



CRISTAL COSER DE CAMARGO

**“TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO:
REMOÇÃO DE AMÔNIA POR FORMAÇÃO DE ESTRUVITA”**

**CAMPINAS – SP
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

CRISTAL COSER DE CAMARGO

**“TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO:
REMOÇÃO DE AMÔNIA POR FORMAÇÃO DE ESTRUVITA”**

**Orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Coorientador: Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti**

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DE Mestrado DEFENDIDA PELA
ALUNA CRISTAL COSER DE CAMARGO E ORIENTADA
PELO PROF. DR. JOSÉ ROBERTO GUIMARÃES.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Ca4t Camargo, Cristal Coser de
Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: remoção
de amônia por formação de estruvita / Cristal Coser de
Camargo. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadores: José Roberto Guimarães, Adriano Luiz
Tonetti.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo.

1. Aterro sanitário. 2. Lixiviado. 3. Amônia. 4.
Remoção de nitrogênio. I. Guimarães, José Roberto. II.
Tonetti, Adriano Luiz. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo. IV. Título.

Título em Inglês: Sanitary landfill leachate treatment: ammonia removal by
struvite formation

Palavras-chave em Inglês: Landfill, Leachate, Ammonia, Removal of nitrogen
Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Liséte Celina Lange, Eglé Noaves Teixeira

Data da defesa: 12-04-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO:
REMOÇÃO DE AMÔNIA POR FORMAÇÃO DE ESTRUVITA**

Cristal Coser de Camargo

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



**Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti
Presidente e Co-Orientador/Universidade Estadual de Campinas**



**Prof. Dra. Lisete Celina Lange
Universidade Federal de Minas Gerais**



**Prof. Dra. Eglé Novaes Teixeira
Universidade Estadual de Campinas**

Campinas, 12 de abril de 2012

*Este trabalho é dedicado a
Maria Regina Coser e
Maria de Fátima Correia Baptista.*

AGRADECIMENTOS

À Capes pelo apoio financeiro.

Aos professores José Roberto Guimarães e Adriano Luiz Tonetti pela orientação, não somente em relação ao trabalho, mas também para a vida. Agradeço pela confiança, pela atenção e por todas as contribuições. Às professoras Eglé Novaes Teixeira e Liséte Celina Lange pelas contribuições.

Aos técnicos do LABSAN - Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp - Ligia, Fernando e Enelton, pelo apoio com as análises e pelo compartilhamento do conhecimento. Espero, nos meus próximos desafios, ter a sorte de trabalhar com pessoas tão qualificadas, dedicadas e competentes como vocês. Foi um prazer imenso.

À Maria Regina Coser e Maria de Fátima Correia Baptista por me tratarem como filha e me ajudarem na conclusão dos meus estudos. Espero um dia poder retribuir todo o carinho, cuidado e dedicação.

Aos amigos do LABSAN, do grupo de pesquisa, da pós-graduação pela amizade e pelos bons momentos vividos.

Ao meu pai João Batista e meu irmão Daniel pela ajuda com as coletas, pela paciência e pela torcida.

Aos funcionários do Aterro Delta A pelo apoio e pelo fornecimento das informações.

À minha mãe Thereza e ao Thiago pelo amor, incentivo e compreensão.

À Claudia Sampaio pela ajuda em parte dos ensaios.

“O conhecimento sem sobriedade é inútil.”

Don Juan Matus

RESUMO

CAMARGO, Cristal Coser de. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: remoção de amônia por formação de estruvita**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Saneamento e Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

O nitrogênio na forma amoniacal é encontrado em altas concentrações nos lixiviados de aterros sanitários e sua redução é imperativa quando se cogita o descarte do lixiviado em corpos de água. No presente trabalho objetivou-se à remoção de nitrogênio amoniacal no lixiviado do aterro Delta A, localizado na cidade de Campinas, São Paulo, por precipitação química e formação de fosfato de amônio e magnésio ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - estruvita). A proporção molar e pH ótimos para a reação foram estudados, bem como a influência da ordem de adição dos reagentes e do ajuste de pH. A partir da adição de uma fonte de magnésio e uma fonte de fósforo (para este trabalho, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, respectivamente), o nitrogênio amoniacal precipita na forma deste sal insolúvel, que pode ser utilizado como fertilizante. Para o pH ajustado anteriormente à adição dos reagentes, a concentração residual de amônia da ordem de 85%. O ajuste do pH do lixiviado após a adição dos reagentes, permitiu um melhor controle deste parâmetro e resultou em uma melhor remoção da amônia, além de provocar uma significativa redução da alcalinidade do lixiviado e conseqüente economia de agente alcalinizante. Para esta situação, o remoção de amônia foi maior que 99%, para um pH ótimo de 8,75 e a proporção molar de $1 NH_4^+ : 1,8 Mg^{2+} : 1,4 PO_4^{3-}$. O precipitado formado foi analisado em termos da presença de metais, sendo que as concentrações encontradas foram muito inferiores àquelas previstas na legislação (CONAMA 375/2006), indicando um bom potencial de utilização do precipitado como fertilizante.

Palavras-chave: aterro sanitário, lixiviado, amônia, remoção de nitrogênio.

ABSTRACT

CAMARGO, Cristal Coser de. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: remoção de amônia por formação de estruvita**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Saneamento e Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

When it comes to landfill leachates, ammonia is found in high concentrations and its reduction is imperative for adequate disposal. The present work studied the ammonia removal from the leachate of the landfill Delta A, located at the city of Campinas, São Paulo, through chemical precipitation and formation of magnesium ammonium phosphate ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - struvite). The best molar proportion and pH were studied, as well as the impact of the feeding sequence of precipitating agents and buffering reagent. By the addition of a magnesium and a phosphate source (for this work, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, respectively), ammonia precipitates in the form of that insoluble salt, that can be considered a valuable fertilizer. For the addition of the buffering agent prior to the precipitating reagents a high residual phosphorus concentration was observed and the pH control was difficult, reaching 85% of ammonia removal. The pH adjustment after the addition of the precipitating agents resulted in higher ammonia removal besides a significant alkalinity reduction. For this situation, the ammonia removal reached levels of 99% for the optimum pH of 8,75 and the best precipitating reagents molar proportion found was $1 \text{ NH}_4^+ : 1,8 \text{ Mg}^{2+} : 1,4 \text{ PO}_4^{3-}$. For the last essay, the metal concentration of the sludge was analyzed showing quantities much lower than those predicted by legislation, indicating a great potential of reutilization as a fertilizer.

Key-words: landfill, leachate, ammonia, removal of nitrogen.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Destinação final do resíduo sólido urbano no Brasil, segundo as várias formas de disposição, em porcentagem da massa total	19
Figura 2 Modelo de fases do aterro proposto por Rees (1980) <i>apud</i> Souto (2009)	25
Figura 3 Ciclo do Nitrogênio (MARTINS <i>et al.</i> , 2003)	
Figura 4 Concentrações das espécies NH_3 e NH_4^+ considerando-se uma concentração total das espécies de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \times 10^{-5}$	31
Figura 5 Porcentagem de NH_3 em função do pH	35
Figura 6 Estruvita cristalizada na estação de tratamento de esgotos de São Francisco – CA... ..	39
Figura 7 Cristal de estruvita. Fonte: Iaconi <i>et al.</i> (2010)	39
Figura 8 Localização do aterro Delta A - Campinas (GOOGLE MAPS, 2011).....	46
Figura 9 Aterro Delta A, evidenciado local de realização das coletas do lixiviado bruto (GOOGLE MAPS, 2011)	46
Figura 10 Equipamento de jarros utilizado na realização dos ensaios	51
Figura 11 Jarros cheios (1) e reagentes prontos para serem utilizados (2)	51
Figura 12 Foto dos jarros após a adição de reagentes, durante a agitação	52
Figura 13 Detalhe do precipitado após 30 minutos de reação e 30 minutos de decantação	54
Figura 14: Fluxograma dos ensaios realizados	55
Figura 15 Aspecto do lodo de estruvita após secagem em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$	64
Figura 16 Detalhe do Ensaio 8 onde houve baixa sedimentabilidade no jarro 2.....	75

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 Variação da Composição do lixiviado gerado em aterros brasileiros (25 aterros em 9 estados brasileiros).....	26
Tabela 2 Composição do lixiviado de diferentes aterros sanitários em vários países.....	28
Tabela 3 Proporção das formas de amônia livre e ionizada, com relação à amônia total, em função de valores do pH e da temperatura	34
Tabela 4 Volumes mensais de lixiviado gerado pelo aterro Delta - janeiro de 2010 a maio de 2011	47
Tabela 5 Datas dos ensaios e da realização das respectivas coletas de lixiviado bruto.....	48
Tabela 6: Cloreto de Magnésio Hexahidratato ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) – Synth – P.M. 203,30	50
Tabela 7: Fosfato ácido de sódio ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) – Synth – P.M. 358,14	50
Tabela 8: Metodologias utilizadas segundo APHA, AWWA, WEF (1998) para realização das análises e aparelhos utilizados	53
Tabela 9 Resumo das condições de cada ensaio.....	56
Tabela 10 Valores de pH para cada jarro nos ensaios sem adição de reagentes	58
Tabela 11 Resumo das condições para os ensaios com ajuste de pH anterior à adição de reagentes.....	60
Tabela 12 Resumo das condições para os ensaios com ajuste de pH posterior à adição de reagentes.....	62
Tabela 13 Médias dos valores de alguns parâmetros do lixiviado bruto do aterro Delta A	65
Tabela 14 Resultados Ensaio 02 - sem adição de reagentes, pH variando de 7,5 até 10,0	66
Tabela 15 Resultados Ensaio 05 - sem adição de reagentes, pH variando de 9,0 até 11,5	68
Tabela 16 Resultados Ensaio 12 - sem adição de reagentes, pH variando de 9,0 até 11,5	69
Tabela 17 Resultados Ensaio 01 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial variando de 7,5 até 10,0 e proporção molar de 1:1:1	70
Tabela 18 Resultados Ensaio 03 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial variando de 7,5 até 10,0 e proporção molar de 1:1:1	72
Tabela 19 Resultados Ensaio 04 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial variando de 9,5 até 12,0 e proporção molar de 1:1:1	73
Tabela 20 Resultados Ensaio 06 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial variando de 9,0 até 11,5 e proporção molar de 1:1:1	74
Tabela 21 Resultados Ensaio 07 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0 e proporção molar de Mg^{2+} e PO_4^{3-} variando de 0,0/0,2/0,4/0,6/0,8/0,9.....	74

Tabela 22 Resultados Ensaio 08 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0, Mg^{2+} fixo em 1,0 e proporção molar de PO_4^{3-} variando em 0,0/0,2/0,4/0,6/0,8/1,0.	76
Tabela 23 Resultados Ensaio 09 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0 e proporção molar de Mg^{2+} e PO_4^{3-} variando em 0,6/0,6/0,8/0,8/1,0/1,0.....	77
Tabela 24 Resultados Ensaio 10 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0 e proporção molar de Mg^{2+} e PO_4^{3-} variando em 0,75/0,8/0,85/0,9/0,95/1,0.....	77
Tabela 25 Resultados Ensaio 11 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0 e proporção molar de Mg^{2+} e PO_4^{3-} variando em 0,9/0,9/1,0/1,0/1,1/1,1, análises realizadas com amostras filtradas e não-filtradas.	78
Tabela 26 Valores de NH_3 e P em diferentes tempos de sedimentação Ensaio 11.....	79
Tabela 27 Resultados Ensaio 15 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes , pH inicial fixo em 10,0, proporção molar de PO_4^{3-} fixa em 1 e de Mg^{2+} variando em 1,0/1,2/1,4/1,6/1,8/2,0. ...	79
Tabela 28 Resultados Ensaio 16 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final variando de 7,5 até 9,5 e proporção molar de 1:1:1	81
Tabela 29 Resultados dos Ensaio 20, 21 e 22 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final variando de 8,0 até 9,5 e proporção molar de 1:1:1	82
Tabela 30 Resultados dos Ensaio 23, 24 e 25 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final fixo em 8,75 e proporção molar de Mg^{2+} e PO_4^{3-} variando de 1,0/1,2/1,4/1,6/1,8/2,0.....	83
Tabela 31 Resultados dos Ensaio 26, 27 e 28 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final fixo em 8,75, proporção molar PO_4^{3-} fixa em 1,4 e de Mg^{2+} variando de 1,4/1,6/1,7/1,8/2,0/2,2.	84
Tabela 32 Resultados Ensaio 29 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final fixo em 8,75, proporção molar de PO_4^{3-} fixa em 1,4 e de Mg^{2+} fixa em 1,8.....	85
Tabela 33 Resultados das análises de metais do Ensaio 29 (ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final fixo em 8,75, proporção molar de PO_4^{3-} fixa em 1,4 e de Mg^{2+} fixa em 1,8) - lixiviado bruto, tratados e lodo	86
Tabela 34 Resultados para o Carbono Orgânico Total do lixiviado e do lodo	87

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

°C = graus Celsius

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE = Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos
Especiais

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ = fosfato ácido de cálcio

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ = hidróxido de cálcio ou cal

CETESB = Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CNTP = condições normais de temperatura e pressão

DBO = demanda bioquímica de oxigênio

DQO = demanda química de oxigênio

GEE = gases de efeito estufa

H^+ = íon hidrogênio

H_2SO_4 = ácido sulfúrico

H_3PO_4 = ácido fosfórico

Hab = habitantes

HCl = ácido clorídrico

IBGE = Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

K_b = constante de equilíbrio

K_{NH_3} = constante de ionização da amônia

K_{ps} = produto de solubilidade

LABPOX = Laboratório de Processos Oxidativos

Mg^{2+} = íon magnésio

MgCl_2 = cloreto de magnésio

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = fosfato de amônio e magnésio ou estruvita

MgO = óxido de magnésio

MgSO_4 = sulfato de magnésio

N_2 = nitrogênio molecular

Na_2HPO_4 = fosfato ácido de sódio ou fosfato de sódio bibásico

N_{amn} = nitrogênio amoniacal (amônia + amônio)

NBR = Norma Brasileira

NH_3 = amônia

NH_4^+ = íon amônio

NO_3^- = nitrato

NTK = nitrogênio total Kjeldahl (nitrogênio orgânico + nitrogênio amoniacal)

OH^- = íon hidroxila

P = fósforo

pH = potencial hidrogeniônico

$\text{pK}_{\text{ps}} = -\log K_{\text{ps}}$

PO_4^{3-} = íon fosfato

RPM = rotações por minuto

RSU = resíduo sólido urbanos

T = temperatura

SUMÁRIO

	Pág.
1 Introdução.....	15
2 Objetivos.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 Revisão Bibliográfica	18
3.1 Geração, coleta e disposição de resíduo sólido: panorama brasileiro	18
3.2 Aterro Sanitário.....	21
3.3 Decomposição do resíduo no aterro: formação, características e problemática do lixiviado	22
3.4 Nitrogênio Amoniacal.....	29
3.5 Remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado de aterro sanitário.....	35
3.5.1 <i>Stripping</i> ou Dessorção.....	36
3.5.2 Estruvita.....	38
3.6 Reciclagem de nitrogênio.....	43
4 Metodologia	45
4.1 Aterro Delta: características gerais e geração de lixiviado	45
4.2 Coleta e preservação das amostras.....	47
4.3 Descrição dos ensaios.....	49
4.3.1 Primeira parte: ensaios sem adição de reagentes.....	57
4.3.2 Segunda parte: ajuste de pH antes da adição dos reagentes	58
4.3.3 Terceira parte: ajuste de pH após a adição dos reagentes	61
4.3.4 Avaliação do Lodo	63
5. Resultados e Discussão.....	65
5.1 Primeira parte: ensaios sem adição de reagentes.....	66
5.2 Segunda parte: ajuste de pH antes da adição dos reagentes	70
5.3 Terceira parte: ajuste de pH após a adição dos reagentes	81
5.4 Análise do precipitado.....	86
6 Conclusões.....	88
7 Recomendações.....	89
Referências	90

1 Introdução

A Lei n.º 11.445 de 5 de janeiro de 2007 (BRASIL, 2007) estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico e para a política federal de saneamento básico e define-o como: “o conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais de abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos, além de drenagem e manejo das águas pluviais urbanas”. Dentre os serviços considerados, a coleta e disposição de resíduo sólido é uma grande preocupação e merece atenção quando se considera o potencial de impacto ambiental dessa atividade.

Segundo dados de 2008 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil produz cerca de 260 mil toneladas de resíduo sólido urbano (RSU) diariamente. Deste total, aproximadamente 65% possuem como destinação final a disposição em aterros sanitários.

Apesar de ser considerada a opção mais adequada de destinação final de RSU dentro da realidade brasileira (POVINELLI; ALÉM SOBRINHO, 2009), do ponto de vista ambiental, existem alguns problemas que devem ser equacionados dentro do aterro sanitário, para que se evitem danos ambientais mais sérios. Dentre as principais questões que devem ser verificadas estão: a emissão de gases de efeito estufa (GEE) – principalmente o metano – e a geração de lixiviado, derivado da lixiviação da água da chuva e da própria decomposição do resíduo. Este lixiviado possui características peculiares, que lhe conferem alto potencial poluidor e dificultam o seu tratamento. Dentre as principais características dos lixiviados pode-se citar a elevada concentração de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), alta demanda química de oxigênio, baixo potencial de degradação biológica bem como a presença de metais e outras substâncias que conferem elevada toxicidade ao efluente. Estudo realizado por Clément; Merlin (1995), entre tantos, indica que o nitrogênio amoniacal (N_{amn}) em sua forma não-ionizada (NH_3) é o composto que contribui majoritariamente para a

toxicidade do lixiviado para *Lemna minor* (organismo comumente utilizado em testes de toxicidade). Li e Zhao (1999) indicam que a concentração de N_{amn} em lixiviado deve ser reduzida a valores inferiores a 100 mg/L antes da alimentação/introdução em reatores biológicos de lodos ativados.

A precipitação química na forma de fosfato de amônio e magnésio, também conhecido como “estruvita”, é uma das várias opções de remoção do N_{amn} dessa matriz. A estruvita é um mineral inorgânico que se apresenta na forma de um cristal branco, tem fórmula química $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ e devido à sua composição química, pode ser considerado um fertilizante valioso. Porém, sua aplicação deve estar atrelada à verificação da presença de metais e outros compostos que possam conferir toxicidade ao precipitado, inviabilizando seu uso como fertilizante agrícola.

Um dos grandes problemas em relação ao gerenciamento de resíduo sólido na cidade de Campinas-SP, que é disposto no aterro Delta A, localizado na bacia hidrográfica do rio Piçarrão, é referente ao tratamento e disposição do grande volume de lixiviado contendo alta concentração de nitrogênio amoniacal. No presente projeto de mestrado será estudada uma alternativa para a redução da concentração desse tipo de nitrogênio, aplicando-se um processo físico-químico, visando à utilização do subproduto formado e avaliando a concentração residual de fósforo no efluente tratado.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Investigar a remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário por precipitação química, por meio da adição de uma fonte de fósforo e uma fonte de magnésio.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- avaliar e definir o melhor pH para a reação de formação da estruvita bem como investigar a influência do ajuste de pH anterior ou posterior à adição de reagentes;
- avaliar e definir a proporção molar mais adequada dos reagentes Cloreto de Magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e Fosfato Ácido de Sódio ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) para remoção de amônia;
- buscar a minimização da concentração de fósforo no efluente, originário do lixiviado e da adição do Fosfato Ácido de Sódio ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$); e,
- avaliar as características do precipitado formado em termos da presença de metais e carbono orgânico total.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Geração, coleta e disposição de resíduo sólido: panorama brasileiro

Segundo a Lei 12.305 (BRASIL, 2010, p. 3) que institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, entende-se por resíduos sólidos:

“todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível”.

Em se tratando de resíduo sólido urbano, segundo dados de 2010 da ABRELPE (2011), a geração per capita no Brasil ficou em torno de $1,213 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ no ano de 2010 e cerca de $1,152 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ no ano de 2009. Na região sudeste este índice chega a $1,234 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, superior ao nacional (2010). Para a cidade de Campinas, com uma população urbana de 1.061.540 habitantes (IBGE, 2011), são coletados $1.045,3 \text{ t.dia}^{-1}$ de resíduos (ABRELPE, 2011) e a geração per capita é de cerca de $0,984 \text{ kg.dia}^{-1}$.

No Brasil, a destinação mais comum do resíduo sólido urbano é a disposição no solo nas formas de lixão, aterro controlado ou aterro sanitário. O lixão consiste na disposição a céu aberto, sem nenhum tipo de controle de impactos sobre a água, o solo e a atmosfera. É considerado uma forma inadequada de destinação, com alto poder de contaminação. Já no aterro controlado, o resíduo é recoberto com terra

esporadicamente, evitando apenas a presença de vetores e uma pequena parcela da emissão de gases. É também uma forma inadequada de disposição final. Destes três, apenas o aterro sanitário, definido e detalhado no item 3.2, é uma forma adequada de disposição de resíduo sólido urbano, além de promover a completa degradação da matéria orgânica do mesmo (TEIXEIRA, 2009).

Segundo dados de 2008 da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE, 2011), o Brasil gera diariamente cerca de 260 mil toneladas de resíduo sólido urbano, sendo que a região sudeste responde por 53,1% de participação no resíduo coletado (ABRELPE, 2011). Na Figura 1 são mostradas as principais formas de destinação final de resíduo sólido no Brasil. Do total, cerca de 65% tem destinação considerada adequada (aterros sanitários, unidades de compostagem, reciclagem ou incineração) e 35% tem destinação inadequada, sendo disposto em vazadouros a céu aberto (lixões), vazadouros em áreas alagadas ou alagáveis, aterros controlados ou outras.

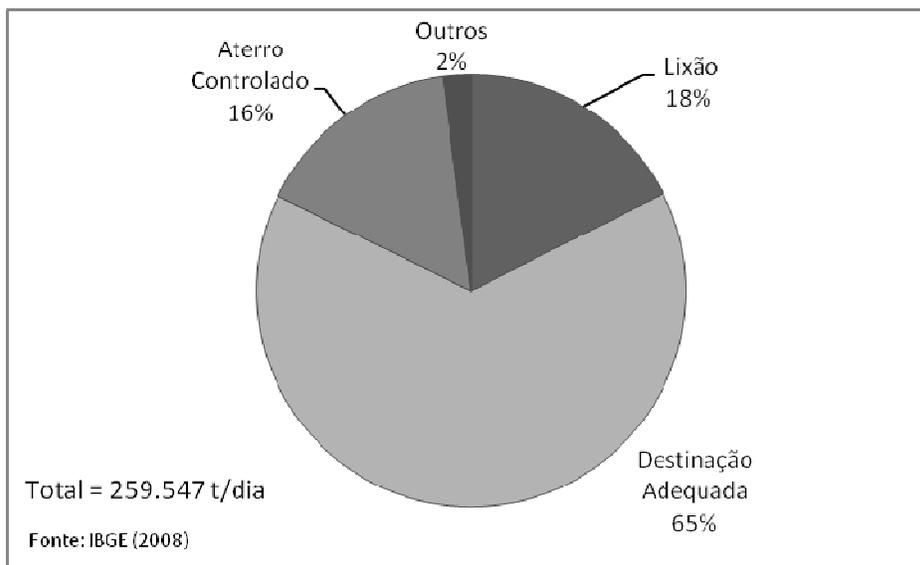


Figura 1 Destinação final do resíduo sólido urbano no Brasil, segundo as várias formas de disposição, em porcentagem da massa total

No entanto, quando se considera a fração de cidades brasileiras com população menor que 50.000 habitantes e cidades com população entre 50.000 e 100.000 habitantes e densidade populacional menor que 85 hab.km⁻², que correspondem a 92,48% dos municípios brasileiros, a fração do resíduo destinada corretamente é bem menor e os números se invertem. Apenas 34% do resíduo gerado nestas cidades têm destinação final adequada, contra 66% em locais inadequados (IBGE, 2011). Estes dados são alarmantes em se tratando de dano ambiental e mostram a preocupante realidade brasileira de destinação de resíduos.

Renou *et al.* (2008) afirmam que a tendência mundial para a disposição de resíduo sólido urbano (RSU) e grande parte do resíduo industrial é o aterramento sanitário, devido às suas vantagens econômicas.

Segundo Povinelli e Além Sobrinho (2009), o aterro sanitário é considerado a melhor opção de disposição final de RSU dentro da atual realidade brasileira, do ponto de vista técnico e econômico. O gás oriundo da decomposição anaeróbia do resíduo e o lixiviado decorrente da lixiviação das águas da chuva e das próprias reações bioquímicas da digestão são as duas principais fontes potenciais de impactos ambientais. Sendo assim, as características de construção do aterro com mantas de impermeabilização no fundo e nas laterais e coletores de gás para queima permitem a minimização destes impactos em potencial, evitando principalmente a infiltração do lixiviado no solo e a consequente contaminação dos aquíferos. Este efluente, porém, uma vez coletado, não deve ser lançado diretamente nos corpos hídricos, devido à sua alta capacidade de impactar o meio. Ele deve receber tratamento adequado e este tem sido um dos principais desafios para os profissionais da área, devido às características do lixiviado.

O aterro sanitário também contribui para que o resíduo se decomponha de maneira mais controlada, tornando-se um material consideravelmente inerte e estabilizado (RENOU *et al.*, 2008).

3.2 Aterro Sanitário

Aterro sanitário pode ser definido pela ABNT NBR 8419 como (ABNT, 1992, p.1):

“a disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário”

Por sua vez, Boscov (2008) conceitua “aterro de resíduos” como um complexo próprio para o recebimento dos resíduos sólidos, geralmente compreendido por: divisão em células, compactação dos resíduos, cobertura diária, sistema de impermeabilização, sistemas de drenagem e tratamento para líquidos e gases, monitoramento ambiental, entre outros.

A superfície do terreno, onde haverá contato direto com os resíduos, deve ser revestida de um material impermeável para controle da lixiviação do mesmo, permitindo a drenagem, coleta e posterior tratamento do lixiviado. Além disso, as características construtivas devem orientar o lixiviado para o sistema de coleta, utilizando-se solo compactado ou material artificial de baixa permeabilidade para a construção (BOSCOV, 2008).

As vantagens do aterro sanitário são amplamente conhecidas. Possui baixo custo de implantação e operação, é considerado uma forma adequada de disposição do RSU capaz de receber grande quantidade de resíduo diariamente, evita a proliferação de vetores e a presença de catadores, além de propiciar um ambiente favorável à decomposição do resíduo.

Como principais desvantagens, destacam-se a formação de gases de efeito estufa, a geração contínua de lixiviado mesmo após o encerramento do recebimento de resíduo e a necessidade de grande quantidade de material para cobertura diária.

Com relação às desvantagens do aterro sanitário, uns dos maiores problemas associados ao gerenciamento do resíduo sólido do ponto de vista ambiental e de saúde pública é a geração e o tratamento do líquido escuro, turvo e malcheiroso (lixiviado), proveniente do armazenamento e tratamento do resíduo (IPT/CEMPRE, 2000).

3.3 Decomposição do resíduo no aterro: formação, características e problemática do lixiviado

O aterramento é um modo de confinamento do resíduo, de modo a minimizar não somente os impactos, mas também o contato com fontes externas de água, buscando a minimização da geração do lixiviado. A água presente no lixiviado pode ser proveniente da própria umidade inicial do resíduo, da água gerada na decomposição biológica bem como da água da chuva que infiltra a camada de cobertura, sendo a terceira a mais relevante em termos de contribuição de volume (IPT/CEMPRE, 2000).

Segundo Lange e Amaral (2009, p.27) o lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como:

“o líquido proveniente da umidade natural e da água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos de degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos”.

Já a NBR 8419 (ABNT, 1992, p. 2) define o lixiviado como:

“líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduo sólido, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO)”.

Fleck (2003, p. 40) conceitua lixiviado como:

“líquido proveniente dos fenômenos físicos, químicos e biológicos sofridos por um dado volume de resíduos sólidos em um sistema fechado, sem trocas de matéria com o exterior.”

Para este trabalho, considera-se lixiviado segundo a definição de Lange e Amaral (2009).

Uma vez aterrada, inicia-se a ação dos microorganismos na massa de resíduos e a degradação bioquímica da matéria orgânica, que será responsável pela geração de gás e lixiviado (IPT/CEMPRE, 2000).

A seguir são descritas as fases de estabilização do aterro sanitário segundo o modelo proposto por Farquhar e Rovers (1973) *apud* Lima (1988), que apresentam quatro fases para o modelo teórico:

Fase I – Aeróbia

O oxigênio aprisionado juntamente com a massa aterrada é rapidamente consumido, produzindo dióxido de carbono (CO₂).

Fase II – Anaeróbia não-metanogênica

Com o consumo do oxigênio, a atividade microbiana dominante passa a ser a anaeróbia, ocorrendo picos de concentração de CO₂ e hidrogênio (H₂).

Fase III – Anaeróbia metanogênica instável (*unsteady* ou transiente, segundo Souto, 2009, p. 39).

Nesta fase ocorre uma variação crescente na concentração de metano (CH₄) até a relativa estabilização, além do desaparecimento do H₂.

Fase IV – Anaeróbia metanogênica estável (*steady* ou permanente, segundo Souto, 2009, p. 39).

Nesta etapa, as taxas de produção dos gases bem como suas concentrações permanecem relativamente constantes, sendo que apenas CH₄ e CO₂ são produzidos.

Farquhar e Rovers (1973) *apud* Souto (2009) optaram pela escolha do termo *unsteady* devido ao aumento da concentração de metano ao longo do tempo, e não como um sinônimo de irregularidade ou instabilidade. Da mesma forma, os autores esclarecem que pode haver variações ambientais com consequências na produção de gás na fase estável (*steady*).

Rees (1980) *apud* Lima (1988) propõe uma modificação do modelo proposto por Farquhar e Rovers (1973), incluindo uma quinta fase, denominada de maturação final, em que a principal fonte de carbono orgânico (a celulose) se esgota, havendo coincidentemente a depleção nas concentrações de CH₄ e CO₂ bem como o surgimento do nitrogênio (N₂) e do oxigênio (O₂). Na Figura 2 é apresentado o modelo proposto por Rees (1980) *apud* Souto (2009), onde a variação da matéria orgânica da massa de resíduos é representada pela linha da celulose. As fases de I a IV são compatíveis com o modelo proposto por Farquhar e Rovers (1973) *apud* Lima (1988), onde o oxigênio é rapidamente consumido na fase I, ocorrem picos de concentração de CO₂ e H₂ na fase II, variação crescente de CH₄ na fase III e estabilização das concentrações de CH₄ e CO₂ na fase IV.

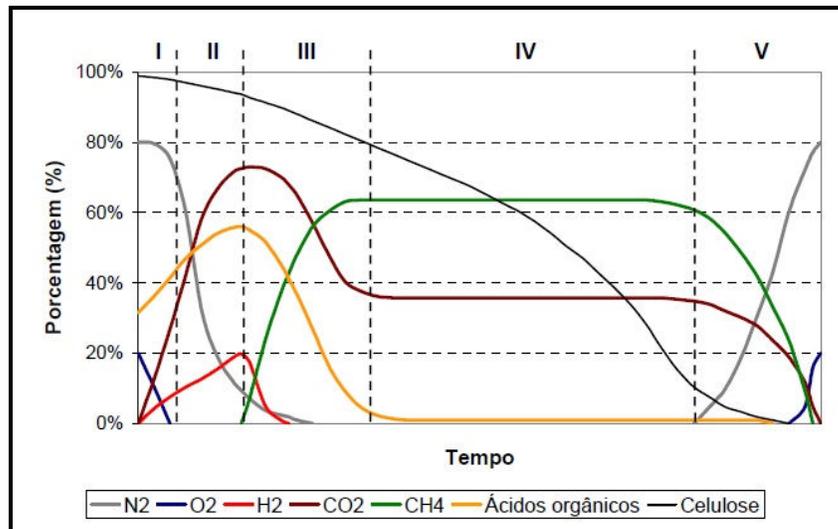


Figura 2 Modelo de fases do aterro proposto por Rees (1980) *apud* Souto (2009)

Lo (1996) apresenta as fases de decomposição do aterro de forma simplificada, dividindo-as em 3 fases: aeróbia, acetogênica e metanogênica. Na fase aeróbia, o oxigênio é rapidamente consumido e sua duração é de cerca de um mês. Na fase acetogênica, organismos anaeróbios e facultativos hidrolisam e fermentam a celulose, produzindo compostos simples e solúveis como ácidos graxos voláteis e nitrogênio amoniacal. Na fase metanogênica, organismos de crescimento lento vão se estabelecendo e consumindo os compostos orgânicos simples gerados na fase acetogênica, liberando principalmente CO_2 e CH_4 na forma de gás. O lixiviado formado nesta fase ainda apresenta altas concentrações de nitrogênio amoniacal, produzido na fase anterior (Robinson, 1989 *apud* Lo, 1996).

Apesar do conhecimento acerca das fases de decomposição do resíduo em um aterro, na prática, a identificação das fases de decomposição é complicada devido ao constante recebimento de novo resíduo. Desta forma, é comum a coexistência de todos os estágios num mesmo aterro (IPT/CEMPRE, 2000). Na Tabela 1 são apresentados dados secundários compilados por Souto e Povinelli (2007), evidenciando a variação das características do lixiviado gerado em 25 aterros de 9 estados brasileiros.

Tabela 1 Variação da Composição do lixiviado gerado em aterros brasileiros (25 aterros em 9 estados brasileiros)

Variável	Faixa máxima	Faixa mais provável	FVMP (%)
pH	5,7 - 8,6	7,2 - 8,6	78
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	2.950 – 25.000	2950 - 17660	77
DBO (mg/L O_2)	<20 - 30.000	<20 - 8.600	75
DQO (mg/L O_2)	190 - 80.000	190 - 22.300	83
NTK (mg/L de N)	80 - 3.100	Não há	-
N - amoniacal (mg/L de N)	0,4 - 3.000	0,4 - 1800	72
P - total (mg/L)	0,1 - 40	0,1 - 15	63
Sólidos totais (mg/L)	3.200 - 21.900	3.200 - 14.400	79
Sólidos totais fixos (mg/L)	630 - 20.000	630 - 5.000	60
Sólidos totais voláteis (mg/L)	2.100 - 14.500	2.100 - 8.300	74
Ferro (mg/L)	0,01 - 260	0,01 - 65	67
Manganês (mg/L)	0,04 - 2,6	0,04 - 2,0	79
Cromo (mg/L)	0,003 - 0,8	0,003 - 0,5	89
Chumbo (mg/L)	0,01 - 2,8	0,01 - 0,5	64

FVMP: Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.

Fonte: Adaptada de Souto e Povinelli (2007).

Os lixiviados apresentam características muito variadas quanto à sua composição. Podem conter grandes quantidades de matéria orgânica, destacando-se as substâncias húmicas. Além disso, podem conter altas concentrações de nitrogênio amoniacal, metais potencialmente tóxicos e sais clorados orgânicos e inorgânicos. Estas características, bem como o volume de lixiviado produzido, são dependentes principalmente da idade do aterro, do clima (que afeta a quantidade de precipitação), das técnicas de aterramento, da composição do resíduo presente no aterro (RENOU *et al.*, 2008), bem como do tipo de solo do local onde foi construídos o aterro. Quanto à cor, variam de amarelo claro até negro e possuem condutividade superior a 1000 $\mu\text{S/cm}$ (GIORDANO, 2003).

A composição do lixiviado é dependente do estágio de decomposição e do tipo de material aterrado. É necessária uma atenção aos tipos de resíduos aterrados, uma vez que o recebimento (legal ou ilegal) de resíduo perigoso pode resultar na

classificação do lixiviado como resíduo perigoso e demandar manejo especial (O'LEARY, CANTER, ROBINSON, 1986).

Devido à grande variedade de tipos de resíduo recebido no aterro, bem como pela presença de resíduo industrial, o lixiviado contém substâncias que lhe conferem alta toxicidade, consequência dos efeitos sinérgicos ou antagônicos e diferentes propriedades físico-químicas dos contaminantes presentes no lixiviado (MARTTINEN *et al.*, 2002) . Na Tabela 2 é apresentada a composição de diferentes lixiviados em vários países, de acordo com as idades dos aterros. Aterros com idade inferior a 5 anos são considerados novos, meia-idade entre 5 e 10 anos e velhos com mais de 10 anos de operação (Renou *et al.*, 2008).

Dentre os inúmeros compostos potencialmente tóxicos presentes no lixiviado de aterro sanitário, um dos que merece atenção é o nitrogênio na sua forma amoniacal, ou seja, o gás amônia (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+). Tais espécies podem variar na proporção, dependendo do potencial hidrogeniônico do meio. No entanto, os principais processos de tratamento de efluente pode não funcionar adequadamente na presença dessas espécies em teores moderados. Chernicharo (2007) afirma que concentrações superiores a 150 mg.L^{-1} de amônia livre são tóxicas para microorganismos metanogênicos, enquanto o limite máximo de segurança para o íon amônio em se tratando de reatores anaeróbios é da ordem de 3000 mg.L^{-1} . Estudo realizado por Clément e Merlin (1995) mostrou que a amônia é tóxica na sua forma não-ionizada e que amônia e alcalinidade contribuem significativamente para a toxicidade aguda para *Lemna minor* da maioria dos lixiviados provenientes de aterros sanitários que recebem RSU. Li e Zao (1999) concluíram que é necessária a redução da concentração de amônia para valores inferiores a 100 mg.L^{-1} para diminuir o seu efeito inibitório e permitir o tratamento em reatores biológicos aeróbios. Anthony e Beinhurst (1981) citados por Helou (2000) apresentam um limite inibitório de 480 mg.L^{-1} de amônia para sistemas de lodos ativados. Normalmente, é necessária a realização de uma etapa prévia para remoção do nitrogênio amoniacal antes da aplicação de processos posteriores para remoção dos demais componentes do lixiviado (LI; ZAO, 1999).

Tabela 2 Composição do lixiviado de diferentes aterros sanitários em vários países

Local	Idade	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	DQO/DBO	pH	NTK (mg/L)	NH ₃ (mg/L)
Canadá	Novo	13.800	9.660	0,70	5,80	212	42
Canadá	Novo	1.870	90	0,05	6,58	75	10
China - Hong Kong	Novo	15.700	4.200	0,27	7,70	-	2.260
China - Hong Kong	Novo	17.000	700	0,43	7,0 - 8,3	3.200	3.000
		13.000	5.000	0,38	6,8 - 9,1	11.000	11.000
		50.000	22.000	0,44	7,8 - 9,0	13.000	13.000
China - Mainland	Novo	1.900 - 3.180	3.700 - 8.890	0,36 - 0,51	7,4 - 8,5	-	630 - 1.800
Grécia	Novo	70.900	26.800	0,38	6,20	3.400	3.100
Itália	Novo	19.900	4.000	0,20	8,00	-	3.917
Itália	Novo	10.540	2.300	0,22	8,20	-	5.210
Coréia do Sul	Novo	24.400	10.800	0,44	7,30	1.766	1.682
Turquia	Novo	16.200 - 20.000	10.800 - 11.000	0,55 - 0,67	7,3 - 7,8	-	1.120 - 2.500
		35.000 - 50.000	21.000 - 25.000	0,5 - 0,6	5,6 - 7,0	-	2.020
Turquia	Novo	35.000 - 50.000	21.000 - 25.000	0,5 - 0,6	5,6 - 7,0	2.370	2.020
Turquia	Novo	10.750 - 18.420	6.380 - 9.660	0,52 - 0,59	7,7 - 8,2	-	1.946 - 2.002
Canadá	Meia-idade	3.210 - 9.190	-	-	6,9 - 9,0	-	-
China	Meia-idade	5.800	430	0,07	7,60	-	-
China - Hong Kong	Meia-idade	7.439	1.436	0,19	8,22	-	-
Alemanha	Meia-idade	3.180	1.060	0,33	-	1.135	884
Alemanha	Meia-idade	4.000	800	0,20	-	-	800
Grécia	Meia-idade	5.350	1.050	0,20	7,90	1.100	940
Itália	Meia-idade	5.050	1.270	0,25	8,38	1.670	1.330
Itália	Meia-idade	3.840	1.200	0,31	8,00	-	-
Polônia	Meia-idade	1.180	331	0,28	8,00	-	743
Taiwan	Meia-idade	6.500	500	0,08	8,10	-	5.500
Turquia	Meia-idade	9.500	-	-	8,15	1.450	1.270
Brasil	Velho	3.460	150	0,04	8,20	-	800
Estônia	Velho	2.170	800	0,37	11,50	-	-
Finlândia	Velho	556	62	0,11	-	192	159
Finlândia	Velho	340 - 920	84	0,09 - 0,25	7,1 - 7,6	-	330 - 560
França	Velho	500	7.1	0,01	7,50	540	430
França	Velho	100	3	0,03	7,70	5 - 960	-
França	Velho	1.930	-	-	7,00	-	295
Malásia	Velho	1.533 - 2.580	48 - 105	0,03 - 0,04	7,5 - 9,4	-	-
Coréia do Sul	Velho	1.409	62	0,04	8,57	141	1.522
Turquia	Velho	10.000	-	-	8,60	1.680	1.590

Fonte: Adaptada de Renou *et al.* (2008).

Outra característica do lixiviado que merece atenção é a grande quantidade de sais que podem causar inibição de processos biológicos. As concentrações de íons aumentam com a recirculação do lixiviado no aterro, o que pode prejudicar um eventual tratamento biológico. A recirculação pode ser necessária em regiões de clima seco, para a manutenção da umidade mínima necessária à biodegradação do resíduo sólido (GIORDANO, 2003).

3.4 Nitrogênio Amoniacal

O nitrogênio é o elemento químico mais abundante na atmosfera terrestre (78%). É considerado essencial à vida, estando presente, por exemplo, na constituição das proteínas. A forma gasosa (N_2) é a mais abundante, embora não seja possível sua utilização direta por plantas e animais, que utilizam o nitrogênio sob forma de compostos orgânicos, íons nitrato (NO_3^-) e/ou íons amônio (NH_4^+). A fixação do nitrogênio é realizada por bactérias específicas e corresponde à transformação do N_2 em outros compostos de nitrogênio, passíveis de assimilação por organismos superiores (MARTINS *et al.*, 2003). Na Figura 3 ilustra-se o ciclo do nitrogênio.

São vários os estados de oxidação do nitrogênio, cujo número de oxidação pode variar desde 3- até 5+ (GUIMARÃES; NOUR, 2001). No meio aquático, as formas predominantes do nitrogênio são o orgânico, amoniacal (medidos como nitrogênio total Kjeldhal - NTK), nitrito e nitrato. Destas formas, a mais abundante nos lixiviados de aterro sanitário é o nitrogênio amoniacal (gás amônia – NH_3 e íon amônio – NH_4^+). Segundo Souto (2009), de forma prática, o nitrogênio total Kjeldhal pode ser usado como substituto da concentração de nitrogênio total presente no lixiviado, uma vez que as formas oxidadas (nitrito e nitrato) ocorrem em baixas concentrações, devido ao ambiente anaeróbio do aterro.

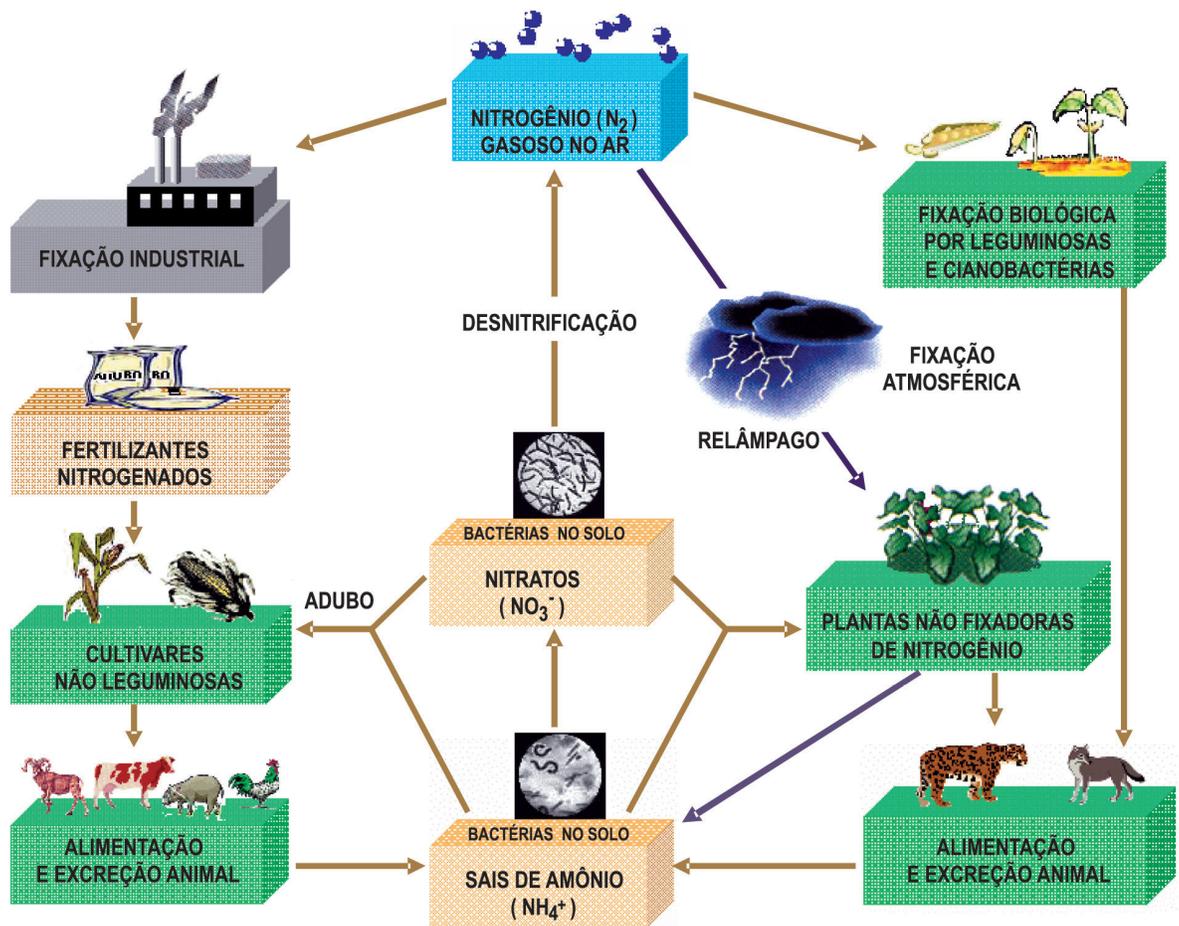


Figura 3 Ciclo do Nitrogênio (MARTINS *et al.*, 2003)

A amônia é um gás incolor e possui um odor característico, pungente. Sua massa molar é de $17,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, é facilmente liquefazível possuindo um ponto de ebulição de $-33,35^\circ\text{C}$ e um ponto de congelamento de $-77,7^\circ\text{C}$. A solubilidade em água a 0°C é de $91,24 \text{ g}/100 \text{ mL}$. Em água quente, esta solubilidade diminui para $7,4 \text{ g}/100 \text{ mL}$. A amônia está presente naturalmente no ambiente, resultado da decomposição anaeróbia de qualquer substância orgânica contendo nitrogênio (plantas e animais mortos e excretas animais). Pode ser produzida também por bactérias fixadoras de nitrogênio, que produzem amônia a partir do nitrogênio gasoso por catálise enzimática (MILLER, 1981).

A amônia existe em solução tanto na forma de íon amônio (NH_4^+) como na forma livre, não ionizada, amônia (NH_3), segundo o equilíbrio dinâmico apresentado na Eq.1:



A distribuição relativa das duas espécies químicas é dependente dos valores de pH:

pH < 8 – praticamente toda a amônia está em forma de NH_4^+ ;

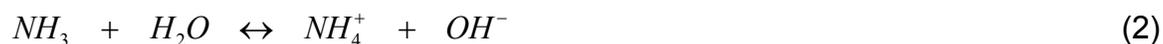
pH = 9,5 – aproximadamente 50 % NH_3 e 50 % NH_4^+ ; e,

pH > 11 – praticamente toda a amônia na forma de NH_3 .

Assim, pode-se concluir que na faixa usual de pH, próxima à neutralidade, a amônia apresenta-se praticamente na forma ionizada. Isto tem importantes consequências ambientais, pois a amônia livre é tóxica para peixes a baixas concentrações. A temperatura do líquido influi também nesta distribuição. Na temperatura de 25 °C, a proporção de amônia livre com relação à amônia total é aproximadamente o dobro da relação à temperatura de 15 °C.

É importante salientar que a proporção entre as duas espécies é dependente do pH do meio, da composição da solução, com destaque para a força iônica e, principalmente, da temperatura, uma vez que a constante de equilíbrio se altera com estas variáveis.

Considerando um sistema fechado, água pura e temperatura fixa, é possível prever a concentração de cada uma das espécies utilizando-se a equação de dissociação da amônia (eq. 2), da constante de equilíbrio (eq. 3) e da concentração total das espécies (eq. 4).



$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (3)$$

$$CT = [NH_4^+] + [NH_3] \quad (4)$$

Substituindo a eq. (3) em (4) é possível obter as duas equações, relativas às duas espécies em relação ao potencial hidrogeniônico (eq. 5 e 6).

$$[NH_3] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_{NH_3}}{[OH^-]}} \quad (5)$$

$$[NH_4^+] = \frac{C_T}{1 + \frac{[OH^-]}{K_{NH_3}}} \quad (6)$$

Estas equações poderão ser apresentadas baseando-se nos valores do potencial hidrogeniônico da solução, ou seja, o pH, considerando-se as eq. 7 a 9 para água pura e condições normais de temperatura e pressão (CNTPT):



$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (8)$$

$$[OH^-] = 10^{(pH-14)} \quad (9)$$

Substituindo-se a eq. 9 nas eq. 5 e 6, é possível obter as referidas equações de concentração das duas espécies em função dos valores de pH, eq. 10 e 11:

$$[NH_3] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_{NH_3}}{10^{(pH-14)}}} \quad (10)$$

$$[NH_4^+] = \frac{C_T}{1 + \frac{10^{(pH-14)}}{K_{NH_3}}} \quad (11)$$

Com estas duas equações é possível prever, num sistema fechado, a concentração de ambas as espécies em diferentes valores de pH da solução, considerando-se uma concentração total das espécies igual a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e a constante de ionização da amônia $K_{NH_3} = 1,8 \times 10^{-5}$ (BACCAN *et al.*, 1979), conforme Figura 4.

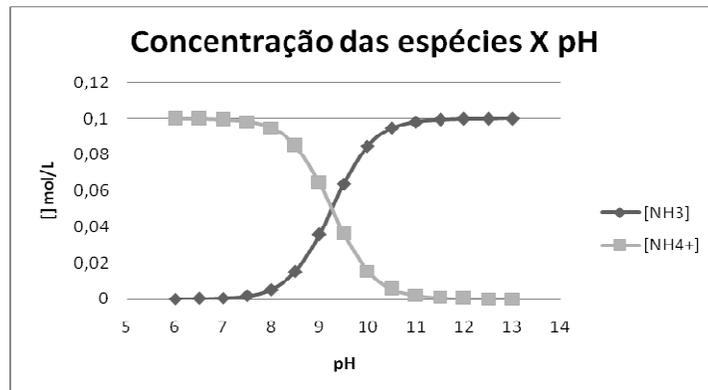


Figura 4 Concentrações das espécies NH_3 e NH_4^+ considerando-se uma concentração total das espécies de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $K_{NH_3} = 1,8 \times 10^{-5}$

A eq. 12, proposta por Emerson *et al.* (1975) retrata a proporção de amônia livre em função do pH e da temperatura:

$$\frac{NH_3 \text{ livre}}{Amônia \text{ total}} (\%) = \frac{100}{1 + 10^{\left[0,09018 + \left(\frac{2729,92}{T+273,20}\right)\right] - pH}} \quad (12)$$

Sendo: T = temperatura do líquido (°C)

A partir da aplicação da eq. 12 foi montada a Tabela 3. Os valores estão ilustrados na Figura 5.

Tabela 3 Proporção das formas de amônia livre e ionizada, com relação à amônia total, em função de valores do pH e da temperatura

pH	Temperatura = 15°C		Temperatura = 20°C		Temperatura = 25°C	
	% da amônia como NH ₃	% da amônia como NH ₄ ⁺	% da amônia como NH ₃	% da amônia como NH ₄ ⁺	% da amônia como NH ₃	% da amônia como NH ₄ ⁺
6,50	0,09	99,91	0,13	99,87	0,18	99,82
7,00	0,27	99,73	0,40	99,60	0,57	99,43
7,50	0,86	99,14	1,24	98,76	1,77	98,23
8,00	2,67	97,33	3,82	96,18	5,38	94,62
8,50	7,97	92,03	11,16	88,84	15,25	84,75
9,00	21,50	78,50	28,43	71,57	36,27	63,73
9,50	46,41	53,59	55,68	44,32	64,28	35,72

O gráfico (Figura 5) ilustra a porcentagem de NH₃ em função do pH, de acordo com a aplicação da eq. 12.

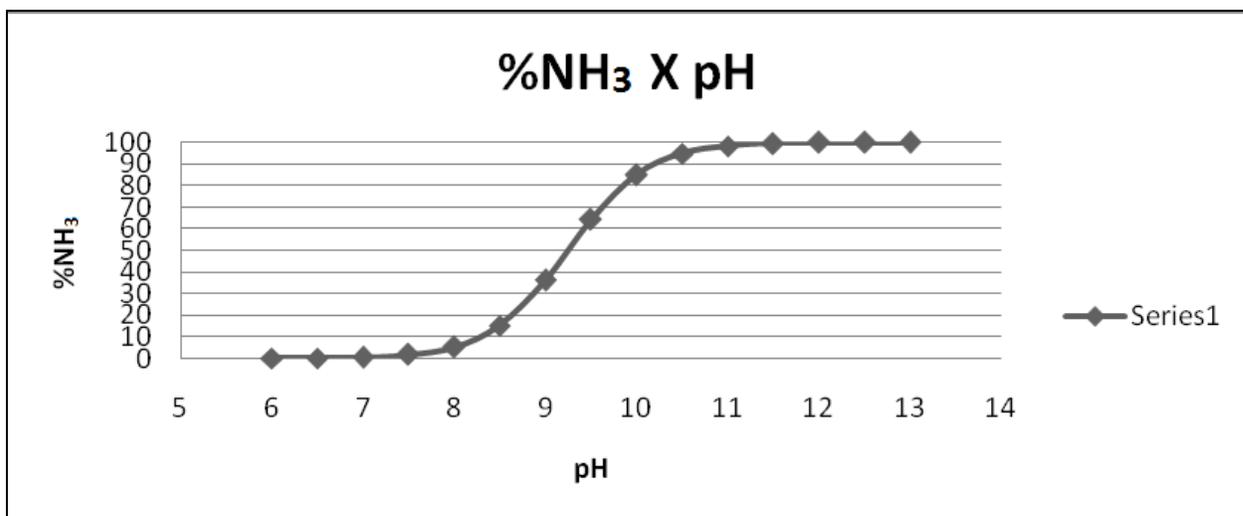


Figura 5 Porcentagem de NH₃ em função do pH

Pela análise da equação 12 e da Tabela 3, percebe-se que a concentração de amônia ionizada é função da temperatura e do pH, e que o equilíbrio da reação no sentido de formação do gás amônia é deslocado para esquerda, com o aumento tanto do pH como da temperatura.

3.5 Remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado normalmente contém altas concentrações de nitrogênio amoniacal (NH₃ e NH₄⁺) e quando descartado em cursos d'água sem prévio tratamento pode provocar depleção do oxigênio dissolvido e ser tóxico à biota do ecossistema aquático (POVINELLI; ALÉM SOBRINHO, 2009). Esta característica, associada às altas concentrações de sais e matéria orgânica, confere ao lixiviado alto poder poluidor e usualmente a remoção de amônia é uma das maiores preocupações. Por conta da alta concentração de nitrogênio amoniacal, o tratamento biológico convencional (nitrificação – desnitrificação) não é o mais indicado, demandando altos tempos de detenção hidráulica e conseqüentemente reatores de grandes volumes (IACONI *et al.*, 2010).

Várias metodologias de tratamento vêm sendo estudadas, dentre elas, metodologias específicas para remoção do nitrogênio amoniacal como o processo de *stripping* (dessorção) e a precipitação química de fosfato de amônio e magnésio ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), a estruvita.

3.5.1 *Stripping* ou Dessorção

O processo de arraste com gás (em inglês, *stripping*) é uma operação física de transferência de massa do tipo líquido-gás, onde componentes de uma fase líquida passam para uma fase gasosa. Consiste em retirar os componentes voláteis e semi-voláteis (com alta pressão de vapor e baixa solubilidade em água) de uma solução ou suspensão borbulhando-se um gás no meio ou mesmo aumentando a área superficial da solução por meio de um *spray* ou cascata (GOMIDE, 1980).

Souto (2009, p.178) define arraste com gás como sendo:

“qualquer processo de transferência de massa em que a passagem de um determinado composto de uma fase líquida para uma fase gasosa seja acelerada forçando-se o contato do líquido com um gás que não contenha o composto que se deseja remover ou que, se contiver, esteja em concentrações suficientemente baixas para que o processo de transferência não seja significativamente prejudicado.”

Nas águas residuárias, o íon amônio encontra-se em equilíbrio com a amônia, conforme apresentado na eq. 13:



Analisando-se a eq. 13 é possível afirmar que, com o aumento da concentração de íons hidroxila (OH^-), o equilíbrio é deslocado para a esquerda e há um aumento da conversão do íon amônio (NH_4^+) em gás amônia (NH_3), permitindo a liberação pelo processo de *stripping* (LEITE *et al.*, 2009). Como a constante de equilíbrio da reação (K_b) é $1,8 \times 10^{-5}$ (CNPT), quando a solução possuir um valor de pH de 9,26 a concentração do íon amônio é igual a do gás amônia.

Souto (2009) apresenta vários resultados de trabalhos em que foi investigada a remoção de nitrogênio amoniacal pelo processo de *stripping*, sendo que na maioria deles, a remoção foi potencializada com o aumento do pH para valores em torno de 11. Resultados satisfatórios também foram encontrados com a elevação da temperatura, associada ou não ao aumento do pH. Os tempos de aeração/agitação variaram de 1,5 a 48h (em geral, 24h). Percebe-se que os tempos de detenção associados ao processo de *stripping* são muito altos, resultando numa maior demanda de volume de armazenamento e conseqüentemente de espaço.

Segundo Li, Zhao, Hao (1999), a maior preocupação em relação ao processo de *stripping* é a liberação indesejada de amônia para a atmosfera, o que pode causar impacto ambiental severo se a amônia não for propriamente absorvida por H_2SO_4 ou HCl . Outra preocupação, quando a cal $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ é utilizada para ajuste de pH, são os depósitos de cálcio na torre de *stripping*. Além disso, o lixiviado proveniente de um aterro “velho” contém alta alcalinidade o que requer grandes quantidades de base e ácido para os ajustes de pH antes e após o *stripping*. Deste modo, torna-se necessária a investigação de outras técnicas de remoção de nitrogênio amoniacal.

Por conta de sua alta eficácia, taxa de reatividade, simplicidade e possível reutilização do produto formado, a precipitação da amônia por formação de estruvita é uma alternativa válida como uma das etapas do sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário para a remoção de altas concentrações de amônia (LI;ZAO;HAO, 1999).

Metcalf & Eddy (1994) apontam como vantagens do *stripping* o fato de ser um processo físico-químico e não apresentar sensibilidade a substâncias tóxicas, permitir o

controle da quantidade de amônia a ser removida e produzir um efluente que atenda aos padrões previstos na legislação. Qasim e Chiang (1994) apud Souto (2009) afirmam que o processo de stripping é confiável, ocupa pouca área, é facilmente adaptável a variações de vazão e qualidade do afluente, sua operação e manutenção são relativamente fáceis e não apresenta riscos aos operadores.

É importante ressaltar que todas as vantagens apontadas por estes autores em relação ao processo de stripping são também inerentes à precipitação química por formação de estruvita, e com vantagens adicionais, como o menor tempo de detenção e a possibilidade de utilização do precipitado como fertilizante.

3.5.2 Estruvita

Estruvita é um composto cristalino formado por magnésio, amônio e fosfato em igual proporção molar, com massa molar de $245,3 \text{ g.mol}^{-1}$ e cujo valor de pK_{PS} mais citado na literatura é 12,60 (MICHALOWSKY; PIETRZYK, 2006). É altamente solúvel em meio ácido e altamente insolúvel em meio básico, sendo que o pH de mínima solubilidade da estruvita é em torno de 9,0 para as condições típicas do tratamento de esgotos (MUNCH; BARR, 2001). No corpo humano, a estruvita está relacionada a doenças renais, formando cálculos devido a problemas metabólicos. Em sistemas de esgoto, pode formar depósitos cristalinos em canos, aeradores e bombas (MICHALOWSKY; PIETRZYK, 2006). A cristalização controlada da estruvita pode ser aplicada em plantas de tratamento de esgoto para remoção de fosfatos (MUNCH;BARR, 2001). Na Figura 6 são mostrados cristais de estruvita formados na estação de tratamento de esgoto da cidade de São Francisco, no estado da Califórnia nos Estados Unidos da América.



Figura 6 Estruvita cristalizada na estação de tratamento de esgotos de São Francisco – CA.

Além disso, estruvita é considerado um poderoso fertilizante por ser uma fonte lenta de liberação de magnésio, nitrogênio e fósforo (IACONI *et al.*, 2010). Na Figura 7 é mostrado o aspecto de um cristal de estruvita.

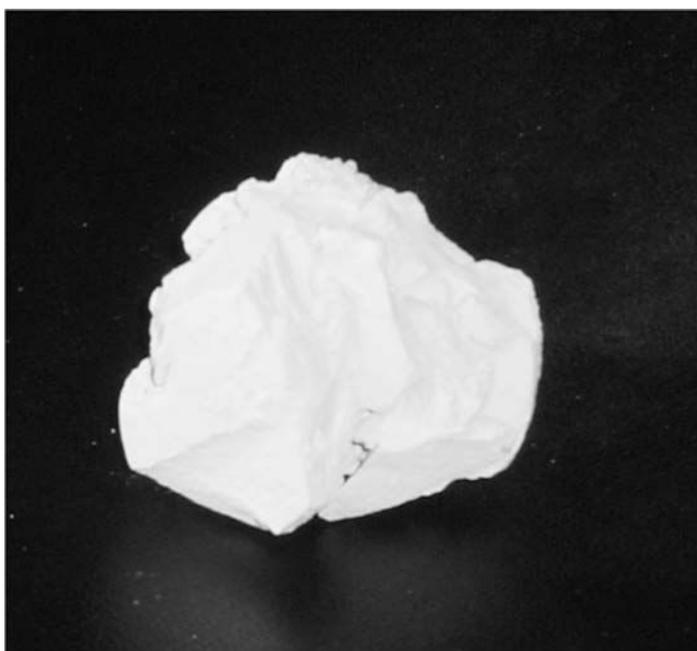


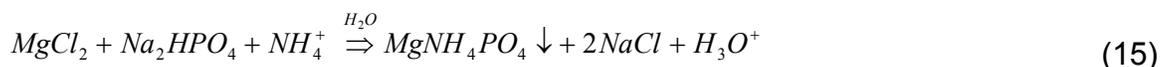
Figura 7 Cristal de estruvita. Fonte: Iaconi *et al.* (2010)

Segundo Zhang, Din e Ren (2009), a reação básica para formação da Estruvita está descrita na eq. 14:



Cujo produto de solubilidade (K_{PS}) a 25 °C é $2,51 \times 10^{-13}$, ou seja, bastante insolúvel.

Li, Zhao e Hao (1999) apresentam a reação básica de formação da estruvita a partir da adição de cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e do fosfato ácido de sódio dodecahidratado ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) – eq. 15 (adaptada):



Bouropoulos e Kautsoukos (2000) afirmam que a precipitação da estruvita é função principalmente do pH, grau de supersaturação e temperatura, e a agregação pode ser favorecida em concentrações mais altas de magnésio. Já Doyle e Parsons (2002) afirmam que a solubilidade da estruvita é determinada principalmente pelas concentrações de magnésio, amônio e fosfato e do pH dessas soluções.

Na remoção de amônia por formação da estruvita são três as fontes mais comuns de magnésio: $MgSO_4$, $MgCl_2$ e MgO , sendo os dois primeiros mais utilizados por conta do baixo custo, rápida dissociação e curto tempo de reação. A desvantagem da utilização destes compostos, porém, deve-se à liberação de grandes quantidades de íons, que podem inviabilizar uma eventual etapa biológica. Como fontes de fósforo destacam-se o H_3PO_4 , Na_2HPO_4 ou $Ca(H_2PO_4)_2$ (IACONI *et al.*, 2010).

Na sequência são citados os resultados obtidos por diferentes autores que estudaram a precipitação da amônia na forma de estruvita.

Li, Zhao, Hao (1999), estudaram a remoção de amônia do lixiviado de aterro por precipitação química utilizando três combinações de produtos químicos em diferentes proporções estequiométricas de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; MgO e H_3PO_4 ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Pelos resultados os autores observaram que a concentração de amônia contida no lixiviado era rapidamente reduzida de 5618 para $112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em 15 minutos com a aplicação de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ numa proporção molar de $1 \text{ Mg}^{2+} : 1 \text{ NH}_4^+ : 1 \text{ PO}_4^{3-}$, na faixa de pH de menor solubilidade da estruvita, entre 8,5 e 9,0. A desvantagem da utilização destes reagentes é o aumento da salinidade do meio, o que pode culminar na inibição da atividade microbiana no caso de uma etapa biológica posterior. As outras combinações de produtos químicos poderiam minimizar a salinidade após a precipitação, porém foram menos efetivas na remoção da amônia e dos íons amônio.

O estudo de precipitação da estruvita em escala laboratorial com adição de ácido fosfórico e óxido de magnésio foi descrito por Iaconi *et al.* (2010), com ênfase no estudo da proporção molar $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$. Quando aplicada a proporção molar 1:1:1, a remoção de amônia atingiu 67 % (concentração residual de $830 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, considerada insatisfatória), devido à baixa solubilidade do MgO . Porém, dobrando-se a concentração de MgO (com a utilização de uma proporção molar de 2:1:1) a eficiência de remoção de amônia atingiu 95 %, chegando a uma concentração residual aceitável para uma segunda etapa biológica (cerca de $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Além disso, o precipitado foi caracterizado quanto à presença de contaminantes, sendo que a concentração de metais potencialmente tóxicos era muito abaixo daquela típica de um solo natural, excluindo a preocupação quanto à concentração de metais potencialmente tóxicos em caso de utilização da estruvita como fertilizante.

Zhang, Ding e Ren (2009) investigaram o pH ótimo, a proporção molar ótima e diferentes combinações de produtos químicos para a precipitação de estruvita em lixiviado de aterro sanitário. O pH ótimo de remoção de amônia encontrado foi 9,5. A proporção molar de $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ foi controlada em 1,15:1:1 para efetiva remoção da amônia. Maiores concentrações de íons foram geradas quando foi utilizado $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Comparado com $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a adição de MgO e H_3PO_4 pode minimizar significativamente a concentração de sais, porém a remoção de amônia foi 9 % menor.

Devido à preocupação com o alto consumo de produtos químicos para a precipitação da estruvita, He *et al.* (2007) estudaram a reciclagem da estruvita, utilizando-a como fonte única de fosfato e magnésio. Até 96 % da amônia contida na estruvita pôde ser liberada sob as seguintes condições: proporção molar de $\text{NH}_4^+:\text{OH}^-$ de 1:1, temperatura de 90 °C e tempo de aquecimento de 2 horas. A remoção de amônia decaiu gradualmente seguindo o aumento dos ciclos de reuso da estruvita e no sexto ciclo foi atingida uma redução de 62 % de amônia para lixiviado de aterro. Estima-se que o reuso da estruvita por três ciclos pode economizar até 44 % nos custos com produtos químicos.

Já a sequência de adição dos reagentes foi estudada por Kim *et al.* (2007), concluindo que as melhores condições para a formação da estruvita são a adição das fontes de magnésio e fósforo em excesso, seguida pelo ajuste de pH em torno de 9.

Pesquisadores brasileiros da Universidade Federal de Minas Gerais, descritos por Amorim *et al.* (2009), estudaram a remoção de amônia por precipitação química e concluíram pela necessidade da adição de reagentes em excesso de 1,7 vezes em proporção molar para a obtenção de 99 % de remoção da amônia. O levantamento econômico revelou um alto custo (cerca de R\$ 1.275,00/m³), que pode ser mitigado pela comercialização da estruvita como fertilizante. Já os estudos da Universidade de Brasília (Amorim *et al.*, 2009) concluíram que a melhor remoção de amônia foi atingida utilizando-se $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como reagentes, porém no trabalho é aconselhada a utilização de MgO e H_3PO_4 para que não haja formação de uma grande quantidade de sais como subprodutos de reação e seja possível uma etapa biológica posterior de tratamento. Também foi estudada a ordem de adição dos reagentes, sendo que o pior resultado foi obtido com a ordem $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{H}^+ \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ (apenas 3,3 % de remoção). Com a correção de pH realizada antes da adição de reagentes a remoção

ficou entre 89 e 95 % e o melhor resultado foi atingido com a adição de reagentes seguida da correção de pH, atingindo 98 % de remoção de amônia (AMORIM *et al.*, 2009).

3.6 Reciclagem de nitrogênio

Segundo Galloway *et al.* (2011), o nitrogênio está presente em compostos que são popularmente divididos em 2 grupos: nitrogênio não-reativo (N_2), assimilado apenas por alguns tipos de bactérias fixadoras de nitrogênio e nitrogênio reativo (N_r), que inclui as formas inorgânicas reduzidas (amônia - NH_3 e amônio - NH_4^+), as formas inorgânicas oxidadas (óxidos de nitrogênio - NO_x , ácido nítrico - HNO_3 , ácido nitroso - N_2O e nitrato - NO_3^-) e os compostos orgânicos (uréia, aminas, proteínas e ácidos nucleicos).

A produção de N_r por vias antrópicas tem aumentado significativamente nas últimas décadas, principalmente a partir de 1960, motivada por 3 fatores principais:

- o cultivo de legumes, arroz e outras culturas permanentes que promovem a fixação biológica do nitrogênio. A produção de N_r neste setor passou de 15 Tg-N/ano em 1860 para 33 Tg-N/ano em 2000;
- a combustão de combustíveis fósseis, que transformam N_2 em NO_x . Em 1860, a produção de N_r devido a este fator passou de menos de 1 Tg-N/ano em 1960 para mais de 25 Tg-N/ano em 2000; e,
- o processo Harber-Bosch, que converte N_2 em amônia, para sustentar a produção de alimentos e outros processos industriais. Este processo foi responsável pela produção de cerca de 100 Tg-N no ano de 2000, sendo que cerca de 85% da amônia produzida foi utilizada na produção de fertilizantes.

Estas mudanças são positivas, pois o aumento na produção de alimentos foi necessário para sustentar a população humana, e ao mesmo tempo negativas pois o N_r

é amplamente dispersado tanto pelo meio hidrológico como pela atmosfera. Além disso, a taxa de produção humana de N_r é maior do que a taxa de remoção natural por desnitrificação, causando um acúmulo desta espécie no ambiente e contribuindo para muitos dos problemas ambientais da atualidade. Kiperstock, Nascimento e Kiperstock (2010) afirmam que, apesar do abrupto crescimento na produção de N_r , seu aproveitamento ainda é muito pouco eficiente, sendo que apenas 5 a 15% do N_r produzido chega aos seres humanos na forma de alimentos, evidenciando que grande parte do N_r produzido acaba acumulado no ambiente. O mesmo autor afirma que o aproveitamento e a reciclagem de nutrientes excretados pelas populações são mais do que uma questão de interesse acadêmico.

Maurer, Schwegler e Larsen (2003) analisaram diferentes técnicas de remoção e recuperação do nitrogênio e afirma que em muitos casos a recuperação é energeticamente mais eficiente do que a remoção e nova produção a partir de recursos naturais. Isto é especialmente verdade para a reciclagem de fósforo e nitrogênio usando a urina diretamente como fertilizante ou pela produção de estruvita como produto final. Uma investigação realizada por Richard e Johnston (2001) *apud* Maurer, Schwegler e Larsen (2003) aponta a recuperação de nitrogênio por formação de estruvita como uma candidata primária para um manejo mais sustentável de águas residuárias. Além disso, Maurer, Schwegler e Larsen (2003) apresentam números referentes à demanda energética para alguns processos envolvendo o nitrogênio, trazendo uma demanda de $102 \text{ MJ.kg}^{-1}\text{N}$ para a produção de estruvita (para cada kg de estruvita, vem também 2,2 kg de fósforo) contra $90 \text{ MJ.kg}^{-1}\text{N}$ para a reciclagem atmosférica de nitrogênio e adicionais 64 MJ.kg^{-1} para a produção de quantidades equivalentes de fósforo na forma de fertilizantes (2,2 kg), resultando num total de $154 \text{ MJ.kg}^{-1}\text{N}$.

Todos estes motivos podem justificar a escolha da técnica da precipitação química para remoção do nitrogênio do lixiviado de aterro sanitário, visando à reciclagem deste nutriente pela utilização do subproduto formado como fertilizante.

4 METODOLOGIA

4.1 Aterro Delta: características gerais e geração de lixiviado

O lixiviado utilizado para a realização dos trabalhos experimentais foi proveniente do aterro sanitário Delta A (Figuras 8 e 9), localizado na cidade de Campinas – Estado de São Paulo. Este aterro ocupa uma área de 400.000 m² e respondeu até a finalização deste trabalho pelo recebimento de 100 % do resíduo domiciliar gerado na cidade, que corresponde a cerca de 1.000 toneladas de resíduo por dia. O aterro entrou em operação em 1992 e encontrava-se no ano de 2011 em sua fase de desativação. Algumas medidas foram tomadas visando à prolongação de sua vida útil por mais 2 ou 3 anos, dependendo apenas da liberação das licenças ambientais por parte do órgão ambiental (CETESB).

A produção de lixiviado do aterro é de aproximadamente 10,4 m³.h⁻¹ os quais são transportados por caminhões limpa-fossa até uma estação elevatória, cujo destino final é a ETE Piçarrão. O aterro iniciou sua operação na cota 585 m e no final do ano de 2011 operava na cota 630 m. Na Tabela 4 são apresentados os volumes mensais de lixiviado gerado pelo aterro Delta.

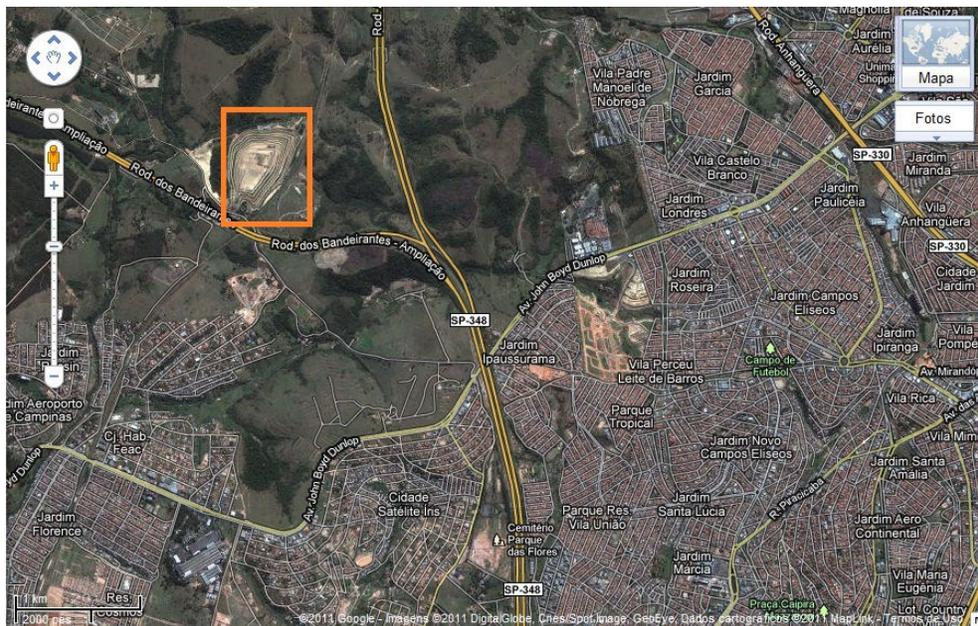


Figura 8 Localização do aterro Delta A - Campinas (GOOGLE MAPS, 2011)



Figura 9 Aterro Delta A, evidenciado local de realização das coletas do lixiviado bruto (GOOGLE MAPS, 2011)

Tabela 4 Volumes mensais de lixiviado gerado pelo aterro Delta - janeiro de 2010 a maio de 2011

MÊS	Volume (m³/mês)
jan/10	5.347,0
fev/10	5.275,5
mar/10	5.785,0
abr/10	5.755,0
mai/10	4.639,0
jun/10	4.867,0
jul/10	6.121,5
ago/10	5.729,5
set/10	5.341,0
out/10	4.510,5
nov/10	5.485,0
dez/10	5.673,5
jan/11	5.459,0
fev/11	5.186,5
mar/11	7.001,0
abr/11	7.379,5
mai/11	8160,0

Fonte: Aterro Delta, 2011

4.2 Coleta e preservação das amostras

As amostras de lixiviado bruto foram coletadas em galões de 20 L diretamente do poço de visita onde era recolhido o lixiviado das células de aterramento, local de abastecimento dos caminhões que dão destinação final ao lixiviado, como evidenciado na Figura 9. Foram coletados de dois a três galões por coleta e as amostras levadas para o Laboratório de Processos Oxidativos (LABPOX) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). As amostras foram armazenadas em temperatura ambiente devido ao grande volume coletado, porém, os parâmetros do lixiviado bruto eram analisados a cada novo experimento. No início da pesquisa, foram realizadas coletas semanais, porém, a partir da terceira coleta aumentou-se o tempo entre elas, uma vez que as concentrações de nitrogênio amoniacal, fósforo total e DQO (Demanda Química de

Oxigênio) do lixiviado bruto não se alteravam significativamente de uma semana para outra. Na Tabela 5 são mostradas as datas das coletas bem como os respectivos ensaios para os quais o lixiviado foi utilizado. Destaca-se que no item 4.3 serão descritos tais ensaios.

Tabela 5 Datas dos ensaios e da realização das respectivas coletas de lixiviado bruto

Ensaio:	Data:	Coleta:	Hora da coleta:
1	12/jan/11	11/jan/11	16:30
2	19/jan/11	18/jan/11	14:30
3	26/jan/11	25/jan/11	16:30
4	01/fev/11	25/jan/11	16:30
5	17/fev/11	14/fev/11	14:00
6	22/fev/11	14/fev/11	14:00
7	23/mar/11	22/mar/11	15:30
8	28/mar/11	22/mar/11	15:30
9	27/abr/11	26/abr/11	15:30
10	03/mai/11	26/abr/11	15:30
11	17/mai/11	26/abr/11	15:30
12	24/mai/11	23/mai/11	15:30
13	15/jun/11	23/mai/11	15:30
14	03/ago/11	02/ago/11	14:40
15	08/ago/11	02/ago/11	14:40
16	23/ago/11	19/ago/11	16:00
17	23/ago/11	19/ago/11	16:00
18	24/ago/11	19/ago/11	16:00
19	24/ago/11	19/ago/11	16:00
20	20/set/11	16/set/11	16:30
21	21/set/11	16/set/11	16:30
22	22/set/11	16/set/11	16:30
23	05/out/11	16/set/11	16:30
24	11/out/11	16/set/11	16:30
25	13/out/11	16/set/11	16:30
26	20/out/11	16/set/11	16:30
27	24/out/11	16/set/11	16:30
28	25/out/11	16/set/11	16:30
29	08/nov/11	16/set/11	16:30

4.3 Descrição dos ensaios

Os reagentes utilizados foram escolhidos com base no trabalho de Li, Zhao e Hao (1999), onde 3 combinações de reagentes foram testadas:

- 1- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- 2- $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$
- 3- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Estes autores concluíram que a combinação de reagentes que removeu amônia de forma mais efetiva foi a primeira ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Desta forma, estes foram os reagentes escolhidos para a realização deste trabalho. A desvantagem da utilização destes compostos é a formação de NaCl como subproduto e consequente aumento na salinidade do lixiviado. Porém, como a condutividade elétrica do lixiviado já é alta (cerca de $25 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) indicando também alta salinidade, decidiu-se pela utilização destes reagentes apesar desta característica.

De forma geral, antes da realização dos ensaios, uma amostra do lixiviado bruto foi coletada e levada ao Laboratório de Saneamento (LABSAN) da FEC - Unicamp, para a realização da análise da concentração de nitrogênio amoniacal, em triplicata. A partir deste valor, foram calculadas as quantidades de 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 serem utilizadas em cada ensaio, de acordo com a proporção molar de $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ desejada (inicialmente de 1:1:1 e em seguida variada, como detalhado nos itens 4.3.2 e 4.3.3). Foram tomadas as devidas massas de cada reagente e então adicionadas aos jarros de reação, antes ou depois do ajuste de pH, dependendo do ensaio. Os reagentes utilizados foram da marca Synth e suas especificações encontram-se detalhadas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Cloreto de Magnésio Hexahidratato ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) – Synth – P.M. 203,30

Especificações:	
Teor	99,0 – 102,0 %
Máximo de Impurezas:	
Amônio (NH_4^+)	0,002 %
Bário (Ba)	0,005 %
Ferro (Fe)	5 ppm
Fosfatos (PO_4)	5 ppm
Manganês (Mn)	0,005 %
Matérias insolúveis	0,005 %
Metais pesados (Pb)	5 ppm
Nitratos (NO_3)	0,001%
Sulfatos (SO_4)	0,002 %

Tabela 7: Fosfato ácido de sódio ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) – Synth – P.M. 358,14

Especificações:	
Teor ($c/12H_2O$)	98,0 – 102,0 %
pH da solução 5% / 25°C	8,7 – 9,3
Máximo de Impurezas:	
Cloretos (Cl)	0,002 %
Ferro (Fe)	0,001 %
Matérias insolúveis	0,005 %
Metais pesados (Pb)	0,001 %
Perda por secagem	61,5 %
Sulfatos (SO_4)	0,005 %

Os ensaios foram realizados em um equipamento para ensaio de jarros da marca Nova Ética (Figura 10), que consiste de 6 jarros (20 cm X 11,5 cm X 11,5 cm), cada um com capacidade para 2 litros de amostra (resultando numa lâmina d'água de 15 cm dentro do jarro) e contendo um orifício na metade da altura do jarro onde é encaixada a mangueira para coleta de amostras, 6 pás giratórias para mistura do líquido (uma em

cada jarro) e dispositivo de controle da velocidade das pás. Na Figura 11 são mostrados os jarros cheios com o lixiviado bruto e os reagentes prontos para serem utilizados, imediatamente antes do início do ensaio.

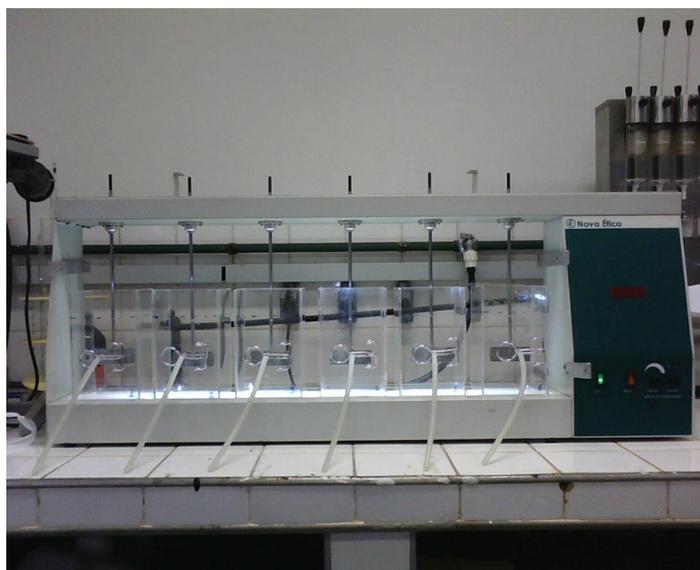


Figura 10 Equipamento de jarros utilizado na realização dos ensaios

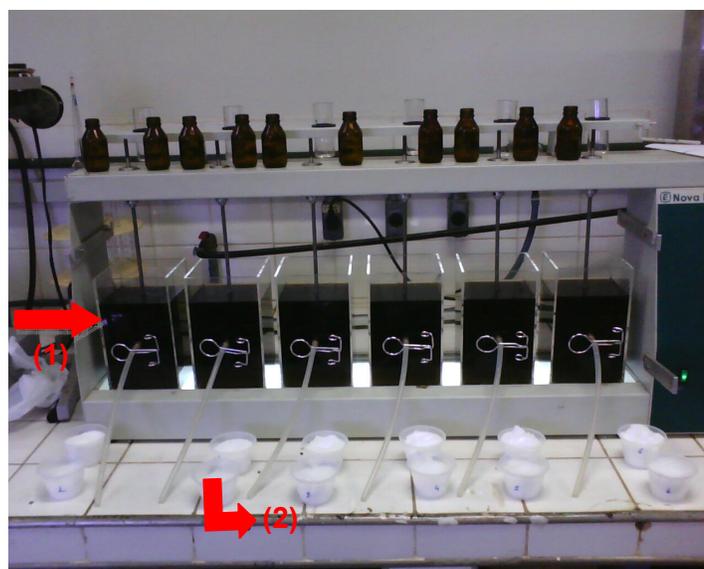


Figura 11 Jarros cheios (1) e reagentes prontos para serem utilizados (2)

Para o ajuste de pH, foram utilizadas soluções de NaOH 15 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 6 mol.L⁻¹. Em cada ensaio, após 30 minutos de reação com agitação a 100 RPM (rotações por minuto, gradiente de velocidade equivalente de 64 s⁻¹) e 30 minutos de decantação, eram coletados 500 mL de amostra a partir do orifício na parte central do jarro. As análises físico-químicas realizadas foram: pH, condutividade (Cond.), nitrogênio amoniacal (NH₃), nitrogênio Kjeldhal (NTK), fósforo (P), DQO e magnésio (Mg), segundo às metodologias de análise descritas por APHA, AWWA, WEF (1998), como mostrado na Tabela 8. Além das análises de rotina, foram realizadas também as análises de sólidos fixos e voláteis, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alcalinidade e carbono orgânico total (COT) para uma melhor caracterização do lixiviado.

Na Figura 12 é apresentada uma fotografia dos jarros com lixiviado sob agitação imediatamente após a adição dos reagentes. Na Figura 13 é mostrado o aspecto do precipitado após 30 minutos de reação e 30 minutos de decantação.



Figura 12 Foto dos jarros após a adição de reagentes, durante a agitação

Tabela 8: Metodologias utilizadas segundo APHA, AWWA, WEF (1998) para realização das análises e aparelhos utilizados

Análise	Seção	Obs.:
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	5220 D	aparelho espectrofotométrico HACH DR4000 U, comprimento de onda de 600 nm
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)	5210 B	com semente produzida a partir de aeração de esgoto por 48h; leitura do oxigênio dissolvido em aparelho ORION modelo 810.
Nitrogênio amoniacal (NH₃)	4500-NH ₃ C, Método titulométrico	destilador marca Marconi, modelo MA 036
Condutividade	2510 B	condutivímetro MICRONAL B330
Fósforo	4500-P E, Método do Ácido Ascórbico	aparelho espectrofotométrico HACH DR4000 U; comprimento de onda de 800 nm.
Magnésio	3500- Mg	leituras em aparelho de Absorção Atômica marca Perkin Elmer AAnalyst 300
Nitrogênio Kjeldhal	4500-N _{org} B	destilador marca Marconi, modelo MA 036
pH	-	aparelho Digimed, modelo DM22
Carbono Orgânico Total (COT)	5310 B, Método da Combustão em Alta Temperatura	aparelho Shimadzu 5000A para amostras líquidas e SSM-5000A para amostras sólidas
Alcalinidade	2320 B, Método Titulométrico	-
Sólidos Fixos e Voláteis	2540 E	-



Figura 13 Detalhe do precipitado após 30 minutos de reação e 30 minutos de decantação

Primeiramente, foram realizados ensaios apenas com o ajuste de pH do lixiviado, para avaliação da perda de amônia por volatilização e da precipitação do fósforo devido ao aumento da concentração de íons hidroxila (OH^-). Também foram realizados ensaios onde o pH da solução era corrigido anteriormente à adição dos reagentes, bem como posteriormente à adição dos reagentes. No último ensaio, foi realizada também a coleta do precipitado para avaliação do mesmo. A metodologia de realização de cada ensaio (total de 29 ensaios) é detalhada nos itens 4.3.1 a 4.3.4. Na Figura 14 são mostrados os fluxogramas de realização dos ensaios e na Tabela 9 é mostrado um resumo dos ensaios realizados, com suas respectivas condições.

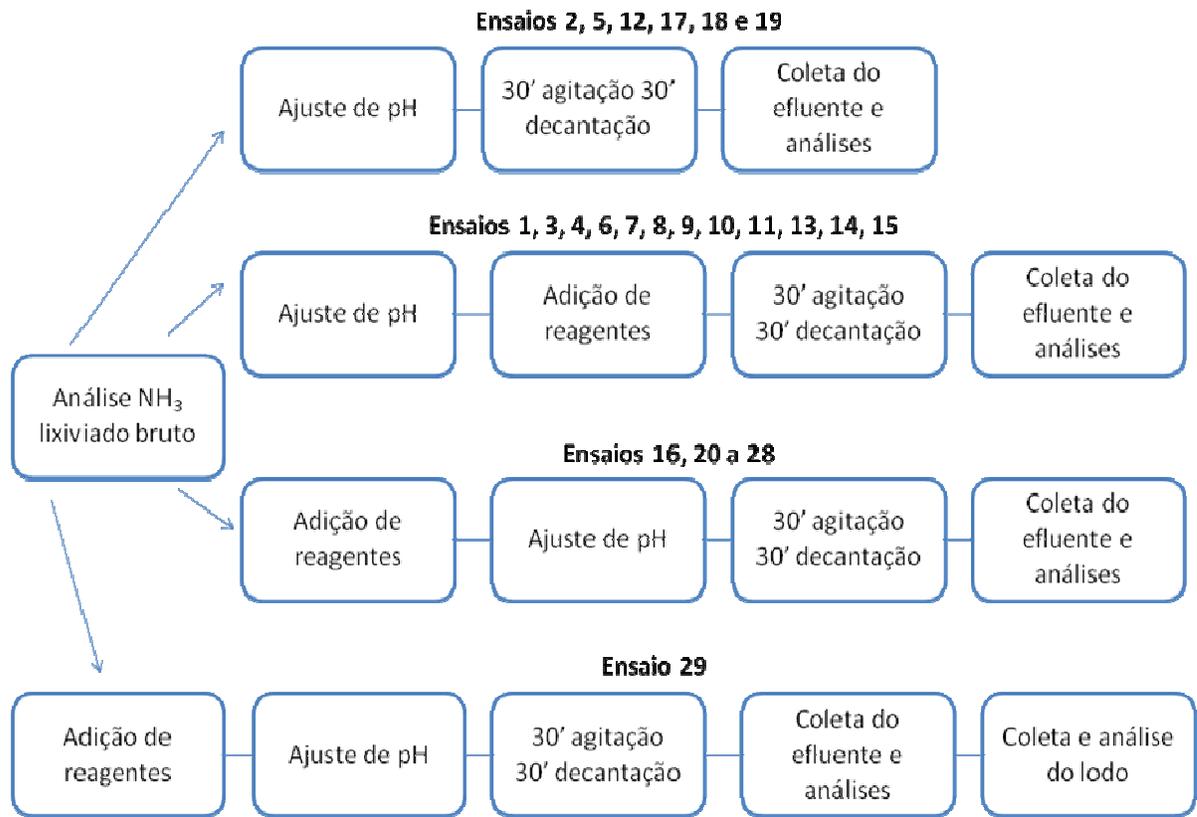


Figura 14: Fluxograma dos ensaios realizados

Tabela 9 Resumo das condições de cada ensaio

N.º Exp.	Data	pH	Ajuste do pH	Proporção molar Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻	Análises
1	12/01/2011	Variável - 7,5 até 10,0	Antes	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
2	19/01/2011	Variável - 7,5 até 10,0	-----	Sem reagente	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO
3	26/01/2011	Variável - 7,5 até 10,0	Antes	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
4	01/02/2011	Variável - 9,5 até 12,0	Antes	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
5	17/02/2011	Variável - 9,0 até 11,5	-----	Sem reagente	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO
6	22/02/2011	Variável - 9,0 até 11,5	Antes	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
7	23/03/2011	Fixo em 10,0	Antes	Variando de 0,0 até 0,9	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
8	28/03/2011	Fixo em 10,0	Antes	Mg e N fixos em 1,0 e P variando de 0,0 até 1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
9	27/04/2011	Fixo em 10,0	Antes	Variando de 0,6 até 1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
10	03/05/2011	Fixo em 10,0	Antes	Variando de 0,75 até 1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
11	17/05/2011	Fixo em 10,0	Antes	Variando de 0,9 até 1,1	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg
12	24/05/2011	Variável - 9,0 até 11,5	-----	Sem reagente	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
13*	15/06/2011	Variável - 9,5 até 11,5	Antes	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO, Mg
14	03/08/2011	Variável - 9,0 até 11,5	Antes	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO, Mg
15	08/08/2011	Fixo em 10,0	Antes	P e N fixos em 1,0 e Mg variando de 1,0 até 2,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO, Mg
16	17/08/2011	Variável - 7,5 até 10,0	Depois	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO, Mg
17*	23/08/2011	Variável - 8,0 até 9,5	-----	Sem reagente	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
18*	23/08/2011	Variável - 8,0 até 10,0	-----	Sem reagente	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
19*	24/08/2011	Variável - 8,0 até 10,0	-----	Sem reagente	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
20	20/09/2011	Variável - 8,0 até 9,5	Depois	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO e Alcalinidade
21	21/09/2011	Variável - 8,0 até 9,5	Depois	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO e Alcalinidade
22	22/09/2011	Variável - 8,0 até 9,5	Depois	Fixa em 1,0:1,0:1,0	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO e Alcalinidade
23	05/10/2011	Fixo em 8,75	Depois	N fixo em 1,0 e P e Mg variando de 1,0 até 2,0	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
24	11/10/2011	Fixo em 8,75	Depois	N fixo em 1,0 e P e Mg variando de 1,0 até 2,0	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
25	13/10/2011	Fixo em 8,75	Depois	N fixo em 1,0 e P e Mg variando de 1,0 até 2,0	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
26	20/10/2011	Fixo em 8,75	Depois	N fixo em 1,0; P fixo em 1,4 e Mg variando de 1,4 até 2,2	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
27	24/10/2011	Fixo em 8,75	Depois	N fixo em 1,0; P fixo em 1,4 e Mg variando de 1,4 até 2,2	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
28	25/10/2011	Fixo em 8,75	Depois	N fixo em 1,0; P fixo em 1,4 e Mg variando de 1,4 até 2,2	pH, Cond., NH ₃ , P, DQO
29	08/11/2011	Fixo em 8,75	Depois	N fixo em 1,0; P fixo em 1,4 e Mg fixo em 1,8	pH, Cond., NH ₃ , NTK, P, DQO e Mg

* resultados descartados

4.3.1 Primeira parte: ensaios sem adição de reagentes

Os ensaios de número 2, 5, 12, 17, 18 e 19 foram realizados sem a adição dos reagentes para a formação da estruvita, mas com o ajuste de pH do lixiviado. Tal procedimento foi realizado para que se pudesse avaliar a possível perda de amônia por volatilização, bem como a precipitação do fósforo em outra forma que não a estruvita, principalmente em condições de alto potencial hidrogeniônico. O tempo de reação foi de 30 minutos com mais 30 minutos de decantação para todos os ensaios.

Para o Ensaio 02, foi realizada a correção do pH para 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5 e 10,0. Após o tempo de reação, foram realizadas análises de pH, nitrogênio amoniacal, nitrogênio Kjeldhal, demanda química de oxigênio, condutividade e fósforo do lixiviado bruto e dos tratados.

Para o Ensaio 05, foi realizada a correção do pH para 9,0; 9,5; 10,0; 10,5; 11,0 e 11,5 pois ensaios anteriores indicavam 10,0 como sendo o melhor pH inicial para a reação da estruvita. Após o tempo de reação, foram realizadas as mesmas análises realizadas no Ensaio 02.

Para o Ensaio 12, foi realizada a correção do pH para 9,0; 9,5; 10,0; 10,5; 11,0 e 11,5. Após o tempo de reação, foram realizadas as mesmas análises do Ensaio 02, exceto o nitrogênio total Kjeldhal.

Os Ensaios 17, 18 e 19 objetivaram investigar a perda de amônia por volatilização associada aos ensaios com adição de reagentes anterior ao ajuste de pH. Foi realizada a agitação por 30 minutos, em seguida a correção do pH para 8,0; 8,5; 8,75; 9,0, 9,5 e 10,0, com mais 30 minutos de decantação. Após o tempo de reação, foram realizadas as mesmas análises do Ensaio 12. Decidiu-se, porém, pela não consideração dos resultados destes ensaios, uma vez que a adição dos reagentes provoca um “seqüestro” imediato do nitrogênio amoniacal como forma de sal, permitindo a desconsideração da perda por volatilização.

Na Tabela 10 são mostrados os valores de pH ajustados para cada jarro.

Tabela 10 Valores de pH para cada jarro nos ensaios sem adição de reagentes

Nº exp.	J1	J2	J3	J4	J5	J6
EXP 2	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50	10,00
EXP 5	9,00	9,50	10,00	10,50	11,00	11,50
EXP 12	9,00	9,50	10,00	10,50	11,00	11,50
EXP 17, 18 e 19*	8,00	8,50	8,75	9,00	9,50	10,00

*Resultados desconsiderados

4.3.2 Segunda parte: ajuste de pH antes da adição dos reagentes

Nesta parte está descrito como foram realizados os ensaios com o ajuste de pH anterior à adição dos reagentes. As quantidades dos compostos químicos adicionados foram sempre função da concentração do nitrogênio amoniacal do lixiviado bruto, que variou significativamente entre diferentes datas de coletas, bem como da proporção molar desejada. Na Tabela 11 são mostrados os valores da concentração de nitrogênio amoniacal, as proporções molares de Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} , as quantidades de reagentes $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e Na_2HPO_4 bem como o pH de cada jarro para cada um dos ensaios desta seção com o intuito de facilitar a compreensão. Quando houve variação do parâmetro para cada jarro, as informações foram separadas por uma barra, como por exemplo no Ensaio 07 em que a proporção molar dos reagentes variou de 0 a 0,9 mol.

Para o Ensaio 01, a proporção molar de Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} utilizada foi 1:1:1 e o pH foi variado em torno de 8,5 e 9,0, decisão tomada após uma revisão da bibliografia, que apontou ser esta a faixa de pH de mínima solubilidade da estruvita (LI, ZHAO, HAO, 1999; MUNCH, BARR, 2001; KIM *et al.*, 2007). Após a correção do pH para 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5 e 10,0, foram adicionados 24,40 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e 43,00 g de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ em cada jarro do equipamento de jarro e, como em todos os

ensaios deste item, o tempo de reação foi de 30 minutos com mais 30 minutos de decantação. Após o tratamento, foram realizadas análises de pH, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total Kjeldhal, demanda química de oxigênio, condutividade, fósforo e magnésio do lixiviado bruto e dos efluentes tratados.

Para os Ensaio 03, 04, 06, 13 e 14 os tempos de reação e decantação foram os mesmos descritos anteriormente. Após o tratamento, foram realizadas as mesmas análises descritas anteriormente do lixiviado bruto e dos efluentes tratados. Para o Ensaio 13 foram utilizados apenas 5 dos 6 jarros por falta de reagente para o último jarro. Como as condições deste experimento foram repetidas no Ensaio 14, optou-se pela desconsideração dos resultados do Ensaio 13.

Para o Ensaio 07, 08, 09, 10, 11 e 15 o pH foi fixado em 10 para todos os jarros (a partir da análise dos resultados os ensaios anteriores) e a proporção molar de reagentes foi variada, os tempos de reação e decantação foram os mesmos descritos anteriormente. Após o tratamento, foram realizadas as mesmas análises descritas anteriormente do lixiviado bruto e dos tratados. Para o Ensaio 15 foi realizada também a análise de sólidos fixos e voláteis do lixiviado bruto.

No Ensaio 11, as análises de nitrogênio amoniacal, DQO, fósforo, nitrogênio orgânico e magnésio as amostras foram filtradas em membrana 0,45 μm antes da análise, para avaliar se a alta concentração residual de fósforo ocorria devido a algum material em suspensão. Além das amostras comuns coletadas após 30 minutos de decantação, nos jarros 3 e 4 foram coletadas também amostras após 5, 15, 30, 60 e 120 minutos de decantação e realizadas as análises de nitrogênio amoniacal e fósforo (sem filtrar), afim de se avaliar a influência do tempo de decantação na concentração residual de $N_{\text{am}}n$ e fósforo .

Tabela 11 Resumo das condições para os ensaios com ajuste de pH anterior à adição de reagentes

Num Exp.	NH ₃ Bruto (mg.L ⁻¹ -N-H ₃)	Mg ²⁺ (mol)	PO ₄ ³⁻ (mol)	MgCl ₂ (g)	Na ₂ HPO ₄ (g)	pH
1	821,1	1	1	24,40	43,00	7,5/8/8,5/9/9,5/10
3	1.478,0	1	1	42,92	75,62	7,5/8/8,5/9/9,5/10
4	1.468,3	1	1	42,64	75,12	9,5/10/10,5/11/11,5/12
6	1.779,9	1	1	51,69	91,06	9/9,5/10/10,5/11/11,5
7	1.737,6	0/0,2/0,4/0,6/0,8/0,9	0/0,2/0,4/0,6/0,8/0,9	0,0/10,09/20,18/30,28/40,37/45,42	0,0/17,78/35,56/53,34/71,12/80,01	10
8	1.737,6	1	0,0/0,2/0,4/0,6/0,8/1,0	50,46	0,0/17,78/35,56/53,34/71,12/88,90	10
9	1.789,7	0,6/0,6/0,8/0,8/1/1	0,6/0,6/0,8/0,8/1/1	31,18/31,18/41,58/41,58/51,97/51,97	54,93/54,93/73,25/73,25/91,56/91,56	10
10	1.808,0	0,75/0,8/0,85/0,9/0,95/1	0,75/0,8/0,85/0,9/0,95/1	39,38/42,00/44,63/47,25/49,88/52,50	59,69/63,67/67,64/71,62/75,60/79,58	10
11	1.786,9	0,9/0,9/1/1/1,1/1,1	0,9/0,9/1/1/1,1/1,1	46,23/46,23/51,37/51,37/56,51/56,51	82,28/82,28/91,42/91,42/100,56/100,56	10
13*	1.934,6	1	1	56,19	98,98	9,5/10/10,5/11/11,5
14	1.983,9	1	1	57,62	101,50	9/9,5/10/10,5/11/11,5
15	1.843,2	1/1,2/1,4/1,6/1,8/2,0	1	53,53/64,24/74,94/85,65/96,36/107,07	94,30	10

* Resultados desconsiderados.

4.3.3 Terceira parte: ajuste de pH após a adição dos reagentes

Para a terceira parte do trabalho, foram realizados ensaios com ajuste de pH posterior à adição dos reagentes, com o objetivo de se controlar melhor o pH final de mínima solubilidade da estruvita. Na Tabela 12 são mostrados os valores da concentração de nitrogênio amoniacal, as proporções molares de Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} , as quantidades de reagentes $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e Na_2HPO_4 adicionadas bem como o pH de cada jarro para cada um dos ensaios desta seção.

Para o Ensaio 16, após 30 minutos de reação, o pH foi ajustado para 7,5; 8,0; 8,5; 8,75; 9,0 e 9,5, com posteriores 30 minutos de decantação. Após o tratamento, foram realizadas análises de pH, nitrogênio amoniacal, nitrogênio Kjeldhal, demanda química de oxigênio, condutividade, fósforo e magnésio do lixiviado bruto e dos efluentes tratados.

Os Ensaios 20, 21 e 22 foram realizados da mesma forma, em triplicata. A proporção molar utilizada foi 1:1:1. Após 30 minutos de reação, o pH foi ajustado para 8,0; 8,5; 8,75; 9,0 e 9,5, com posteriores 30 minutos de decantação. Não houve ajuste de pH no jarro 1, a fim de se medir a alcalinidade do lixiviado após a adição dos reagentes. Após o tratamento, foram realizadas análises de pH, nitrogênio amoniacal, demanda química de oxigênio, condutividade e fósforo do lixiviado bruto e dos efluentes tratados. Além disso, foram medidas as alcalinidades totais do lixiviado bruto e do jarro 1, a fim de se verificar a influência da adição dos reagentes na alcalinidade do lixiviado.

Os Ensaios 23, 24 e 25 foram realizados da mesma forma, em triplicata. A proporção molar de magnésio e fósforo foi variada e após 30 minutos de reação, o pH foi ajustado em 8,75 para todos os jarros e as amostras foram coletadas após 30 minutos de decantação. Após o tratamento, foram realizadas análises de pH, nitrogênio amoniacal, demanda química de oxigênio, condutividade e fósforo do lixiviado bruto e dos efluentes tratados.

Tabela 12 Resumo das condições para os ensaios com ajuste de pH posterior à adição de reagentes

Num Exp.	NH ₃ Bruto (mg.L ⁻¹ - N-H ₃)	Mg ²⁺ (mol)	PO ₄ ³⁻ (mol)	MgCl ₂ (g)	Na ₂ HPO ₄ (g)	pH
16	1.871,3	1	1	54,35	95,75	7,5/8/8,5/8,75/9/9,5
20, 21, 22	1.861,9	1	1	54,08	95,26	6,67/8/8,5/8,75/9/9,5
23, 24, 25	1.836,1	1/1,2/1,4/1,6/1,8/2	1/1,2/1,4/1,6/1,8/2	53,32/63,99/74,65/85,32/95,98/106,65	93,94/112,73/131,52/150,30/169,09/187,88	8,75
26, 27, 28	1.836,1	1,4/1,6/1,7/1,8/2,0/2,2	1	74,65/85,32/90,65/95,98/106,65/117,32	131,52	8,75

Os ensaios de número 26, 27 e 28 foram realizados da mesma forma, em triplicata. A proporção molar de magnésio foi variada e após 30 minutos de reação, o pH foi ajustado em 8,75 para todos os jarros e as amostras foram coletadas após 30 minutos de decantação. Após o tratamento, foram realizadas as mesmas análises descritas anteriormente do lixiviado bruto e dos efluentes tratados.

4.3.4 Avaliação do Lodo

O Ensaio 29 foi um ensaio final, com proporção molar de Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} fixa em 1,8:1:1,4, em triplicata. Foram utilizados, portanto, apenas 3 jarros. Esta proporção molar e o pH de ajuste, conforme apresentado no item 5, foi definida como a ideal para precipitação de amônia para o lixiviado estudado.

A quantidade de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ adicionada foi de 131,52 g e a quantidade de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ foi de 95,98 g igualmente para os jarros 1, 2 e 3. Após 30 minutos de reação, o pH foi ajustado em 8,75 para todos os jarros e as amostras foram coletadas após 30 minutos de decantação. Após o tratamento, foram realizadas análises de pH, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total Kjeldhal, demanda química de oxigênio, condutividade, fósforo e magnésio do lixiviado bruto e dos tratados. Além disso, o lodo formado nos jarros 1 e 3 foi completamente coletado (não foi possível a coleta do jarro 2 devido a um problema no funil de separação em que se encontrava o mesmo), para que se pudesse avaliar as características do lodo formado.

O lodo foi seco em estufa a 60 °C por 10 dias e em seguida pesado. Na Figura 15 é mostrado o aspecto do precipitado seco. Tanto no lixiviado bruto quanto no tratado e no lodo foram realizadas análises dos metais cobre, zinco, níquel, chumbo, cádmio, cromo e magnésio. A digestão das amostras foi realizada com base nas metodologias 3020a e 3050b da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency U.S.A – EPA) (EPA 1992_a; EPA 1992_b) para amostras líquidas e sólidas, respectivamente. Para as amostras líquidas foram adicionados ao todo 8 ml de ácido nítrico concentrado da marca Merck para 100 ml de amostra, inicialmente 5 ml e após a evaporação em bloco digestor a 95 °C foram adicionados mais 3 ml pois as amostras encontravam-se ainda escurecidas. As amostras foram novamente submetidas à evaporação até atingir um volume aproximado de 5 ml e em seguida avolumadas para balões de 100 ml. Para as amostras sólidas, 10 ml de ácido nítrico concentrado da marca Merck foram adicionados a 1 g da estruvita seca, além de um

volume aproximado de 5 ml de água ultrapura. Estas amostras foram evaporadas em bloco digestor a 95 °C até atingirem um volume de cerca de 5 ml e em seguida avolumadas para balões de 100 ml. As leituras foram realizadas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica AAnalyst 300.

Além dos metais, neste ensaio foram realizadas análises do carbono orgânico total (COT) do lixiviado bruto, do tratado e do lodo, a fim de se obter uma caracterização mais completa do precipitado formado.



Figura 15 Aspecto do lodo de estruvita após secagem em estufa a 60 °C

5. Resultados e Discussão

Na Tabela 13 são mostradas as médias dos valores de alguns parâmetros encontrados para o lixiviado bruto do aterro Delta A, medidos antes da realização de cada ensaio.

Tabela 13 Médias dos valores de alguns parâmetros do lixiviado bruto do aterro Delta A

Parâmetros	Valor
pH	8,14 ± 0,15
DBO (mg.L ⁻¹ O ₂)	173 ± 38,2*
DQO (mg.L ⁻¹ O ₂)	2386 ± 485
DBO/DQO	0,07
N-amoniaco (mg.L ⁻¹ de N-NH ₃)	1716,1 ± 293,8
Fósforo (mg.L ⁻¹)	22,9 ± 3,8
Condutividade mS/cm	24,75 ± 3,51
Magnésio (mg.L ⁻¹)	152 ± 28
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)**	10.416
Sólidos Fixos(mg.L ⁻¹)**	7.770
Sólidos Voláteis(mg.L ⁻¹)**	2.646

*Média de 2 análises ; **Análise única

O lixiviado do aterro Delta A apresenta altas concentrações de nitrogênio amoniacal, altos valores de demanda química de oxigênio (DQO) e mais de 70% dos sólidos encontram-se na forma fixa.

5.1 Primeira parte: ensaios sem adição de reagentes

Como descrito no item 4.3.1, foram realizados alguns ensaios sem adição dos reagentes, mas com ajuste de pH, para a avaliação da possível perda de amônia por volatilização e da precipitação do fósforo devido ao aumento do pH.

Na Tabela 14 são mostrados os resultados obtidos no Ensaio 02. O ajuste de pH para cada jarro foi sempre realizado com uma tolerância de $\pm 0,02$ devido à dificuldade de se realizar um ajuste mais fino e ao próprio erro do equipamento. Percebe-se que com o aumento do pH ocorre um aumento da perda de amônia por volatilização – atingindo 4,3% no pH 10,0 – e uma diminuição na concentração do fósforo, provavelmente devido à precipitação. Segundo Diamadopoulos e Benedek (1984), esta precipitação pode ocorrer com o aumento do pH para 10 e é atribuída à interação do cálcio com os fosfatos, formando um composto estável (hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

Tabela 14 Resultados Ensaio 02 - sem adição de reagentes, pH variando de 7,5 até 10,0

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH _{inicial}	7,99	7,51	8,01	8,52	9,01	9,52	10,00
pH _{final}	7,99	7,55	8,07	8,53	8,99	9,49	9,95
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1089,6	1083,9	1083,9	1083,9	1066,5	1054,9	1043,3
Remoção de amônia (%)		0,5	0,5	0,5	2,1	3,2	4,3
DQO (mg.L ⁻¹)	807	831	782	794	819	769	757
P (mg.L ⁻¹)	15,2	16,5	15,5	16,0	15,7	14,9	10,3
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1178,5	1197,8	1168,9	1168,9	1178,5	1168,9	1149,5
Condutividade (mS/cm)	16,50	16,64	17,18	16,92	16,80	17,38	17,50
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	88,9	114,0	85,0	85,0	112,1	114,0	106,3

APHA, AWWA, WEF (2008) apresentam o menor erro relativo – 2,6% – para o método titulométrico de determinação do nitrogênio amoniacal em amostras com

concentrações máximas de $1.500 \mu\text{g NH}_3\text{-N.L}^{-1}$. Estes autores não apresentam o erro relativo para amostras com concentrações da magnitude do lixiviado estudado, portanto, decidiu-se pela repetição da análise do nitrogênio amoniacal do lixiviado bruto em 10 repetições, gerando um desvio padrão percentual de 0,47%. Pode-se afirmar que para pHs acima de 9,00, ocorrem perdas de amônia superiores a este desvio padrão percentual, resultado consistente com o fato de a porcentagem de amônia na forma não-ionizada (NH_3) aumenta com o aumento do pH (Tabela 3).

Segundo resultados descritos por Souto (2009), o *stripping* da amônia pode atingir níveis de remoção superiores a 96% apenas com o aumento do pH, agitação mecânica e/ou aumento da temperatura. No caso dos ensaios realizados para este trabalho, a baixa perda de amônia por volatilização pode ser atribuída ao baixo tempo de agitação (30 minutos), à pequena superfície de contato do líquido com o ar, correspondente apenas à área superficial dos jarros utilizados para os experimentos e à temperatura ambiente em que os ensaios foram realizados.

Em termos de DQO, APHA, AWWA, WEF (2008) apresentam um desvio relativo de 9,6% para amostras com DQO média de 212 mg.L^{-1} e presença de cloretos. Por causa da diferença de grandeza da DQO do lixiviado estudado (média de 2.100 mg.L^{-1}), para a realização desta análise foi sempre necessária uma diluição de 5 vezes, aproximando-a em ordem de grandeza do valor apontado por APHA, AWWA, WEF (2008) de 212 mg.L^{-1} . Para todos os ensaios (com e sem reagente), foi realizado o cálculo da variação da DQO para as amostras dos lixiviados tratados em relação ao bruto e a variação média foi de 9,5%, compatível com o desvio apresentado por APHA, AWWA, WEF (2008). Desta forma, considerou-se que a precipitação química por formação de estruvita não influencia o lixiviado em termos de DQO. Estes resultados corroboram o trabalho realizado por Li, Zhao e Hao (1999) que concluiu não haver diminuição significativa na DQO do lixiviado tratado por precipitação química. No item 5.4, será demonstrado que o precipitado formado tem um caráter altamente inorgânico e uma formação seletiva.

Quanto ao nitrogênio, foram realizadas apenas análises do nitrogênio amoniacal e do nitrogênio total Kjeldhal. Segundo Souto (2009), de forma prática, o nitrogênio total Kjeldhal pode ser usado como substituto da concentração de nitrogênio total presente no lixiviado, uma vez que as formas oxidadas (nitrito e nitrato) ocorrem em baixas concentrações, devido ao ambiente anaeróbio do aterro. Em geral, os resultados também apresentaram uma baixa ocorrência do nitrogênio orgânico, indicando que o nitrogênio amoniacal representa a parcela mais significativa (superior a 91%) do nitrogênio no lixiviado estudado.

A condutividade sofreu um ligeiro aumento, que pode ser explicado pela adição da solução de hidróxido de sódio utilizada para o aumento do pH.

Para o Ensaio 05, decidiu-se continuar a investigação do efeito do aumento do pH na volatilização da amônia e na precipitação do fósforo, alterando a faixa de variação do pH para a compreendida entre 9,00 e 11,50. A análise da Tabela 15 permite reafirmar a conclusão de que com o aumento do pH ocorre uma perda crescente de amônia por volatilização (superior ao desvio padrão percentual de 0,47% atribuído à análise) e também uma crescente remoção de fósforo por precipitação.

Tabela 15 Resultados Ensaio 05 - sem adição de reagentes, pH variando de 9,0 até 11,5

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH _{inicial}	8,14	9,00	9,50	10,01	10,50	11,00	11,50
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1755,7	1746,1	1691,7	1673,6	1673,6	1702,6	1622,9
Remoção de amônia (%)		0,5	3,6	4,7	4,7	3,0	7,6
DQO (mg.L ⁻¹)	2506	2655	2631	2680	2655	2581	2506
P (mg.L ⁻¹)	24,2	24,3	23,6	23,8	24,0	21,4	9,1
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1782,3	1787,1	1748,5	1738,8	1738,8	1709,8	1700,2
Condutividade (mS/cm)	23,50	23,66	23,88	25,30	27,28	29,28	31,12
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	26,6	41,0	56,8	65,2	65,2	7,2*	77,3

* Erro de análise atribuído ao bloco digestor

Para o Ensaio 12, optou-se pela repetição Ensaio 05, variando o pH em torno de 10,00, considerado o melhor valor de pH em termos de remoção de amônia para os ensaios com reagentes (resultados apresentados no item 5.2). A análise da Tabela 16 permite concluir que com o aumento do pH ocorre maior perda de amônia por volatilização e maior remoção de fósforo por precipitação, corroborando os resultados encontrados nos ensaios anteriores.

Tabela 16 Resultados Ensaio 12 - sem adição de reagentes, pH variando de 9,0 até 11,5

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH_{inicial}	8,37	9,02	9,50	10,04	10,53	11,03	11,53
pH_{final}	8,37	8,55	9,04	9,61	10,15	10,63	11,02
NH₃ (mg.L⁻¹ N-NH₃)	1934,6	1934,6	1906,5	1934,6	1850,2	1822,1	1779,9
Remoção de amônia (%)		0,0	1,5	0,0	4,4	5,8	8,0
DQO (mg.L⁻¹)	2767	2742	2755	2767	2705	2668	2618
P (mg.L⁻¹)	27,0	26,3	27,0	26,9	25,7	23,9	13,1
Condutividade (mS/cm)	27,00	27,00	27,24	28,42	31,10	34,24	36,44

Observando as Tabelas 14, 15 e 16, para o pH 10,00, valor este tomado como ideal para a formação da estruvita com o ajuste de pH anterior à adição dos reagentes (item 5.2), constata-se que ocorreram as seguintes remoções de nitrogênio amoniacal: 4,3; 4,7 e 0,0%. Esta disparidade pode ser explicada pelo fato de que a perda de amônia por volatilização é influenciada por muitos fatores, como temperatura, concentração inicial de amônia, erro do operador na realização da análise e precisão da análise.

5.2 Segunda parte: ajuste de pH antes da adição dos reagentes

Conforme apresentado no item 4.3.2, a segunda parte do trabalho consistiu na realização de ensaios com adição dos reagentes posteriormente ao ajuste do pH.

Para o Ensaio 01, decidiu-se pela proporção molar fixa em 1:1:1, pois é nesta proporção que se apresentam os elementos na estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e variando o pH na faixa de 7,5 a 10,0. Pela análise da Tabela 17 percebe-se uma remoção de até 85,9% do nitrogênio amoniacal, atingindo uma concentração final de 115,9 para o pH inicial ajustado em 10,0, o último valor estudado, não assegurando que pH inicial ajustado para valores acima de 10,0 levariam a remoções ainda mais significativas.

Tabela 17 Resultados Ensaio 01 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial variando de 7,5 até 10,0 e proporção molar de 1:1:1

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH _{inicial}	8,14	7,51	8,01	8,50	8,99	9,49	10,01
pH _{final}	8,14	6,52	6,56	6,61	6,75	7,10	8,51
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	821,1	318,8	270,5	251,2	222,0	255,0	115,9
Remoção de amônia (%)		61,2	67,1	69,4	73,0	68,9	85,9
DQO (mg.L ⁻¹)	1200	1090	1090	1100	1190	1065	1040
P (mg.L ⁻¹)	10,9	732,6	752,5	777,5	530,1	315,2	64,5
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	869,4	359,4	324,6	301,4	284,0	249,2	162,3
Condutividade (mS/cm)	13,26	21,62	21,72	22,12	21,44	21,40	22,50
Mg (mg.L ⁻¹)	120	400	420	440	300	200	30
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	48,3	40,6	54,1	50,2	62,0	-5,8*	46,4

* Erro de análise atribuído ao bloco digestor

Houve um aumento significativo da concentração final de fósforo (no mínimo 592%), atribuído ao não consumo do fósforo adicionado como reagente. Apesar de Diamadopoulos e Benedek (1984), afirmarem que a precipitação do fósforo pode

ocorrer com o aumento do pH para 10, nota-se que apesar do acerto inicial do pH ter ocorrido neste valor, ao final da reação, o pH atingiu 8,5.

Pela Equação 15 (item 3.5.2), percebe-se que a reação entre o cloreto e magnésio e o fosfato ácido de sódio libera íons H_3O^+ na solução. Estes íons provocam um decréscimo no valor do pH, dificultando o ajuste do pH final quando realizado antes da adição dos reagentes. A condutividade aumentou muito, saltando de 13,26 para 22,50 mS/cm, o que já era esperado devido às características dos reagentes utilizados, que formam NaCl como subproduto.

O aumento da condutividade poderia causar a inibição da atividade microbiana no caso de um tratamento posterior biológico (LI; ZHAO; HAO, 1999). Porém, vale ressaltar que a condutividade do lixiviado bruto é alta, aproximando-se do patamar de uma água salina, cuja condutividade para uma salinidade de $35g.L^{-1}$ é de $60 mS.cm^{-1}$ (CAMÕES, 2006), fator que já dificultaria uma etapa biológica.

A redução do nitrogênio total Kjeldhal acompanha a redução do nitrogênio amoniacal, o que já era de se esperar. Já para o magnésio e fósforo, as concentrações finais diminuem à medida que diminui também a concentração final de amônia, fato consistente com a formação da estruvita.

O Ensaio 03 foi uma repetição do Ensaio 01 e pela análise da Tabela 18 percebe-se uma remoção de até 85,8% na concentração do nitrogênio amoniacal, aumento superior a 50% na condutividade e altíssima concentração final de fósforo provavelmente proveniente da adição do reagente fosforado. A melhor remoção de amônia atingida foi para o pH 10,0, corroborando os resultados do primeiro ensaio..

Tabela 18 Resultados Ensaio 03 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial variando de 7,5 até 10,0 e proporção molar de 1:1:1

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH_{inicial}	7,98	7,51	8,02	8,50	9,00	9,49	9,99
pH_{final}	7,98	6,59	6,68	6,80	6,94	7,23	8,77
NH₃ (mg.L⁻¹ N-NH₃)	1478,0	434,7	415,4	362,3	333,3	260,8	210,1
Remoção de amônia (%)		70,6	71,9	75,5	77,5	82,4	85,8
DQO (mg.L⁻¹)	2164	1973	2023	1973	1985	1985	1961
P (mg.L⁻¹)	27,4	665,1	645,1	507,6	512,6	460,1	262,1
NTK (mg.L⁻¹ N-NTK)	1608,4	507,2	470,9	427,5	326,0	340,5	289,8
Condutividade (mS/cm)	22,64	36,20	35,46	36,22	36,60	37,40	39,40
Mg (mg.L⁻¹)	120	500	460	440	360	170	7,8
N_{org} (mg.L⁻¹ N-N_{org})	130,4	72,5	55,6	65,2	-7,2*	79,7	79,7

* Erro de análise atribuído ao bloco digestor

Para Ensaio 04, decidiu-se pela investigação do efeito do aumento do pH na remoção de amônia e na concentração final de fósforo. Neste ensaio o pH foi variado de 9,5 até 12,0 e, como para os ensaios anteriores, a melhor remoção de amônia deu-se no pH 10,0 (89,1%). Pela análise da Tabela 19 percebe-se que, apesar de haver um aumento da concentração final de fósforo em relação ao lixiviado bruto, observa-se que comparando com os dados dos Ensaios 01 e 03 houve uma diminuição significativa no lixiviado tratado. Por exemplo, no Ensaio 03 para o pH 10,0 a concentração de fósforo foi de 262,1 mg.L⁻¹ (Tabela 18) e no Ensaio 04 para o pH 12,0 foi de 30,3 mg.L⁻¹ (Tabela 19). Estes resultados confirmam a hipótese de que o pH interfere grandemente na remoção de fósforo.

Tabela 19 Resultados Ensaio 04 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial variando de 9,5 até 12,0 e proporção molar de 1:1:1

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH _{inicial}	8,08	9,48	10,00	10,47	11,01	11,49	12,00
pH _{final}	8,08	7,18	8,83	9,66	10,10	10,37	10,58
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1468,3	224,6	159,4	181,1	224,6	289,8	326,0
Remoção de amônia (%)		84,7	89,1	87,7	84,7	80,3	77,8
DQO (mg.L ⁻¹)	2209	2035	2035	2010	2010	1948	1948
P (mg.L ⁻¹)	20,9	467,6	177,7	100,3	92,8	35,3	30,3
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1485,2	297,1	202,9	224,6	275,3	318,8	347,8
Condutividade (mS/cm)	21,48	36,24	38,48	43,95	46,35	48,21	47,10
Mg (mg.L ⁻¹)	130	110	20	30	18	32	56
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	16,9	72,5	43,5	43,5	50,7	29,0	21,7

Como para os ensaios anteriores o melhor pH encontrado para remoção da amônia foi 10,0, decidiu-se pela realização de mais um ensaio com proporção molar de 1:1:1 e com o pH variando em torno de 10,0 (Ensaio 06). Neste caso, a melhor remoção de amônia aconteceu para o pH 10,5, o que chamou atenção para o pH final da reação e não para o pH ajustado. Pela análise da Tabela 20 e dos resultados anteriores, percebeu-se que a melhor remoção de amônia se dá quando o pH final da reação é mais próximo de 9,0, lembrando que a literatura aponta valores entre 8,5 e 9,0 como pH de menor solubilidade da estruvita. O pH final pode variar devido às variações na alcalinidade do lixiviado e da concentração inicial de amônia, que influencia diretamente na quantidade de reagentes a serem adicionados.

Para o Ensaio 07, a partir da análise dos resultados anteriores, optou-se pela fixação do pH em 10,0. A proporção molar de magnésio e fósforo foi variada de 0,0 até 0,9, na tentativa de uma redução na concentração final de fósforo. O valor mínimo desejado para o fósforo seria de 1 mg.L⁻¹, concentração prevista na legislação do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul n° 128, para lançamentos em corpos de água com vazões acima de 10.000 m³/dia, um dos poucos estados brasileiros que apresenta um padrão de lançamento para o fósforo. Na Tabela 21 são expressos os resultados deste ensaio.

Tabela 20 Resultados Ensaio 06 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial variando de 9,0 até 11,5 e proporção molar de 1:1:1

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH _{inicial}	8,26	9,00	9,50	10,00	10,51	11,02	11,50
pH _{final}	8,26	6,63	6,81	7,62	9,28	9,83	10,15
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1779,9	379,9	337,7	263,8	242,7	281,4	295,5
Remoção de amônia (%)		78,7	81,0	85,2	86,4	84,2	83,4
DQO (mg.L ⁻¹)	2668	2358	2320	2358	2382	2382	2370
P (mg.L ⁻¹)	23,9	402,7	387,7	320,2	237,7	165,2	87,8
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1912,7	463,7	405,7	Perdido	309,1	367,1	386,4
Condutividade (mS/cm)	24,98	43,14	44,43	46,77	50,19	53,22	54,42
Mg (mg.L ⁻¹)	130	440	328	102	30	30	12
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	132,8	83,8	68,0	Perdido	66,4	85,7	90,9

Tabela 21 Resultados Ensaio 07 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0 e proporção molar de Mg²⁺ e PO₄³⁻ variando de 0,0/0,2/0,4/0,6/0,8/0,9.

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Proporção molar P	-	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
pH _{inicial}	8,41	10,03	10,03	10,05	10,02	10,06	10,05
pH _{final}	8,41	9,75	9,64	9,52	9,29	9,17	9,00
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1737,6	1667,3	1132,6	1013,0	731,6	422,1	288,4
Remoção de amônia (%)	-	4,0	34,8	41,7	57,9	75,7	83,4
DQO (mg.L ⁻¹)	2296	2420	2184	2072	2209	2358	2246
P (mg.L ⁻¹)	23,7	17,6	5,2	9,3	16,3	56,0	76,0
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1801,0	1716,5	1425,8	1078,7	816,1	422,1	394,0
Condutividade (mS/cm)	24,22	26,38	30,32	34,18	37,48	43,35	44,73
Mg (mg.L ⁻¹)	150	150	88	52	36	18	32
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	63,4	49,2	293,2	65,7	84,5	0,0*	105,6

* Erro de análise atribuído ao bloco digestor

Pela análise da Tabela 21 percebe-se que com o aumento da proporção molar de fósforo houve também um aumento da concentração final deste elemento no lixiviado tratado. A remoção de nitrogênio amoniacal foi mais efetiva para a proporção molar 0,9 (83,4%), demonstrando que a diminuição da proporção molar de reagentes

não é uma boa opção quando o objetivo principal é a remoção do nitrogênio amoniacal. Quanto à concentração de fósforo, mesmo para as menores proporções adicionadas a concentração ainda foi superior a 1 mg.L^{-1} .

Para o Ensaio 08, as proporções de nitrogênio e magnésio foram fixadas em 1:1 e a de fósforo variada de 0,0 até 1,0, no intuito de verificar se o excesso de magnésio contribuiria para a diminuição da concentração de fósforo no efluente tratado. Para o jarro 2 (0,2:1:1), houve baixa sedimentabilidade do precipitado formado (Figura 16), ficando a maior parte em suspensão no líquido após os 30 minutos de decantação. Pela análise da Tabela 22 percebe-se que o excesso de magnésio em relação ao fósforo contribui para a diminuição da concentração de fósforo no efluente tratado, porém em detrimento da remoção de amônia, que não atingiu resultados satisfatórios (apenas 34,4% para uma concentração final de fósforo de $2,2 \text{ mg.L}^{-1}$ no jarro 3). A melhor remoção de amônia foi atingida no último jarro, com proporção molar de 1:1:1 (89,1%).



Figura 16 Detalhe do Ensaio 8 onde houve baixa sedimentabilidade no jarro 2

Tabela 22 Resultados Ensaio 08 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0, Mg²⁺ fixo em 1,0 e proporção molar de PO₄³⁻ variando em 0,0/0,2/0,4/0,6/0,8/1,0.

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Proporção molar P	-	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
pH_{inicial}	8,12	10,05	10,04	10,01	10,03	10,02	10,02
pH_{final}	8,12	9,61	8,91	8,90	9,03	8,86	8,68
NH₃ (mg.L⁻¹ N-NH₃)	1.737,6	1.639,2	1.322,6	1.139,7	780,9	478,4	189,9
Remoção de amônia (%)		5,7	23,9	34,4	55,1	72,5	89,1
DQO (mg.L⁻¹)	2420	2457	2395	2184	2246	2296	2283
P (mg.L⁻¹)	21,4	15,7	565,4**	2,2	7,1	5,2	48,0
NTK (mg.L⁻¹ N-NTK)	1.819,7	1.763,4	1.688,4	1.256,9	853,6	553,4	253,3
Condutividade (mS/cm)	24,88	28,96	43,29**	44,85	46,83	47,28	48,21
Mg (mg.L⁻¹)	150	150	1600**	880	960	440	55
N_{org} (mg.L⁻¹ N-N_{org})	82,1	124,2	365,8**	117,2	72,7	75,0	63,4

**Valores atribuídos à má sedimentação do lodo neste jarro, havendo mistura do precipitado no líquido

Para o Ensaio 09, decidiu-se pela repetição de condições já estudadas no Ensaio 07, a fim de se comprovar a influência da proporção molar de Mg²⁺ e PO₄³⁻ inferior a 1. Pela análise da Tabela 23, percebe-se que novamente os melhores resultados para remoção de amônia aconteceram para a proporção molar 1:1:1, nos jarros 5 e 6. A adição dos reagentes em proporções menores resulta numa menor concentração final de fósforo no efluente, mas novamente em detrimento da remoção de amônia.

Para o Ensaio 10, decidiu-se por refinar as proporções molares e novamente a remoção de amônia não foi satisfatória para proporções molares inferiores a 1:1:1, como mostrado na Tabela 24.

Tabela 23 Resultados Ensaio 09 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0 e proporção molar de Mg²⁺ e PO₄³⁻ variando em 0,6/0,6/0,8/0,8/1,0/1,0.

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Proporção molar P e Mg	-	0,6	0,6	0,8	0,8	1,0	1,0
pH _{inicial}	8,21	10,02	10,09	10,01	10,09	10,02	10,00
pH _{final}	8,21	9,21	9,23	8,92	9,03	8,46	8,48
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1789,7	787,9	766,8	485,4	450,2	204,0	211,1
Remoção de amônia (%)		56,0	57,2	72,9	74,8	88,6	88,2
DQO (mg.L ⁻¹)	2556	2432	2432	2370	2333	2358	2345
P (mg.L ⁻¹)	26,6	58,5	56,5	100,3	125,2	595,1	537,6
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1847,9	759,8	863,0	572,2	553,4	281,4	290,8
Condutividade (mS/cm)	23,24	38,49	37,92	40,83	41,46	44,91	44,55
Mg (mg.L ⁻¹)	200	32	36	26	20	30	30
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	58,2	-28,1***	96,2	86,8	103,2	77,4	79,8

***Amostra vazou durante a destilação

Tabela 24 Resultados Ensaio 10 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0 e proporção molar de Mg²⁺ e PO₄³⁻ variando em 0,75/0,8/0,85/0,9/0,95/1,0.

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Proporção molar P e Mg	-	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,0
pH _{inicial}	8,40	10,03	10,00	10,01	10,02	10,01	10,03
pH _{final}	8,40	8,87	8,79	8,72	8,48	8,32	8,21
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1808,0	654,3	583,9	513,6	436,2	365,8	302,5
Remoção de amônia (%)		63,8	67,7	71,6	75,9	79,8	83,3
DQO (mg.L ⁻¹)	2631	2457	2407	2370	2320	2333	2345
P (mg.L ⁻¹)	24,6	39,1	24,1	34,1	39,5	40,9	44,9
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1853,5	712,9	440,9	600,3	422,1	440,9	375,2
Condutividade (mS/cm)	24,80	41,91	42,39	43,83	43,05	44,64	44,61
Mg (mg.L ⁻¹)	170	280	190	190	200	250	250
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	45,5	58,6	-143,1*	86,8	-14,1*	75,0	72,7

* Erro de análise atribuído ao bloco digestor

Para o Ensaio 11, decidiu-se pela filtração das amostras anteriormente às análises, a fim de se verificar se a alta concentração residual de fósforo se dava devido a alguma porção do precipitado que ficava em suspensão ou se o fósforo encontrava-se solubilizado. As amostras foram filtradas em membrana 0,45 µm. Pela análise dos dados da Tabela 25 pode-se concluir que as concentrações finais de fósforo nas amostras filtradas não atingiram valores próximos ao do lixiviado bruto, evidenciando que a alta concentração residual de fósforo ocorre devido à reação incompleta do reagente e não à existência de uma parcela ressuspensa de precipitado no momento da coleta das amostras.

Tabela 25 Resultados Ensaio 11 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes, pH inicial fixo em 10,0 e proporção molar de Mg²⁺ e PO₄³⁻ variando em 0,9/0,9/1,0/1,0/1,1/1,1, análises realizadas com amostras filtradas e não-filtradas.

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Proporção molar P e Mg	-	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1
pH _{inicial}	8,32 ¹	10,02 ¹	10,01 ¹	10,01 ¹	10,01 ¹	10,03 ¹	10,00 ¹
pH _{final}	8,32 ¹	8,64 ¹	8,56 ¹	8,15 ¹	8,14 ¹	7,73 ¹	7,61 ¹
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1758,8/1786,9 ¹	344,7	351,8	211,1/239,2 ¹	218,1/232,2 ¹	147,7	154,8
Remoção de amônia (%)		80,4	80,0	88,0	87,6	91,6	91,2
DQO (mg.L ⁻¹)	2345	2184	2171	2159	2209	2097/2171 ¹	1923/2159 ¹
P (mg.L ⁻¹)	24,5	282,7	387,7	410,2/465,1 ¹	610,1/630,1 ¹	720,1/795,0 ¹	737,6/915,0 ¹
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1886,6	403,3	412,7	281,4	272,0	178,2/187,6 ¹	197,0/206,4 ¹
Condutividade (mS/cm)	23,26	43,47	43,02	44,85	44,76	46,59	46,08
Mg (mg.L ⁻¹)	190/180 ¹	20	20	40	30	50/80 ¹	40/110 ¹
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	127,8	58,6	61,0	70,3	53,9	30,5	42,2

¹Amostras não filtradas

Ainda no Ensaio 11, verificou-se a influência do tempo de decantação sobre a concentração final de fósforo e amônia, coletando-se amostras dos jarros 3 e 4 após 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos de sedimentação. Optou-se pela realização desta verificação apenas nos jarros 3 e 4 pois a maioria dos ensaios foi realizada com a proporção molar de reagentes de 1:1:1. Pela análise da Tabela 26 percebe-se que após 30 minutos de decantação, a diferença nas concentrações de amônia e fósforo

não variaram significativamente, evidenciando que a influência maior na concentração residual de fósforo também não é consequência de um tempo de decantação inadequado.

Tabela 26 Valores de NH₃ e P em diferentes tempos de sedimentação Ensaio 11

Amostra	NH ₃	P	Amostra	NH ₃	P
J3 - 5'	654,3	2860,2	J4 - 5'	520,6	730,3
J3 - 15'	323,6	847,5	J4 - 15'	288,4	905,0
J3 - 30'	239,2	465,1	J4 - 30'	232,2	630,1
J3 - 60'	225,1	462,6	J4 - 60'	232,2	602,6
J3 - 120'	225,1	432,6	J4 - 120'	232,2	612,6

O Ensaio 15 foi realizado com adição de magnésio em excesso em relação ao fósforo e à amônia, na tentativa de diminuir a concentração residual de fósforo sem prejuízo à remoção de amônia. Os resultados deste ensaio estão expostos na Tabela 27.

Tabela 27 Resultados Ensaio 15 - ajuste de pH anterior à adição dos reagentes , pH inicial fixo em 10,0, proporção molar de PO₄³⁻ fixa em 1 e de Mg²⁺ variando em 1,0/1,2/1,4/1,6/1,8/2,0.

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Proporção molar de Mg	-	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
pH _{inicial}	7,89	10,03	10,03	10,03	10,03	10,03	10,03
pH _{final}	7,89	9,74	9,54	9,39	9,24	9,15	9,04
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1843,2	316,6	218,1	267,3	274,4	394,0	400,1
Remoção de amônia (%)		82,8	88,2	85,5	85,1	78,6	78,3
DQO (mg.L ⁻¹)	2370	2147	2122	2109	2134	2085	2134
P (mg.L ⁻¹)	21,0	357,7	8,7	6,4	4,9	3,8	3,6
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1894,8	394,0	262,6	328,3	337,7	469,0	469,0
Condutividade (mS/cm)	26,26	52,83	54,21	56,46	62,68	65,20	67,72
Mg (mg.L ⁻¹)	160	20	340	720	180	2000	2400
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	51,6	77,4	44,5	61,0	63,3	75,0	68,9

Pela análise da Tabela 27 conclui-se que a adição de magnésio em excesso é efetiva na redução da concentração final de fósforo, e os resultados para uma proporção molar de 2 mol de magnésio para cada mol de fósforo e amônia ocasionaram uma concentração final de $3,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de fósforo. Vale ressaltar que além dos 21 mg.L^{-1} presentes no lixiviado bruto, foram adicionados $4,08 \text{ g.L}^{-1}$ de fósforo (94,3 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em 2L de lixiviado).

Para proporções molares de magnésio maiores que 1,2, a remoção de amônia diminui gradualmente. Este fenômeno pode ser explicado pela maior interação do magnésio com o fósforo, formando outros compostos que não a estruvita. Michalowsky e Pietrzyk (2006) afirmam que são quatro as espécies de fosfatos de magnésio que podem cristalizar a partir de soluções contendo amônia, magnésio e fosfato: fosfato de amônio e magnésio hexahidratado (estruvita, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidrogenofosfato de magnésio (newberyite, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de trimagnésio em dois estados de hidratação: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (bobierrite).

Baseando-se no item 5.1, no qual se avaliou a perda de amônia por volatilização devido ao aumento do pH e sem adição de reagentes, pode-se supor que no pH inicial 10,0, considerado o ideal para a formação da estruvita, dos 85% removidos para o pH ajustado em 10,00, 4,3 pontos percentuais podem ser atribuídos à volatilização. Vale lembrar que quando da adição dos reagentes, estes são introduzidos imediatamente após o ajuste do pH e a amônia foi fixada na forma de estruvita. Desse modo, caso haja a volatilização, esta acontecerá em função apenas da concentração residual de amônia, para o Ensaio 15 (Tabela 27), $316,6 \text{ mg.L}^{-1}$.

Nas condições estudadas (ajuste de pH anterior à adição dos reagentes), a concentração final de amônia não foi satisfatória, ficando ainda muito acima do previsto pelas resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) números 357/2005 e 430/2011 (20 mg.L^{-1}) para lançamento de efluentes em corpos de água.

5.3 Terceira parte: ajuste de pH após a adição dos reagentes

Como descrito no item 4.3.3, o Ensaio 16 foi o primeiro realizado com o ajuste de pH posterior à adição dos reagentes e os resultados estão expressos na Tabela 28. Percebe-se que o ajuste de pH posterior à adição dos reagentes permite um melhor controle do pH final e a concentração residual de fósforo no efluente também pode ser melhor controlada, ficando compatível com a concentração do lixiviado bruto para uma remoção satisfatória de amônia. O melhor pH para remoção de amônia foi 8,75. Novamente ocorreu uma queda no pH do lixiviado após a adição dos reagentes, ocasionada pela liberação de íons H_3O^+ (primeira linha da Tabela 28).

Tabela 28 Resultados Ensaio 16 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final variando de 7,5 até 9,5 e proporção molar de 1:1:1

Parâmetro	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH _{inicial}	8,00	6,61	6,66	6,67	6,60	6,65	6,65
pH _{final}	8,00	7,48	8,01	8,52	8,74	9,03	9,52
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1871,3	323,6	309,5	295,5	253,3	274,4	288,4
Remoção de amônia (%)		82,7	83,5	84,2	86,5	85,3	84,6
DQO (mg.L ⁻¹)	2581	2333	2308	2333	2296	2283	2308
P (mg.L ⁻¹)	23,0	116,5	46,0	20,4	21,7	13,0	11,3
NTK (mg.L ⁻¹ N-NTK)	1932,3	394,0	347,1	328,3	328,3	328,3	347,1
Condutividade (mS/cm)	26,02	45,21	45,09	45,66	45,90	45,81	46,83
Mg (mg.L ⁻¹)	190	160	220	120	100	120	120
N _{org} (mg.L ⁻¹ N-N _{org})	61,0	70,4	37,6	32,8	75,0	53,9	58,7

Estes resultados corroboram aqueles descritos por Diniz (2010), cuja conclusão foi de que a ordem de adição dos reagentes tem grande influência na eficiência global da reação e indica que os reagentes devem ser adicionados anteriormente ao ajuste do pH.

A partir dos resultados obtidos neste ensaio, decidiu-se pela realização de mais três triplicatas sendo a primeira triplicata com variação do pH, a segunda triplicata com variação da proporção de magnésio e fósforo e pH fixo e a terceira triplicata com excesso de magnésio e pH e fósforo fixos.

Os ensaios 20, 21 e 22 foram realizados da mesma maneira, em triplicata, e o pH do jarro 1 não sofreu ajuste para que se pudesse avaliar o efeito da adição dos reagentes na alcalinidade. As médias dos resultados destes ensaios encontram-se na Tabela 29. Para os próximos ensaios, não foram realizadas as análises do nitrogênio total Kjeldhal, pois a experiência dos ensaios anteriores demonstrou que a maior parte do nitrogênio no lixiviado estudado encontra-se na forma amoniacal (mais de 90%).

Tabela 29 Resultados dos Ensaios 20, 21 e 22 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final variando de 8,0 até 9,5 e proporção molar de 1:1:1

Amostra	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
pH _{inicial}	8,06±0,03	6,67±0,09	6,68±0,01	6,71±0,08	6,67±0,08	6,69±0,08	6,74±0,07
pH _{final}	8,06±0,03	6,67±0,09	8,04±0,04	8,53±0,02	8,77±0,02	9,05±0,01	9,53±0,05
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1861,9±0,0	464,3±12,2	326,0±24,7	311,9±29,3	276,7±31,7	295,5±25,3	314,2±14,6
Remoção de amônia (%)		75,1±0,7	82,5±1,3	83,3±1,6	85,1±1,7	84,1±1,4	83,1±0,8
DQO (mg/L)	2713±14	2498±28	2469±33	2440±50	2448±36	2473±31	2457±65
P (mg/L)	22,6±0,3	384,3±70,0	69,6±45,9	34,2±17,7	22,1±5,6	14,0±1,7	10,9±3,7
Condutivid. (mS)	27,85±0,03	45,76±0,53	46,99±1,04	47,46±1,07	47,84±0,85	48,21±0,27	48,88±1,01
Alcali. T (mg CacO ₃ /L)	8898,8±103,9	4158,3±28,8	-	-	-	-	-

Pela análise da Tabela 29 percebe-se que a melhor remoção de amônia foi atingida no pH 8,75, a concentração residual de fósforo no efluente tratado ficou muito próxima da do lixiviado bruto para este pH e pôde-se avaliar que a adição dos reagentes provoca um consumo da alcalinidade do lixiviado reduzindo-a pela metade (dados do lixiviado bruto e do jarro 1, onde houve adição de reagentes e não houve ajuste do pH). O resultado prático disto é a diminuição significativa da quantidade de base a ser adicionada em cada jarro para o ajuste de pH. Nos ensaios anteriores (com

ajuste de pH anterior à adição dos reagentes), para cada jarro eram necessários cerca de 10,8 g de base para elevar o pH até 10,0 e se conseguir um pH final em torno de 9,0, sendo que para os ensaios neste item foram necessários cerca de 3 g de base e o pH só necessitava ser elevado até 8,75.

Na triplicata dos ensaios 23, 24 e 25 o pH foi fixado em 8,75, decisão tomada a partir dos ensaios 21, 22 e 23, e a proporção molar de fósforo e magnésio foi variada de 1,0 até 2,0 para a investigação do efeito do aumento da proporção molar dos reagentes na remoção de amônia. Na Tabela 30 é mostrado que a amônia atingiu níveis de remoção superiores a 98% e a melhor proporção molar de fósforo considerada foi a do jarro 3, correspondendo a 1,4 mol de fósforo e magnésio por mol de amônia presente no lixiviado bruto.

Tabela 30 Resultados dos Ensaios 23, 24 e 25 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final fixo em 8,75 e proporção molar de Mg^{2+} e PO_4^{3-} variando de 1,0/1,2/1,4/1,6/1,8/2,0.

Amostra	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Proporção molar P e Mg	-	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
pH _{inicial}	8,10±0,11	6,71±0,11	6,59±0,06	6,50±0,06	6,48±0,06	6,48±0,05	6,50±0,06
pH _{final}	8,10±0,11	8,77±0,02	8,76±0,01	8,75±0,01	8,76±0,02	8,76±0,01	8,77±0,01
NH ₃ (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1836,1±0,0	308,4±20,0	70,3±13,6	21,9±1,1	25,8±2,6	25,5±1,5	24,1±3,6
Remoção de amônia (%)	-	83,2±1,1	96,2±0,7	98,8±0,1	98,6±0,1	98,6±0,1	98,7±0,2
DQO (mg/L)	2631±162	2304±125	2312±168	2225±124	2283±81	2254±96	2327±44
P (mg/L)	22,1±1,5	19,0±1,0	49,1±9,9	98,4±13,4	117,4±14,7	136,1±25,2	155,6±26,4
Condutivid. (mS)	28,03±0,24	48,10±0,41	51,46±0,48	56,36±0,87	62,63±0,92	66,85±0,78	71,04±1,00

Apesar do bom resultado na remoção da amônia, a concentração residual de fósforo a partir do jarro 2 foi considerada alta (superior a 49 mg.L⁻¹) e assim decidiu-se pela realização de mais uma triplicata de ensaios com as proporções molares de amônia e fósforo fixas em 1,0 e 1,4, respectivamente, e a proporção de magnésio variada de 1,4 até 2,2. Os resultados dos ensaios 26, 27 e 28 estão expressos na Tabela 31.

Tabela 31 Resultados dos Ensaio 26, 27 e 28 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final fixo em 8,75, proporção molar PO_4^{3-} fixa em 1,4 e de Mg^{2+} variando de 1,4/1,6/1,7/1,8/2,0/2,2.

Amostra	Bruto	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Proporção molar de Mg	-	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2
pH 0	8,05±0,04	6,48±0,11	6,39±0,07	6,36±0,05	6,34±0,06	6,30±0,06	6,38±0,09
pH F	8,05±0,04	8,76±0,02	8,76±0,01	8,75±0,01	8,75±0,01	8,75±0,01	8,76±0,01
NH_3 (mg.L ⁻¹ N-NH ₃)	1836,1±0,0	26,9±4,1	22,3±2,1	16,4±2,8	15,6±5,8	11,9±2,1	17,3±0,8
Remoção de amônia (%)		98,5±0,2	98,8±0,1	99,1±0,2	99,2±0,3	99,4±0,1	99,1±0,0
DQO (mg/L)	2688±126	2730±849	2668±825	2713±616	2494±441	2573±645	2531±492
P (mg/L)	23,1±1,1	123,8±13,1	42,3±3,6	37,4±3,6	34,9±1,7	35,4±4,4	28,7±2,0
Condutivid. (mS)	27,81±0,81	56,35±1,91	59,27±1,55	62,46±3,34	66,15±1,49	67,35±4,03	71,96±2,24

Pela análise da Tabela 31 percebe-se que a adição de magnésio em excesso é efetiva para diminuição da concentração de fósforo no efluente final, porém não de forma crescente. A partir do jarro 2, com proporção de fósforo de 1,4 e magnésio de 1,6, a concentração residual de fósforo não diminui significativamente. Como o objetivo principal do trabalho é a remoção da amônia presente no lixiviado, a proporção molar de magnésio escolhida como ideal foi a do jarro 4 (1,8), pois nestas condições a concentração final de amônia ficou abaixo dos limites estabelecidos pela legislação (20 mg.L⁻¹) com uma margem de segurança e melhor custo-benefício. Desta forma, as proporções molares escolhidas para o ensaio final foram de 1,4 para o fósforo e 1,8 para o magnésio, com o pH final ajustado em 8,75.

Na Tabela 32 são apresentados os resultados do ensaio final, com o pH fixo em 8,75, a proporção molar de fósforo fixa em 1,4 e a de magnésio fixa em 1,8. A remoção de amônia foi superior a 99%. A concentração de fósforo no efluente foi superior à concentração do lixiviado bruto.

Tabela 32 Resultados Ensaio 29 - ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final fixo em 8,75, proporção molar de PO_4^{3-} fixa em 1,4 e de Mg^{2+} fixa em 1,8

Amostra	Bruto	J1	J2	J3	Média	Desv. Pad.
pH 0	8,25	6,34	6,35	6,58	6,42	0,14
pH F	8,25	8,76	8,74	8,76	8,75	0,01
NH₃ (mg.L⁻¹ N-NH₃)	1836,1	9,7	9,3	6,7	8,6	1,6
Remoção de amônia (%)		99,5	99,5	99,6	99,5	0,1
DQO (mg/L)	2668	2395	2320	2345	2353	38
P (mg/L)	23,1	42,8	48,6	47,9	46,4	3,2
NTK (mg/L N-NTK)	1857,2	45,1	38,6	28,3	37,3	8,5
Condutivid. (mS)	27,20	63,28	62,96	63,04	63,09	0,17
Mg (mg/L)	120	1680	1440	1380	1500	159
Norg	21,1	35,4	29,3	21,6	28,8	6,9

5.4 Análise do precipitado

Como descrito no item 4.3.4, no Ensaio 29 foi realizada a coleta do lodo dos jarros 1 e 3 e o precipitado foi analisado quando à presença de alguns metais (cromo - Cr, níquel - Ni, cádmio - Cd, chumbo - Pb, zinco - Zn e cobre - Cu). Os resultados mostrados na Tabela 33 indicam que, dos metais analisados, apenas o níquel e o chumbo foram detectados.

Tabela 33 Resultados das análises de metais do Ensaio 29 (ajuste de pH após a adição dos reagentes, pH final fixo em 8,75, proporção molar de PO_4^{3-} fixa em 1,4 e de Mg^{2+} fixa em 1,8) - lixiviado bruto, tratados e lodo

Amostras	Cr (mg.kg^{-1})		Ni (mg.kg^{-1})		Cd (mg.kg^{-1})		Pb (mg.kg^{-1})		Zn (mg.kg^{-1})		Cu (mg.kg^{-1})	
	LD*	Valor	LD*	Valor	LD*	Valor	LD*	Valor	LD*	Valor	LD*	Valor
Bruto	0,088	0,10	0,12	0,37	0,13	< 0,13	0,16	0,08	0,2	< 0,2	0,5	< 0,5
J1		< 0,088		0,74		< 0,13		0,25		< 0,2		< 0,5
J2		< 0,088		0,77		< 0,13		0,25		< 0,2		< 0,5
J3		< 0,088		0,72		< 0,13		0,19		< 0,2		< 0,5
Lodo J1		< 0,088		0,23		< 0,13		0,22		< 0,2		< 0,5
Lodo J3		< 0,088		0,21		< 0,13		0,23		< 0,2		< 0,5

*LD – Limite de Detecção

Pela resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) Nº 375 de 2006 a quantidade permitida de níquel em amostras sólidas é de 420 mg/kg e de chumbo é de 300 mg/kg. As quantidades destes metais detectadas no lixiviado bruto, tratado e no lodo da estruvita foram muito inferiores aos limites permitidos pela legislação. Estes resultados indicam um ótimo potencial de utilização do precipitado de forma direta como fertilizante, permitindo a reciclagem de nutrientes. É interessante observar que as concentrações de níquel e chumbo do lixiviado tratado foram superiores às concentrações do lixiviado bruto, indicando que a adição dos reagentes provavelmente contribuiu para o aumento da concentração dos metais no efluente, uma

vez que o fabricante assegura uma concentração máxima de certos contaminantes (Tabelas 6 e 7).

Além dos metais, foi realizada a análise do carbono orgânico total do lixiviado bruto, tratado e do precipitado. Os resultados estão expressos pela Tabela 34. Para as amostras sólidas, a concentração de carbono foi tão pequena a ponto de se conseguir apenas a leitura do carbono total da amostra, evidenciando o caráter altamente inorgânico do precipitado formado e reforçando a seletividade da formação e precipitação da estruvita.

Tabela 34 Resultados para o Carbono Orgânico Total do lixiviado e do lodo

Amostra	Carbono Orgânico Total
Lixiviado Bruto	882,6 mg.L ⁻¹
Lixiviado Tratado	754,3 mg.L ⁻¹
Precipitado J1	Carbono total: 0,6%
Precipitado J3	Carbono total: 0,6%

6 Conclusões

A partir da análise dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- a precipitação química por formação de estruvita foi efetiva na remoção do nitrogênio amoniacal do lixiviado, atingindo níveis de remoção superiores a 99% e concentrações residuais inferiores a $20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$;

- a melhor condição para a formação da estruvita foi atingida com o ajuste de pH posterior à adição de reagentes e o melhor pH para a remoção de estruvita, considerando-se a mínima concentração residual de amônia no efluente tratado, foi 8,75;

- a proporção molar mais adequada de $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ para os reagentes estudados foi 1,8:1,4:1,0 para a remoção do nitrogênio amoniacal;

- nas condições consideradas ideais para a remoção de amônia, a concentração residual de fósforo ainda foi insatisfatória, evidenciando a necessidade de um tratamento complementar para a remoção deste elemento.

- a adição dos reagentes ao lixiviado bruto provoca uma significativa redução da alcalinidade do mesmo, resultando em uma menor quantidade de alcalinizante a ser adicionado ao lixiviado para a correção do pH;

- a precipitação química foi altamente seletiva, levando a uma baixa concentração de matéria orgânica no precipitado, propiciando um efluente com DQO compatível com a DQO afluente;

- o precipitado formado apresentou concentrações dos metais analisados inferiores àquelas previstas na legislação (CONAMA 375/2006), apontando o potencial de utilização do mesmo como fertilizante;

7 Recomendações

Para trabalhos futuros, recomenda-se a avaliação da adição de outras fontes de fósforo e magnésio para a formação da estruvita, a avaliação econômica da utilização da estruvita como fertilizante, a busca da remoção seletiva de fósforo e uma avaliação mais profunda da qualidade do precipitado formado.

Referências

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419**: apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos: procedimentos. Rio de Janeiro, 1992.
2. AMORIM, A. K. B. LANGE, L.C. JUCÁ, J. F.T. MOREIRA, F.A. MORAVIA, W.G. MORETTO, M. R. D.SILVA, F. M.S. LINS, E. A. M. Tratamento Físico-químico de Lixiviados: estudos em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e reagente de fenton. In: PROSAB. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. Cap. 4.
3. ABRELPE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2010**. Disponível em: < <http://www.abrelpe.org.br/downloads/Panorama2010.pdf>>. Acesso em: 14 jun 2011. 16h12.
4. APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20 ed. Baltimore: United Book, 1998.
5. BACCAN, N. ANDRARDE, J.C. GODINHO, O.E.S. BARONE, J.S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. São Paulo: Edgard Blücher, 1979.
6. BOCCHIGLIERI, Miriam Moreira. **Os Lixiviados dos Aterros Sanitários em Estações de Tratamento dos Sistemas Públicos de Esgotos**. 2010, 257p. Tese (Doutorado em Saúde Ambiental), Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.
7. BOSCOV, Maria Eugenia Gimenez. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 248 p.

8. BOUROPOULOS, Nicolaos; KOUTSOUKOS, Petros. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. **Journal Of Crystal Growth**, v. 213, p. 381-388. 2000.
9. BRASIL. Decreto-lei nº 11.445 de 5 de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; altera as Leis nºs 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 5 jan. 2007.
10. BRASIL. Decreto-lei 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos, altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2 ago. 2010.
11. CAMÕES, M. F. A água do mar tem tudo. **Química**, v. 101, p. 56-57, Abr-Jun 2006. Sociedade Portuguesa de Química. 2006. Disponível em: <http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_101_056_24.pdf>. Acesso em 04 jan 2012.
12. CLÉMENT, Bernard; MERLIN, Gérard. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. **The Science Of The Total Environment**, v. 170, p. 71-79. 1995.
13. CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaeróbios**, v. 5, 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2007.
14. [CONAMA] Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções CONAMA**, nº 357, 17 de março de 2005. Disponível em:<www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em: 20 jun. 2011.

15. [CONAMA] Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções CONAMA**, nº 375, 29 de agosto de 2006. Disponível em: <www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em: 05 jul. 2011.
16. [CONAMA] Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções CONAMA**, nº 430, 13 de maio de 2011. Disponível em: <www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em: 20 jun. 2011.
17. [CONSEMA] Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resoluções CONSEMA**, nº 128, 2006. Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br>> Acesso em: 08 fev. 2012.
18. DIAMADOPOULOS, Evangelos; BENEDEK, Andrew. The precipitation of phosphorus from wastewater through pH variation in the presence and absence of coagulants. **Water Research**, v. 18, n. 9, p. 1175-1179.1984.
19. DINIZ, Débora Tolentino Luzzi. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro de resíduos sólidos por precipitação química com formação de estruvita**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2010. Disponível em: <http://repositorio.bce.unb.br/bitstream/10482/9057/1/2010_DeboraTolentinoLuzziDiniz.pdf>. Acesso em: 01 maio 2012.
20. DOYLE, James; PARSONS, Simon. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, p. 3925-3940, 2002.
21. [EPA] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3020A**: acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by GFAA Spectroscopy. EUA: EPA, 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3020a.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2011_a.

22. [EPA] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B**: acid digestion of sediments, sludges and oils. EUA: EPA, 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2011_b.
23. EMERSON, Kenneth. et al. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. **Journal Fish. Res. Board Can.**, v. 32, n. 12, p.2379-2383, 1975.
24. FLECK, Eduardo. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. 323 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003. Disponível em: <<http://www.resol.com.br/textos/Tese%20Eduardo-trat%20lixiviado%20POA.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2011.
25. GALLOWAY, J. N. ABER, J. D. ERISMAN, J. W. SEITZINGER, S. P. HOWARTH, R. W. COWLING, E. B. COSBY, B. J. The Nitrogen Cascade. **BioScience**, v. 53, n. 4, p. 341-356. Abr. 2003. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/10.1641/0006-3568%282003%29053%5B0341%3ATNC%5D2.0.CO%3B2>>. Acesso em: 04 jan. 2012.
26. GIORDANO, Gandhi. **Análise e formulação de processos para tratamento dos chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos**. 2003. 257 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciência Dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003. CD-ROM.
27. GOMIDE, Reynaldo. **Operações unitárias**. São Paulo, SP: 1980.
28. GUIMARÃES, José Roberto; NOUR, Edson Aparecido. **Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial, p. 19-30. Maio, 2001.

29. HE, S. ZHANG, Y. YANG, M. DU, W. HARADA, H. Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate. **Chemosphere**, v. 66, p. 2233-2238. 2007.
30. HELOU, Luiz Carlos. **Otimização de estações de tratamento de esgoto convencionais por lodos ativados com aproveitamento dos efluentes para reuso**. 2000. 261 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Epusp, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
31. IACONI, C. PAGANO, M. RAMADORI, R. LOPEZ, A. Nitrogen Recovery from a stabilized municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1732-1736. 2010.
32. [IBGE] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. 2008. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 24 jan, 2011.
33. [IBGE] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo 2010**. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 12 dez, 2011.
34. IPT/CEMPRE – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS / COMPROMISSO EMPRESARIAL COM A RECICLAGEM. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. 2 ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.
35. KIM, D. RYU, H. D. KIM, M. KIM, J. LEE, S. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 146, p. 81-85. 2006.

36. KIPERSTOCK, Asher; NASCIMENTO, Francisco Ramon Alves do; KIPERSTOCK, Alice Costa. O tratamento em separado da urina e das fezes é uma solução viável ou uma utopia? **Revista Dae**, n. 183, p.38-42, maio de 2010.
37. LANGE, Liséte Celina, AMARAL, Miriam Cristina Santos do. Geração e Características do Lixiviado. In: PROSAB. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. Cap 2.
38. LEITE, Valderi Duarte. Estudo do processo de stripping de amônia de lixiviado de aterro sanitário. In: PROSAB. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. Cap 3.
39. LIMA, Luiz Mario Queiroz. **Estudo da influência da reciclagem de chorume na aceleração da metanogênese em aterro sanitário**. 1988. 242 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1988.
40. LI, X. Z.; ZHAO, Q. L. Inhibition of microbial activity of activated sludge by ammonia in leachate. **Environmental International**, v. 28, p. 961-968. 1999.
41. LI, X. Z., ZHAO, Q. L., HAO, X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Waste Management**, v. 19, p. 409-415. 1999.
42. LO, Irene M.-C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. **Environment International**, v. 22, n. 4, p. 433-442, 1996.
43. MARTINS, C. R. PEREIRA, P. A. P. LOPES, W. A. ANDRADE, J. B. Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: A Importância da Química na Atmosfera. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 5, p. 28-41. Novembro, 2003.

44. MARTTINEN, S. K. KETTUNEN, R.H. SORMUNEM, K.M. SOIMASUO, R. M. RINTALA, J. A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**, v. 46, p. 851-858. 2002.
45. MAURER, M.; SCHWEGLER, P.; LARSEN, T. A. Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 37-46. 2003.
46. METCALF & EDDY, INC. Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse. 3 ed. International Edition. Revisada por TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.L. Singapore: Mc Graw-Hill, 1994, 1334 p.(Mc Graw-Hill series in water resources and environmental engineering).
47. MICHALOWSKY, Tadeusz; PIETRZYK, Andrzej. A thermodynamic study of struvite + water system. **Talanta** v. 68, p.594-601. 2006.
48. MILLER, Gregory C. Ammonia: Chemical of the month. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 5, p. 424-426. 1981.
49. MUNCH, Elisabeth; BARR, Keith. Controlled struvite crystallization for removing phosphorous from anaerobic digester sidestreams. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 151-159. 2001.
50. O'LEARY, Philip; CANTER, Larry; ROBINSON, William. Land Disposal. In: ROBINSON, William (Editor). **The Solid waste handbook**. Estados Unidos: Wiley Interscience, 1986. p. 259-376.
51. PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES. 2005.

52. POVINELLI, Jurandy; ALÉM SOBRINHO, Pedro. Introdução. In: PROSAB. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

53. RENO, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal Of Hazardous Materials**, n. 150 , p.468-493, 2008.

SOUTO, Gabriel D'arrigo de Brito. **Lixiviados de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2009.

54. SOUTO, Gabriel Darrigo de Brito; POVINELLI, Jurandy. Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. In: 24° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2007, Belo Horizonte. **Anais...** . Belo Horizonte: Abes, 2007.

55. TEIXEIRA, Eglé Novaes. Modelo integrado de gestão de resíduo sólido. In: SILVA, Fábio César da; PIRES, Adriana M.; RODRIGUES, Mário Sérgio; BARREIRA, Luciana (Org.). **Gestão pública de resíduo sólido urbano: compostagem e interface agro-florestal**. 1. ed. Botucatu – SP: FEPAF, p. 25-52, 2009. cap. 2.

56. ZHANG, Tao; DING, Lili; HEN, Hongqiang. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 166, p.911-915, 1 jan. 2009.