ao valor médio obtido na caracterização do lixiviado bruto, como ilustrado na Figura 5.19. Essa diferença de valores pode ser relacionada com a maior formação de sólidos sedimentáveis que são os cristais da estruvita precipitados na reação.

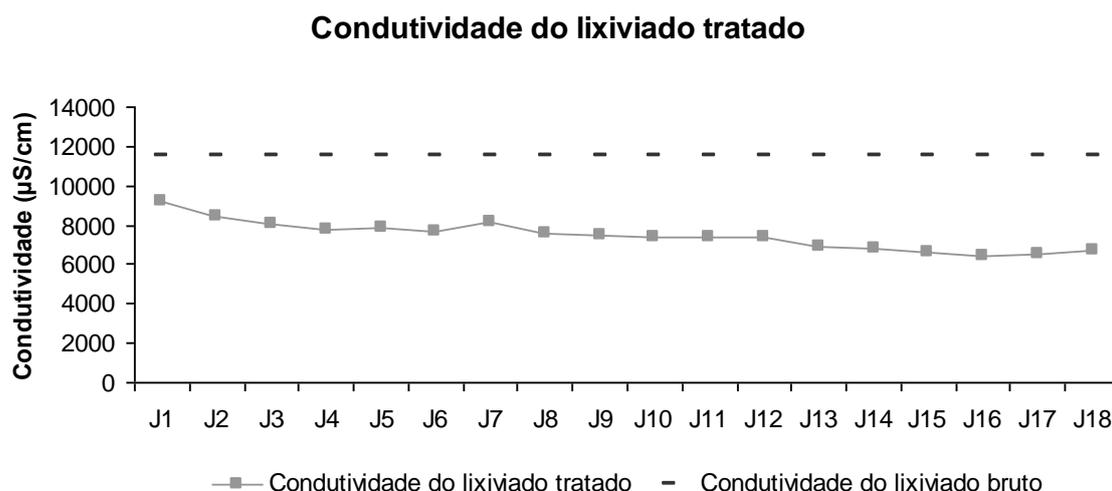


Figura 5.19 - Valores de condutividade no lixiviado tratado após a precipitação química da estruvita (Legenda: J = jarro).

A análise de sólidos sedimentáveis resultou um valor máximo de 86 mL/L após a reação da precipitação química. Como ressaltado no item anterior, a literatura pesquisada cita como vantagem do emprego da técnica da precipitação química na remoção de amônia do lixiviado, a riqueza em nutrientes da estruvita sedimentada que deve ser estudada a sua viabilidade técnica como fertilizantes na agricultura. Nessa nova etapa da pesquisa, o precipitado de estruvita também não foi caracterizado. A foto apresentada na Figura 5.20 ilustra o ensaio realizado para determinação de sólidos sedimentáveis em cone Imhoff.

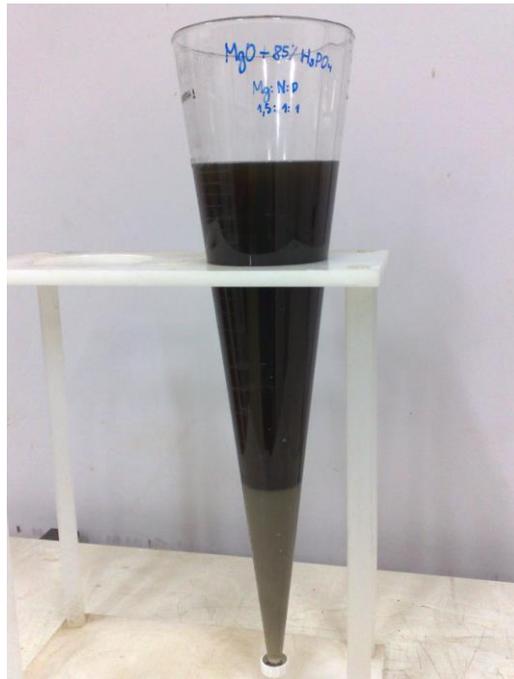


Figura 5.20 - Análise de sólidos sedimentáveis em Cone de Imhoff com os reagentes MgO e 85%  $H_3PO_4$ .

A aparência da estruvita seca após a reação com MgO e 85%  $H_3PO_4$  é apresentada na foto da Figura 5.21.

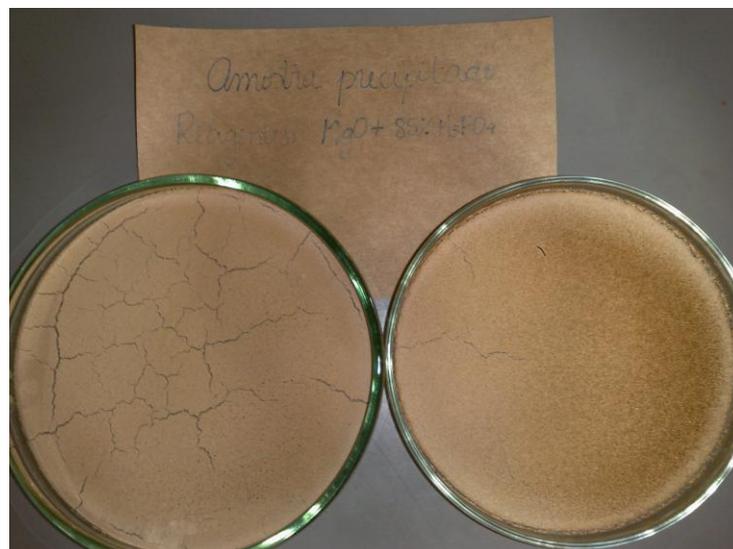


Figura 5.21 - Amostra de precipitado (estruvita) usando os reagentes MgO e 85%  $H_3PO_4$ ; relação Mg:N:P = 1,5:1:1; pH=9.

Na Tabela C.5, do Apêndice C, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de precipitação química utilizando como fontes de magnésio e fósforo MgO e ácido fosfórico, excesso de magnésio igual a 1,5 vezes os demais constituintes, seguindo a seqüência de adição dos reagentes P→Mg→ajuste de pH com NaOH 6N para valor igual a 9.

## 5.5 - COMPARAÇÃO DAS DIFERENTES COMBINAÇÕES DE REAGENTES

Nos itens 5.4.2 e 5.4.3 foram apresentados os resultados da precipitação química usando reagentes químicos diversos, confirmando que diferentes combinações de reagentes precipitantes podem resultar em distintas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal uma vez que as características do lixiviado bruto podem interferir na reação. Duas combinações de reagentes  $MgCl_2+Na_2HPO_4$  e  $MgO+H_3PO_4$  (85%) foram empregados e os ensaios de precipitação realizados sob condições idênticas de relação molar Mg:N:P igual a 1,5:1:1, adição P→Mg→ajuste pH para valor igual a 9,0.

Como mostrado na Figura 5.22, os resultados indicam, pela comparação da remoção de amônia, que a combinação de  $MgCl_2+Na_2HPO_4$  foi mais eficiente, contudo o aspecto negativo é a elevada condutividade do lixiviado tratado em função da salinidade provocada pela reação. O valor médio de condutividade determinado nessa situação foi de 10.455  $\mu S/cm$ . A principal consequência dessa elevada concentração de sais é a inibição do processo de tratamento biológico, uma vez que a precipitação química é um pré-tratamento no lixiviado bruto. Comparando à adição de  $MgO+ 85\% H_3PO_4$ , conclui-se a significativa minimização da concentração de sais no efluente, expressa pelo valor de condutividade, embora a remoção de nitrogênio amoniacal foi 9% inferior. Nessa última situação, o valor médio final da condutividade no lixiviado tratado foi de 7.469  $\mu S/cm$ .

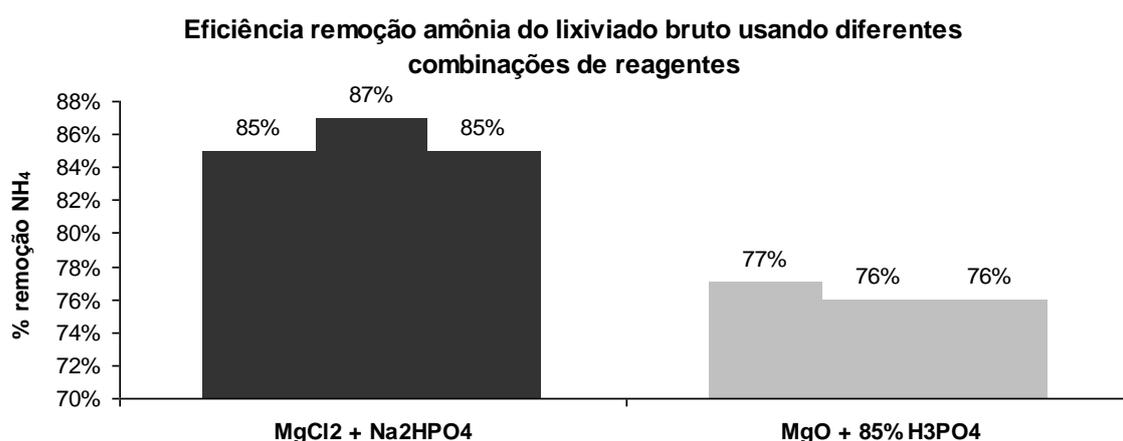


Figura 5.22 - Comparativo da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal com diferentes combinações de químicos.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Zhang *et al.* (2009). A conclusão do trabalho desses autores é que a combinação de MgO+ 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pode ser uma opção de tratamento do lixiviado bruto uma vez que a eficiência de remoção da amônia é de cerca de 9% inferior, contudo a reação não gera como produto sais que afetam um tratamento biológico posterior.

Na Figura 5.23 é apresentada a comparação dos resultados obtidos nos ensaios de precipitação química realizados com lixiviado bruto do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília, com excesso de magnésio de 1,5 vezes a concentração de amônia e fósforo, porém empregando as duas combinações de reagentes.

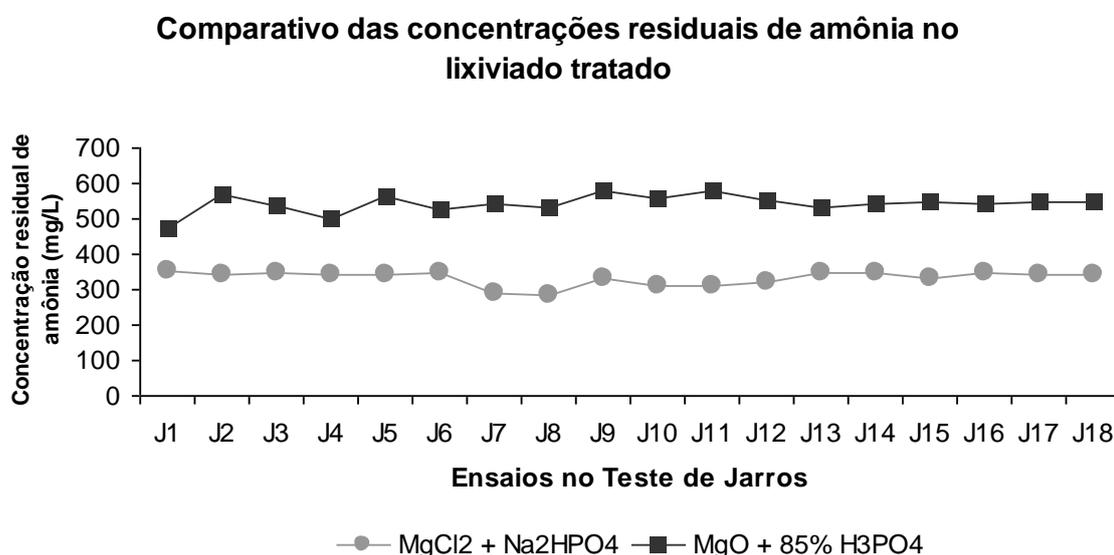


Figura 5.23 - Comparação das concentrações residuais de amônia no lixiviado tratado utilizando as duas combinações de reagentes. A concentração de amônia no lixiviado bruto era de 2.300 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L (Legenda: J = jarro).

A análise da Figura 5.23 confirma que a combinação de reagentes cloreto de magnésio e fosfato de sódio bibásico permite uma maior remoção de amônia no lixiviado bruto quando comparado com os reagentes óxido de magnésio e ácido fosfórico.

O valor residual médio de fosfato no lixiviado tratado com MgCl<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> foi de 29 mg/L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e no experimento com a combinação MgO+85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 24 mg/L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. É importante citar a necessidade de determinação das concentrações finais de fósforo, na forma de fosfato, nos lixiviados tratados, uma vez que o fósforo também é um nutriente

capaz de provocar um desequilíbrio no meio ambiente se disposto de forma indiscriminada e sem controle. Na literatura revisada, apenas os trabalhos de Zhang *et al.* (2009) e Kim *et al.* (2007) fazem referência a necessidade de determinar e controlar os valores residuais de fosfato.

Os resultados obtidos nessa etapa do trabalho são apresentados no Apêndice B. Na Tabela B.5 além dos valores de cada ensaio, são reportados os valores médios, mínimos e máximos, bem como o valor do desvio padrão para cada parâmetro.

## 6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 6.1 - CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados com a solução padrão de cloreto de amônio, foi possível determinar algumas das condições ideais da reação de precipitação química da estruvita sob condições controladas.

Dos experimentos realizados na etapa 1 de verificação da influência da ordem de adição dos reagentes precipitantes, os quais são fontes de magnésio e fósforo, para que a precipitação química da estruvita possa ocorrer, pôde-se concluir que a seqüência de adição de tais compostos tem grande relação com a eficiência global de remoção do nitrogênio amoniacal. A adição dos reagentes em ordem adequada proporciona que a reação da precipitação química ocorra preferencialmente a reações indesejadas.

Nos experimentos em que se objetivou avaliar a relação molar ótima dos reagentes, concluiu-se que, apesar da estequiometria da reação de precipitação química indicar como ótima a relação unitária dos íons magnésio, fósforo e amônia, os melhores resultados de remoção de nitrogênio amoniacal foram obtidos com excesso de magnésio com relação às concentrações de fósforo e amônia. A relação molar dos reagentes é fator importante para que a precipitação química atinja resultados satisfatórios de remoção de amônia.

A conclusão obtida nos experimentos que avaliaram a influência do valor do pH na remoção de amônia mostraram que a precipitação química da estruvita apresenta melhores resultados quando é realizado o ajuste do pH do meio reacional, após a adição dos reagentes precipitantes. Nesses experimentos constatou-se também que a concentração residual de fósforo tem relação com o pH do meio, e que a medida que o pH se torna mais alcalino, menores foram os residuais medidos. O pH é fator interveniente do processo estudado.

Assim, concluiu-se que as condições ótimas para realização da precipitação química devem respeitar:

- seqüência de adição dos reagentes precipitantes: fonte de fósforo, fonte de magnésio, ajuste do pH com NaOH;
- excesso estequiométrico de 1,5 vezes a quantidade de magnésio adicionada com relação às quantidades de fósforo e amônia;
- ajuste do valor de pH igual a 9,0.

Tanto nos ensaios exploratórios como nos ensaios com lixiviado bruto do Aterro Controlado Jockey Club de Brasília, os resultados alcançados apresentaram-se mais satisfatórios empregando a combinação dos reagentes  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ . Dessa forma, obteve-se uma eficiência média de 85,5% de remoção de amônia no lixiviado bruto comparado à eficiência média de 76,3% quando os reagentes óxido de magnésio e ácido fosfórico foram usados.

Não cabe aqui comparar a concentração final de amônia no lixiviado tratado com os padrões exigidos na legislação brasileira, uma vez que a técnica estudada visa ao pré-tratamento do lixiviado bruto, como forma de redução da carga tóxica da amônia aos microrganismos do tratamento biológico a ser realizado posteriormente.

Assim, pode-se afirmar que a precipitação química da estruvita, como pré-tratamento, é uma técnica efetiva para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviados brutos de aterros.

Deve-se considerar, contudo, que as características dos lixiviados em diferentes aterros são extremamente interferentes à efetividade da técnica e que os resultados apresentados nesse trabalho referem-se tão somente ao tratamento do lixiviado bruto do aterro local.

Apesar das melhores eficiências de remoção do nitrogênio amoniacal terem sido observadas nos ensaios com cloreto de magnésio e fosfato de sódio bibásico, a combinação dos reagentes óxido de magnésio ( $MgO$ ) e ácido fosfórico (85%  $H_3PO_4$ ) também resultou em boas eficiências de remoção da amônia, com a vantagem de não se formar como produto da reação os sais que podem vir a inibir o crescimento microbiano no posterior tratamento secundário.

## 6.2 - RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, para estudos futuros relativos ao emprego da precipitação química da estruvita no pré-tratamento de lixiviados, recomenda-se:

Realizar a caracterização minuciosa de cátions e ânions presentes no lixiviado bruto de estudo em função da interferência desses íons na reação de precipitação.

Realizar ensaios empregando outras combinações de reagentes, visando estabelecer o uso de novos químicos precipitantes que sejam eficientes na remoção da amônia, mas não formem subprodutos indesejáveis e que apresentem custos viáveis de aplicação.

Testar resíduos de processos industriais, como por exemplo, brucita, ardósia, ossos e borra de fosfato, como insumos para a reação de precipitação química no intuito de desenvolver fontes alternativas de magnésio e fósforo que apresentem menor custo.

Realizar ensaios exploratórios da seqüência ótima de adição dos reagentes MgO e 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Realizar novos experimentos de avaliação da relação molar ótima entre os constituintes, contudo variando os ensaios com o excesso de magnésio na faixa de 1 a 1,5 vezes a concentração dos demais íons.

Avaliar a perda de amônia por volatilização, uma vez que a elevação do pH para valor igual a 9 favorece o deslocamento do equilíbrio químico entre as formas amoniacaís para a liberação de amônia livre.

Realizar o balanço de massa de fósforo no lixiviado bruto e desconsiderar a concentração inicial de fósforo para o cálculo da quantidade real necessária para a precipitação química.

Realizar a análise de viabilidade econômica da técnica, uma vez que o custo elevado dos reagentes pode representar a inviabilidade da aplicação do processo em escala real.

Por fim, recomenda-se que a precipitação química seja avaliada em escala piloto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Altinbas, M., Yangin, C., Ozturk, M. (2002). "Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters." *Water Science Technology*, 46(9), 271-278.
- APHA - American Public Health Association (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21 ed., Washington: American Public Health Association; AWWA; WPCF.
- Benefield, L. D. e Morgan, J. M (1990). "Chemical Precipitation" In: Pontius, F. W. (ed) *Water Quality and Treatment*. American Water Works Association. Mc Graw-Hill, E.U.A., 641-707.
- Bidone, F. R. A.; Povinelli, J. (1999). *Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos*. EESC/USP, São Carlos, Brasil, 120p.
- Calli, B.; Mertoglu, B.; Inanc, B. (2005). "Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives." *Chemosphere*, 59(6), 819-829.
- Castilhos Júnior, A. B. (2003). *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. ABES/Projeto PROSAB 3, 294 p.
- Castilhos Júnior, A. B. (2006). *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase a proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. RiMa/ABES/Projeto PROSAB 4, 494 p.
- Chernicharo, C. A. L. (2007). *Reatores Anaeróbicos*. Editora UFMG, Belo Horizonte, Brasil, 380p.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. *D.O.U.*, Brasília, de 18 de março de 2005.
- Doyle, J. D. e Parsons, S. A. (2002). "Struvite formation, control and recovery." *Water Research*, 36(16), 3925-3940.
- El-Fadel, M.; Findikakis, A. N.; Leckie, O. (1997). "Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling." *Journal of Environmental Management*, 50(1), 1-25.

- El-Fadel, M.; Bou-Zeida, E; Chahineb, W; Alaylic, B. (2002). “Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content.” *Waste Management*, 22 (3), 269-282.
- He, S.; Zhang, Y.; Yang, M.; Du, W.; Harada, H. (2007). “Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate.” *Chemosphere*, 66(), 2233-2238.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE - *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB)*. Rio de Janeiro, 2002.
- Jucá, J. F. T. (2003). “Disposição final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil.” In: 5º *Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental*, Porto Alegre, Brasil.
- Kabdasli, I.; Safak, A.; Tünay, O. (2008). “Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate.” *Waste Management*, No prelo.
- Kim, D.; Ryu, H.; Kim, M.; Kim, J.; Lee, S. (2007). “Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate.” *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 81-85.
- Kurniawan, T. A.; Lo, W. H.; Chan, G. Y. (2006). “Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate”. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 80-100.
- Lema, J. M., Mendez, R.; Blazquez, R. (1988). “Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review.” *Water, Air and Soil Pollution*, 40(3-4), 223-250.
- Li, X.Z.; Zhao, Q.L.; Hao, X.D. (1999). “Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation.” *Waste Management*, 19(6), 409-415.
- Li, X.Z.; Zhao, Q.L. (2001). “Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment”. *Chemosphere*, 44(1), 37-43.
- Li, X.Z.; Zhao, Q.L. (2003). “Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer”. *Ecological Engineering*, 20(2), 171-181.
- Metcalf & Eddy, Inc. (1991). *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*. 3ª edição. McGraw-Hill. 1334 p.
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003). *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*. 4ª edição. McGraw-Hill. 1819 p.

- Moreira, F. A.; Lange, L. C. (2009). Estudo da viabilidade técnica e econômica da remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como fosfato de amônio e magnésio hexahidratado. In: *25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Recife, Brasil.
- Ozturk, I.; Altinbas, M.; Koyuncu, I.; Arikan, O.; Yangin-Gomec, C. (2003). “Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates.” *Waste Management*, 23(5), 441-446.
- Parsons, S.A.; Corre, K. S. L.; Valsami-Jones, E.; Hobbs, P. (2005). “Impact of calcium on struvite cristal size, shape and purity.” *Journal of Crystal Growth*, 283, 514-522.
- Rathi, S. (2006). “Alternative approaches for better municipal solid waste management in Mumbai, India.” *Waste Management*, 26(10), 1192-1200.
- Renou, S.; Givaudan, J.G.; Poulain, S.; Moulin, P. (2008). “Landfill leachate treatment: Review and opportunity.” *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 468-493.
- Sharholly, M.; Ahmad, K.; Mahmood, G.; Trivedi, R. C. (2008). “Municipal solid waste management in Indian cities – A review.” *Waste Management*, 28(2), 459-467.
- Silva, A. C. (2002). *Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Civil, Rio de Janeiro, RJ, 79p.
- Souto, G. D. B. (2009). *Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniaco por processo de arraste com ar (“stripping”)*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 371p.
- Stratful, I.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N. (2001). “Conditions influencing the precipitation of magnesium phosphate.” *Water Research*, 35(17), 4191-4199.
- Tengrui, L.; Al-Harbawi, A. F.; Qiang, H.; Jun, Z. (2007). “Comparasion between biological treatment and chemical precipitation for nitrogen removal from old landfill leachate”. *American Journal of Environmental Sciences*, 3(4), 183-187.
- Tchobanoglous, G.; Theisen, H.; Vigil, D. (1993). *Integrated Solid Waste Managment: Engineering and management issue*. McGraw-Hill. 1008 p.
- Yangin, C.; Yilmaz, S.; Altinbas, M.; Ozturk, I. (2002). “A new process for the combined treatment of municipal wastewaters and landfill leachates in coastal areas.” *Water Science Technology*, 46(8), 111-118.
- Yokoyama, L.; Campos, J. C.; Cardillo, L.; Teixeira, L. A. C.; Pereira, A. R. (2007). “Precipitação do nitrogênio amoniaco na forma de estruvita em chorume de aterro

sanitário.” In: *24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Belo Horizonte, Brasil.

Zhang, T; Ding, L.; Ren, H. (2009). “Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation.” *Journal of Hazardous Materials*, 166, 911-915.

## **APÊNDICE**

## APÊNDICE A - CÁLCULO DA QUANTIDADE DE REAGENTES

Para a realização dos ensaios de precipitação química, após a determinação da concentração do lixiviado bruto, é necessário realizar o cálculo da quantidade em massa dos reagentes fontes de magnésio e fósforo.

A reação de remoção da amônia na forma de estruvita pode ser descrita como proposto por Li *et al.* (1999):



De acordo com as equações A.1 e A.2, a estruvita é formada a partir da relação estequiométrica dos íons; assim, a proporção entre os constituintes segue a relação molar unitária, independentemente dos reagentes utilizados.

A memória de cálculo para determinação da quantidade de reagentes precipitantes é apresentada a seguir. Os ensaios adotam a proporção molar dos reagentes.

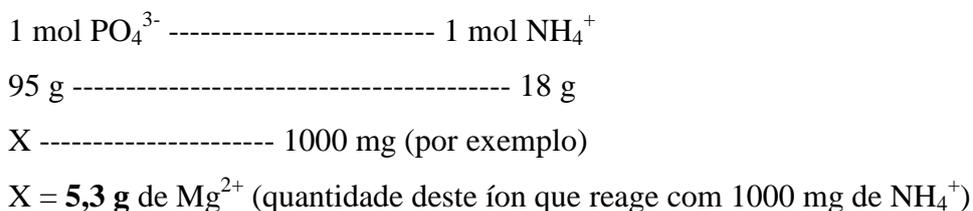
$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Mg}^{2+} \text{ ----- } 1 \text{ mol NH}_4^+ \\ 24 \text{ g ----- } 18 \text{ g} \\ X \text{ ----- } 1000 \text{ mg (por exemplo)} \\ X = \mathbf{1,3 \text{ g}} \text{ de Mg}^{2+} \text{ (quantidade deste íon que reage com 1000 mg de NH}_4^+) \end{array}$$

Como:

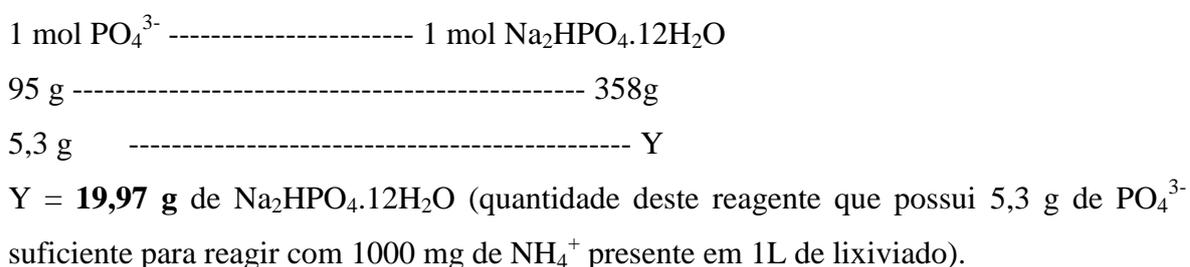
$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Mg}^{2+} \text{ ----- } 1 \text{ mol MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ 24 \text{ g ----- } 203 \text{ g} \\ 1,3 \text{ g ----- } Y \\ Y = \mathbf{10,96 \text{ g}} \text{ de MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ (quantidade deste reagente que possui 1,3 g de Mg}^{2+} \\ \text{suficiente para reagir com 1000 mg de NH}_4^+ \text{ presente em 1L de lixiviado).} \end{array}$$

Assim, para um volume de 0,5L de lixiviado seriam necessários 5,48g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Do mesmo modo:



Como:



Para 0,5L de lixiviado, seriam necessários 9,97g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Para determinação das quantidades de  $\text{MgO}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  basta utilizar as massas moleculares, sendo  $\text{MgO} = 40 \text{ gmol}$  e o  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 98 \text{ gmol}$ .

É importante lembrar que o ácido fosfórico é líquido e que para o cálculo da sua quantidade em massa deve-se utilizar a relação massa, volume e massa específica ( $\rho = 1,71 \text{ Kg/L}$ ). Além disso, o ácido tem 85% de pureza, é necessário fazer a compensação da massa desse reagente.

## **APÊNDICE B - PROBLEMAS NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL A PARTIR DO ANALISADOR DE ÍONS**

A metodologia para análise da concentração de nitrogênio amoniacal foi fator de dificuldade ao longo da pesquisa. Em alguns artigos revisados, a metodologia empregada foi baseada na análise de íons seletivos, enquanto que em outros trabalhos a análise era realizada com o método colorimétrico segundo a reação do tipo Nessler.

Inicialmente, a determinação da concentração de amônia no lixiviado bruto foi realizada a partir do método de íons seletivos. Para tal, utilizou-se um equipamento da marca Orion, modelo 720 A com eletrodo específico acoplado do tipo Ag/AgCl. Esse método é aceito e recomendado pelo *Standard Methods* - 4500-NH<sub>3</sub> D.

A análise de íon seletivo é bastante simplificada e, como explica Silva (2002), consiste em posicionar o eletrodo em um pequeno volume de lixiviado bruto em um béquer (20 mL) e adicionar 1 mL de solução de ISA (Ionic Strength Adjustor). A amostra é posta em agitação lenta e o eletrodo é posicionado cuidadosamente para evitar a formação de bolhas. A leitura é realizada pelo equipamento quando o valor da corrente estabiliza. Antes de realizar o teste, foi necessário fazer uma curva de calibração, para isso foram preparados padrões de concentrações 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm e 1000 ppm de amônia. Assim, é possível relacionar o valor lido pelo equipamento com uma concentração de amônia, a partir da curva de concentração de amônia inserida no equipamento utilizando solução padrão de cloreto de amônio de concentrações conhecidas.

A decisão de utilizar esse método deveu-se à revisão bibliográfica realizada, em que identificou a indicação do uso do método potenciométrico para caracterizar o lixiviado bruto quanto ao parâmetro amônia. Contudo, esse método mostrou-se ao longo do experimento uma fonte constante de incertezas e variações nos resultados. A oscilação da energia elétrica na rede na qual o equipamento estava ligado descalibrava-o com frequência, fazendo com que a curva nele inserida fosse desvalidada. A imprecisão da leitura desse valor levava ao cálculo errôneo das quantidades de reagentes a serem adicionadas aos jarros em cada batelada de teste.

Em função disso, nesse trabalho, optou-se por realizar as análises de determinação da concentração de amônia a partir do método de Nessler (colorimétrico), utilizando um espectrofotômetro da marca Hach para leitura da amostra. Esse método não é mais recomendado pelo *Standard Methods* em função da periculosidade dos reagentes empregados para a análise, contudo foi a alternativa viável para continuidade da pesquisa. Além dessa desvantagem, o método é mais trabalhoso, uma vez que é necessário proceder a diluição das amostras para que a leitura seja realizada na faixa de detecção da curva inserida no espectrofotômetro.

## APÊNDICE C - RESULTADOS OBTIDOS NAS DIFERENTES ETAPAS DA PESQUISA

Tabela C.1 - Resultados dos experimentos da Etapa 1 na qual foi testada a seqüência de adição dos reagentes químicos (fontes de fósforo, magnésio e NaOH) com relação a eficiência da precipitação química.

Seqüência testada	Eficiência de remoção NH <sub>4</sub> -N (%)	pH	Temperatura da solução após reação (°C)	NH <sub>4</sub> -N (mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	PO <sub>4</sub> -P (mg/ L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
pH → Mg <sup>2+</sup> → PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	19,3%	8,4	26	806	1.650
pH → PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → Mg <sup>2+</sup>	15,8%	8,3	27	841	1.700
pH → Mg <sup>2+</sup> e PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	61,2%	9,0	24	388	1.510
Mg <sup>2+</sup> → pH → PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	63,8%	6,3	24	361	1.521
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → pH → Mg <sup>2+</sup>	62,2%	6,3	27	378	1.045
Mg <sup>2+</sup> → PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → pH	89,2%	9,1	28	108	360
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → Mg <sup>2+</sup> → pH	91,9%	9,1	27	81	150
Mg <sup>2+</sup> e PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → pH	91,2%	9,1	28	87	165

Tabela C.2 - Resultados dos experimentos da Etapa 2 na qual foi testada a relação molar ótima entre os íons magnésio, fosfato e amônia que resultam na melhor eficiência da precipitação química.

<b>Mg : N : P</b>	<b>Eficiência de remoção NH<sub>4</sub>-N (%)</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura da solução após reação (°C)</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P (mg/ L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>
1: 1: 0	17%	9,0	28	830	0
0: 1: 1	15%	9,0	27	850	5.620
0,5: 1: 1	51%	9,0	29	487	3.258
1: 1: 0,5	59%	9,1	28,5	415	63
0,75: 1: 1	67%	9,1	30	328	1.542
1: 1: 0,75	70%	9,1	30	303	47
1: 1: 1	89%	9,1	28	112	139
1,5: 1: 1,5	90%	9,2	28	100	1.068
1,5: 1 : 1	93%	9,1	29	61	20

Tabela C.3 - Resultados dos experimentos da Etapa 3 na qual foi testada a interferência do pH na eficiência da precipitação química.

<b>pH</b>	<b>Volume de NaOH 6N (mL)</b>	<b>Odor amoniacal</b>	<b>Concentração média final de <math>\text{NH}_4^+\text{-N}</math> (mg/L <math>\text{NH}_4^+</math>)</b>	<b>Remoção média de <math>\text{NH}_4^+\text{-N}</math> (%)</b>	<b>Concentração média residual de <math>\text{PO}_4^{3-}\text{-P}</math> (mg/L <math>\text{PO}_4^{3-}</math>)</b>
Sem ajuste (pH inicial de 5,5)	-	Não	523	48	1.417
7,0	3,6	Não	167	83	563
7,5	3,8	Não	113	89	220
8,0	4,0	Sim (fraco)	90	91	53
8,5	4,1	Sim	91	91	34
9,0	4,2	Sim	65	93	12

Tabela C.4 – Resultados dos ensaios em Teste de Jarros utilizando lixiviado bruto e reagentes Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e MgCl<sub>2</sub>.

Jarro	pH	T (°C)	NH <sub>4</sub> -N (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L)	PO <sub>4</sub> -P (mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L)	Condutividade (μS/cm)	STD (estimado) (mg/L)	Cor (mg Pt-Co/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	ST (mg/L)	SS (mL/L)	Remoção NH <sub>4</sub> (%)	Remoção DQO(%)	Remoção Cor (%)
J1	9,0	26	354	35	10450	7430	5500	9500	33,4		84,6%	34,2%	23,2%
J2	9,1	26	342	29	10400	7390	5560	9700	32,0		85,1%	32,8%	22,3%
J3	9,1	26	345	26	10490	7450	5560	9300	32,6	74	85,0%	35,6%	22,3%
J4	9,0	26	341	29	10390	7380	5500	9000	32,3		85,2%	37,6%	23,2%
J5	9,0	26	344	21	10380	7370	5460	9000	31,9		85,0%	37,6%	23,7%
J6	9,0	26	349	32	10360	7350	5560	8900	32,2		84,8%	38,3%	22,3%
J7	9,0	25	291	20	10200	7240	5280	8600	30,9		87,3%	40,4%	26,3%
J8	9,0	25	286	27	10170	7210	5240	8600	31,1		87,6%	40,4%	26,8%
J9	9,0	25	330	29	10130	7190	5040	8800	30,3	80	85,7%	39,0%	29,6%
J10	9,0	25	313	28	10100	7170	5280	8400	31,4		86,4%	41,8%	26,3%
J11	9,0	25	310	29	10060	7140	5300	8900	30,6		86,5%	38,3%	26,0%
J12	9,0	25	323	19	9840	6990	5300	8200	31,2		86,0%	43,2%	26,0%
J13	9,0	26	349	35	11050	7860	4280	9200	33,0		84,8%	36,3%	40,2%
J14	9,0	26	348	32	10980	7800	3920	9300	32,8		84,9%	35,6%	45,3%
J15	9,0	26	332	29	10930	7770	4040	8700	32,8	78	85,6%	39,7%	43,6%
J16	9,0	26	349	35	10850	7710	3780	9200	33,4		84,8%	36,3%	47,2%
J17	9,0	26	341	38	10760	7640	4200	9100	32,6		85,2%	37,0%	41,3%
J18	9,0	26	342	32	10650	7570	4580	9100	33,2		85,1%	37,0%	36,0%
<b>Média</b>	9,0	25,7	332,7	29,2	10455	7425,6	4965,6	8972,2	32,1	77,3	85,5%	37,8%	30,6%
<b>Mínimo</b>	9,0	25	286	19	9840	6990	3780	8200	30,6	74	84,6%	32,8%	22,3%
<b>Máximo</b>	9,1	26	354	38	11050	7860	5560	9700	33,4	80	87,6%	43,2%	47,2%
<b>DP</b>	0,022	0,485	20,291	5,283	349,592	252,172	638,852	381,646	0,918	3,055			

DP - desvio padrão

Tabela C.5 - Resultados dos ensaios em Teste de Jarros utilizando lixiviado bruto e reagentes 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e MgO.

Jarro	pH	T (°C)	NH <sub>4</sub> -N (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L)	PO <sub>4</sub> -P (mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L)	Condutividade (μS/cm)	STD (estimado) (mg/L)	Cor (mg Pt-Co/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	ST (mg/L)	SS (mL/L)	Remoção NH <sub>4</sub> (%)	Remoção DQO(%)	Remoção Cor (%)
J1	9,0	29	472	23	9200	6480	6460	9600	17,0		79,5%	33,5%	9,8%
J2	9,0	29	566	22	8400	5910	6520	9200	16,8		75,4%	36,3%	8,9%
J3	9,0	29	536	26	8100	5690	6520	9600	17,7	84	76,7%	33,5%	8,9%
J4	9,0	29	498	27	7810	5490	6500	9700	18,1		78,3%	32,8%	9,2%
J5	9,0	29	562	31	7830	5510	6580	9400	18,4		75,6%	34,9%	8,1%
J6	9,0	29	528	29	7690	5410	6520	9600	17,6		77,0%	33,5%	8,9%
J7	9,1	31	544	21	8150	5740	5820	10100	18,2		76,3%	30,0%	18,7%
J8	9,0	31	532	26	7610	5350	5700	10000	17,8		76,9%	30,7%	20,4%
J9	9,0	31	580	23	7520	5280	5820	10200	17,7	86	74,8%	29,3%	18,7%
J10	9,0	31	556	27	7360	5170	5780	10100	17,7		75,8%	30,0%	19,3%
J11	9,0	31	580	26	7370	5190	5860	9900	18,8		74,8%	31,4%	18,2%
J12	9,0	31	552	26	7410	5210	5960	10300	18,8		76,0%	28,6%	16,8%
J13	9,0	25	530	23	6940	4890	5000	9200	16,2		77,0%	36,3%	30,2%
J14	9,1	25	542	26	6830	4800	5080	9600	16,7		76,4%	33,5%	29,1%
J15	9,0	25	548	19	6610	4650	5040	9600	16,2	86	76,2%	33,5%	29,6%
J16	9,0	25	542	20	6380	4490	5060	8800	15,5		76,4%	39,0%	29,3%
J17	9,0	25	546	19	6510	4590	5060	9000	16,6		76,3%	37,6%	29,3%
J18	9,0	25	546	21	6730	4750	5080	9300	16,8		76,3%	35,6%	29,1%
<b>Média</b>	9,0	28,3	542,2	24,2	7469,4	5255,6	5797,8	9622,2	17,4	85,3	76,4%	33,3%	19,0%
<b>Mínimo</b>	9,0	25	472	19	6380	4490	5000	8800	15,5	84	74,8%	28,6%	8,1%
<b>Máximo</b>	9,1	31	580	31	9200	6480	6580	10300	18,8	86	79,5%	39,0%	30,2%
<b>DP</b>	0,041	2,567	26,058	3,451	733,481	515,081	617,353	423,647	0,936	1,155			

DP - desvio padrão