



III-405 – PRECIPITAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL NA FORMA DE ESTRUVITA EM LIXIVIADO DE ATERRO ANTIGO

Lídia Yokoyama⁽¹⁾

Engenheira Química pela UFPa. Mestre em Engenharia Metalúrgica - PUC-RJ. Doutora em Química - PUC-RJ. Professora Adjunta do Depto de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ.

Juacyara Carbonelli Campos

Engenheira Química pela Escola de Química/UFRJ. Doutora em Engenharia Química/Tecnologia Ambiental pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química - UFRJ.

Pablo Figueiredo Schilling

Engenheiro Químico pela Escola de Química – EQ/UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ/UFRJ

Luigi Cardillo

Engenheiro Químico pela Faculdade Politécnica de Milão (Itália) em 1970 - Diploma revalidado pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em 1984.

Responsável técnico da AQUAPRO Engenheiros Associados S/C Ltda

Bárbara Rodrigues Pinto Ferro

Graduanda do curso de Engenharia Química pela Escola de Química – EQ/UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Processos Inorgânicos. Escola de Química - UFRJ. Centro de Tecnologia - Bloco E - sala E 206 Ilha do Fundão - CEP 21949-900. Tel. (21) 2562-7640. Fax. (21). e-mail. lidia@eq.ufrj.br.

RESUMO

Aterros sanitários antigos apresentam elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal no seu lixiviado. Tratamento do lixiviado com altos teores de amônia tem apresentando dificuldade na degradação biológica da matéria orgânica. Uma tecnologia que pode ser empregada na remoção da amônia é a sua precipitação sob a forma de estruvita. A vantagem da geração da estruvita é a possibilidade de ser usada como fertilizante. O presente estudo trata da remoção de nitrogênio amoniacal sob a forma de estruvita ((Mg(NH₄)PO₄.6H₂O) em soluções de lixiviado de aterros sanitários. Foi usado amostra de lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ), aterro este antigo, e, portanto, com concentrações elevadas de N-NH₃. Para possibilitar a precipitação do N-NH₃ como estruvita, é necessária a presença de substâncias participantes como o Mg e P-PO₄, os quais foram supridos pela adição de ácido fosfórico e hidróxido de magnésio. Foi utilizado um planejamento fatorial estatístico de experimentos sendo as variáveis independentes, o pH inicial após adição de ácido fosfórico, a quantidade de magnésio adicionada como hidróxido de magnésio e o pH de precipitação da estruvita (pH_{final}). A variável resposta foi a remoção de nitrogênio amoniacal. As variáveis excesso estequiométrico de magnésio, pH_{final} e interação pH_{H₃PO₄}/excesso estequiométrico de magnésio mostraram efeito significativo e positivo na remoção de nitrogênio amoniacal.. Foram alcançadas remoções de até 90% do nitrogênio amoniacal contido no lixiviado utilizando-se 75 % de excesso estequiométrico de fosfato e 200% de excesso estequiométrico de Magnésio.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, Aterro Sanitário, Remoção, Nitrogênio Amoniacal, Estruvita.

INTRODUÇÃO

Resíduos sólidos depositados em células de aterro sanitário são submetidos a processos de decomposição química e biológica, dando origem a efluentes líquidos e gasosos. A fração líquida, o lixiviado, é formada pela umidade contida nos resíduos e pelo aporte das precipitações pluviométricas e outros tipos de infiltrações que percolam as camadas do aterro, carregando os produtos de degradação (KJELDSEN *et al.*, 2002; BAUN *et al.*, 2003).

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido escuro, de odor desagradável, contendo concentrações variadas de substâncias orgânicas e inorgânicas. A composição química e microbiológica do lixiviado é bastante complexa e variável, uma vez que, além de depender das características dos resíduos depositados, é influenciada pelas



condições ambientais, pela forma de operação do aterro e, principalmente, pela dinâmica dos processos de decomposição que ocorrem no interior das células (EL FADEL *et al.*, 2002; KJELDSSEN *et al.*, 2002).

Segundo Cammarota *et al.* (1994) e Mannarino (2003), o tratamento de lixiviado de aterros sanitários têm mostrado dificuldade para a degradação biológica da matéria orgânica, em decorrência da elevada concentração de amônia (500 a 2000 mg/L), principalmente daqueles aterros mais antigos, onde os teores de amônia são maiores que 1000mg/L. Além disso, o tratamento biológico não tem demonstrado eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal em níveis permitidos pela legislação para descarte.

Uma alternativa para contornar esse problema é a prévia remoção da amônia que usualmente é realizado por arraste com ar ou por nitrificação/desnitrificação biológica. Entretanto, o processo de arraste com ar envolve consumo de energia para aquecimento do lixiviado ou do ar de arraste, já que a pressão de vapor diminui com a temperatura, favorecendo o transporte de massa da amônia da fase aquosa para a gasosa (LI e ZHAO, 2003; KIM *et al.*, 2007). No processo de nitrificação biológica são necessários aproximadamente 4,3 mg de O₂ para oxidar 1 mg de nitrogênio amoniacal para nitrato. O processo de desnitrificação biológica converte o nitrato em gás nitrogênio (N₂) (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Por outro lado, é sabido que o nitrogênio amoniacal pode ser precipitado, na forma de um sal de amônio e magnésio (estruvita- Mg(NH₄)PO₄.6H₂O), de baixa solubilidade, sendo utilizada, inclusive, em análise qualitativa para reconhecimento do íon fosfato em soluções aquosas (LI e ZHAO, 2003; ALI e SCHNEIDER, 2006; KIM *et al.*, 2007; MICHALOWSKI e PIETRZYK, 2006). A grande vantagem dessa rota em recuperar a amônia é poder usar os produtos obtidos (sulfato de amônio e estruvita) como fertilizantes nas culturas vegetais. A propriedade fertilizante da estruvita tem sido utilizada desde a década de 60 na Alemanha e nos Estados Unidos (SCHUILLING e ANDRADE, 1998). Devido à baixa solubilidade em soluções de água e do solo, a estruvita de liberação lenta foi encontrada como uma fonte altamente eficaz de fósforo, nitrogênio e magnésio para plantas com aplicação foliar e do solo.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo estudar a remoção de nitrogênio amoniacal sob a forma de estruvita (Mg(NH₄)PO₄.6H₂O) em soluções de lixiviado de aterros sanitários (chorume). Para isso, foram avaliadas as condições experimentais que proporcionam um maior rendimento de remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho através de um planejamento fatorial experimental.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido usando-se amostra de chorume do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ), aterro este antigo, e, portanto, com concentrações elevadas de N-NH₄⁺. Para possibilitar a precipitação do N-NH₄⁺ como estruvita, é necessária a presença de substâncias participantes como o Mg e P-PO₄, os quais foram supridos pela adição de ácido fosfórico e hidróxido de magnésio.

-Ensaio Preliminares

Os experimentos foram realizados em um béquer contendo 300 mL de amostra do lixiviado sob agitação, com auxílio de um agitador mecânico Fisaton modelo 713. Esses ensaios tiveram como objetivo avaliar a influência da temperatura e da velocidade de agitação necessária para suprimir o efeito da difusão das espécies reagentes. Geralmente, no mecanismo de precipitação, a etapa de difusão dos íons reagentes até a superfície do cristal de estruvita para promover a reação de precipitação é lenta e o que faz na prática é submeter a uma agitação para permitir avaliar o efeito das variáveis na reação de precipitação. Ensaios preliminares adicionais foram realizados para investigar uma faixa adequada da concentração inicial de magnésio para auxiliar na definição dos limites do planejamento experimental.

Em decorrência das concentrações de fósforo e magnésio encontrados na amostra de lixiviado bruto estarem abaixo das concentrações estequiométricas necessárias para a reação de precipitação da estruvita, estes foram supridos através de adição de ácido fosfórico (PA) e de hidróxido de magnésio (PA). Para evitar a formação de grande quantidade de sal juntamente com a estruvita, reportado por Li *et al.* (1999) quando foi utilizado MgCl₂.6H₂O como fonte de magnésio e Na₂HPO₄.12H₂O como fonte de fosfato, o presente trabalho optou por utilizar as fontes de Mg e fosfato citados anteriormente.



Nos experimentos que visavam investigar a influência da temperatura, foi utilizado um banho termostatzado para controle da temperatura, tal como pode ser visto na Figura 1.



Figura 1 – Aparato experimental.

Os ensaios preliminares foram realizados da seguinte maneira:

- 1) Adição de Ácido fosfórico até que se alcançasse pH 4,0. Excesso estequiométrico de fosfato foi calculado de acordo com o volume de ácido adicionado;
- 2) Borbulhamento de ar durante 1 hora, para eliminar, por arraste com ar, a alcalinidade carbonácea sob a forma de CO_2 ;
- 3) Adição de uma quantidade pré-estabelecida de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (excessos estequiométricos de 20,100 e 200%);
- 4) Ajuste para pH 9,0 através da adição de NaOH 50%.

A escolha dos parâmetros $\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (pH de remoção de alcalinidade carbonácea), Excessos estequiométricos de magnésio e pH_{final} (pH de ajuste com NaOH) dos ensaios preliminares foram determinados de acordo com o seguinte:

O ácido fosfórico foi adicionado até atingir um $\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ de 4,0 (excesso estequiométrico de 75% de fosfato). Os excessos estequiométricos de fosfato foram calculados de acordo com o volume de ácido fosfórico adicionado para que se alcançasse o pH desejado. Este valor de $\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ foi escolhido devido à remoção de alcalinidade carbonácea sob a forma de CO_2 , através do borbulhamento de ar.

Os valores de excessos estequiométricos de 20, 100 e 200% de magnésio foram escolhidos devido ao estudo de Jaffer *et al.* (2002) o qual relatou que a remoção de fósforo e amônia de efluente sanitário, através da precipitação de estruvita, aumentou com excesso de dosagem de magnésio acima de 97%. Abaixo desta dosagem, ainda ocorreu a remoção de fósforo, mas não somente como estruvita. Para dosagens menores que esta, resultou em uma precipitação mista de estruvita e hidroxiapatita em decorrência da presença de cerca de 6 mg/L de cálcio.

O pH_{final} foi ajustado com adição de solução de NaOH 50% até pH 9,0 pois, de acordo com Michalowski e Pietrzyk (2006), a estabilidade da espécie NH_3 no equilíbrio físico-químico $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ aumenta a partir do pH 9,3 (20°C); com pH superiores a este, há perda de amônia sob forma gasosa. Buchanan *et al.* (1994) reportaram que a solubilidade mínima da estruvita é alcançada a pH 9,0 e Stratful *et al.* (2001) relataram em seus estudos que para a remoção efetiva de amônia na forma de estruvita, o pH deve estar acima de 8,5.



- Planejamento Fatorial Estatístico

Os experimentos de remoção de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita em lixiviado de aterro sanitário foram conduzidos segundo um planejamento fatorial de experimentos, a dois níveis. Foi avaliado o efeito das variáveis independentes pH após a adição de ácido fosfórico ($\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$), excesso estequiométrico de magnésio e pH após adição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pH_{final}) na remoção de nitrogênio amoniacal (variável dependente).

Todos os experimentos para o planejamento fatorial foram realizados à temperatura ambiente (25°C), velocidade de agitação de 250 rpm e 60 minutos de reação de acordo com os resultados encontrados nos ensaios preliminares.

Na Tabela 1, observam-se os valores correspondentes aos níveis das variáveis independentes do plano experimental. Os experimentos foram realizados de forma aleatória, de forma a minimizar os erros de execução.

Tabela 1 – Níveis das variáveis independentes do plano fatorial 2^3 para a remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado do aterro de Gramacho (RJ).

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-1)	Superior (+1)
$\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	4	5
Excesso Mg(%)	100	200
pH_{final}	7	9

O critério para as escolhas dos níveis inferior e superior de $\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ foi abalizado na remoção de alcalinidade carbonácea como descrita anteriormente. O critério para a escolha dos níveis de excesso de magnésio foi fundamentado nos resultados obtidos nos ensaios preliminares. No entanto, os níveis para o pH da solução de lixiviado após a adição de NaOH para proporcionar a precipitação da estruvita (descrito como pH_{final}) foi fundamentado na pesquisa de Li e Zhao (2003) pois quando se variou o pH_{final} de 7,0 para 9,0, a remoção de N-NH_3 de lixiviado de aterro sanitário bruto (em média 2750 mg/L de N-NH_3) com taxas molares de $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ de 1:1:1, aumentou significativamente.

- Metodologias Analíticas

Caracterização do Precipitado: A análise qualitativa do composto precipitado foi feita pela técnica da Difração de raios-x a qual foi efetuada no Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica (PUC-RJ).

Caracterização do Lixiviado Tratado: Na Tabela 2 são apresentadas as metodologias adotadas para a realização das análises do lixiviado tratado após a reação de precipitação da estruvita.

Tabela 3 – Metodologias analíticas para o lixiviado tratado.

Parâmetro	Tipo de método	Metodologia (*)
DBO_5	Potenciométrico	5210 B
DQO	Colorimétrico	5220 D
N-NH_3	Potenciométrico	4500- NH_3 D
Alcalinidade Carbonácea	Titulométrico	2320 B
Cloreto	Titulométrico	4500- Cl^- B
Fosfato	Espectrofotométrico	4500-P E
SST	Gravimétrico	2540 D
pH	Potenciométrico	4500- H^+ B
Magnésio residual	Absorção Atômica	-

(*) Metodologias descritas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).



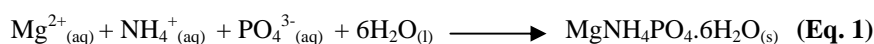
A concentração de magnésio residual após a precipitação da estruvita foi analisada através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica e foi efetuada no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da UFRJ.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

-Resultados dos Ensaios Preliminares

Efeito da Quantidade de Magnésio em pH 9,0+0,1

Foi avaliada a remoção de nitrogênio amoniacal usando excessos estequiométricos de magnésio de 20, 100 e 200%, a partir da reação 1, a temperatura ambiente (25°C), 200 rpm de velocidade de agitação, $\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ igual a 4 (75% de excesso estequiométrico de fosfato) e pH_{final} igual a 9. Pela reação nota-se que a relação molar estequiométrica de Mg:N:P é 1:1:1 para a formação de 1 mol de estruvita.



As quantidades mássicas das substâncias participantes da reação de precipitação da estruvita em relação à quantidade de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado estão relacionados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Quantidades mássicas dos excessos de magnésio empregados.

Substância	Quantidade Estequiométrica	20 % de Excesso Estequiométrico	100% de Excesso Estequiométrico	200% de Excesso Estequiométrico
N-NH ₃ no lixiviado	1020 mg/L	-	-	-
Mg(OH) ₂	3478 mg/L	4173 mg/L	6955 mg/L	10433 mg/L

Tabela 5 – Quantidades volumétricas dos excessos de fosfato empregados.

Substância	Quantidade Estequiométrica	75 % de Excesso Estequiométrico ($\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 4$)	50% de Excesso Estequiométrico ($\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 5$)
N-NH ₃ no lixiviado	1020 mg/L	-	-
H ₃ PO ₄	3,82 mL/L	6,68 mL/L	5,76 mL/L

Os resultados obtidos nos ensaios estão reportados na Figura 1, onde foram obtidas remoções em torno de 75 % para adição de excesso estequiométrico de magnésio igual a 100%, 93% para 200% de excesso e para 20% foi obtida uma baixa remoção de nitrogênio amoniacal (55,1%). O excesso estequiométrico de fosfato utilizado foi de 75%. Com a adição desta quantidade de fosfato como ácido fosfórico, o pH ficou em 4,0. Não foi observado aumento na remoção de nitrogênio amoniacal para tempos de reação maiores do que 60 min.

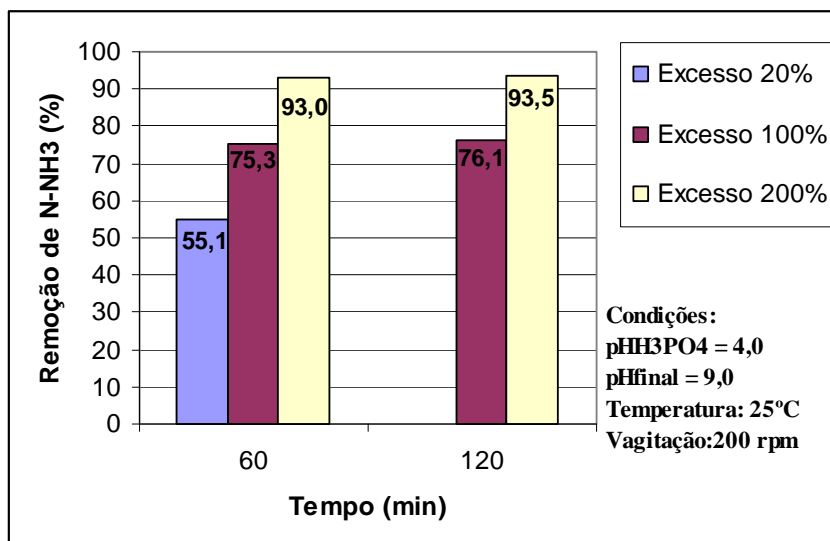


Figura 1 - Efeito do excesso estequiométrico de magnésio na reação de precipitação da estruvita.

O aspecto visual das amostras de lixiviado bruto e filtrado após a precipitação da estruvita com 75% de excesso estequiométrico de fosfato, com 100 e 200% de excesso estequiométrico de magnésio, pode ser visto na Figura 2. Observa-se que o aumento do excesso de magnésio ocasionou uma maior clarificação do lixiviado que pode estar associado à precipitação da estruvita e de outros compostos que possam ter precipitado paralelamente e/ou terem sido carregados pelos precipitados formados.

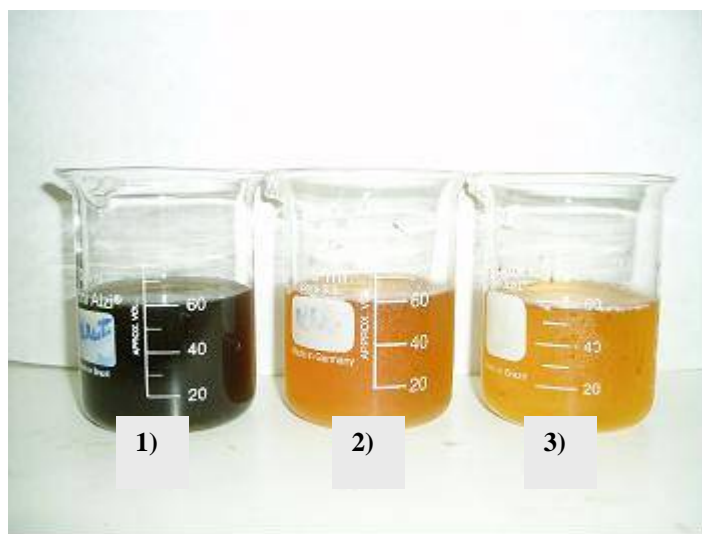


Figura 2 - Aspecto visual das amostras de (1) lixiviado bruto e amostras filtradas após precipitação da estruvita, com (2) 100% e (3) 200% de excesso estequiométrico de Mg, após 60 min de reação e 75% de excesso estequiométrico de fosfato.

-Efeito da temperatura

Foi avaliado o efeito da temperatura na remoção de nitrogênio amoniacal realizando ensaios a 25°C e 35°C, usando um excesso estequiométrico de magnésio de 200%, 200 rpm de velocidade de agitação, $\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ igual a 4 (75% de excesso estequiométrico de fosfato) e pH_{final} igual a 9. Os resultados estão reportados na Figura 3. Observa-se que no ensaio a 25°C não foi observada diferença na remoção de nitrogênio amoniacal com o tempo. O experimento a 35°C apresentou um pequeno aumento na remoção de amônia do tempo de reação de 60 para 120 min. Entretanto, como essa diferença foi de cerca de 5%, não se pode afirmar que esteja associada



à temperatura. É mais provável que esta diferença esteja relacionada à soma dos erros de execução e de análise. Pode-se então, considerar que nessa faixa de temperatura estudada não houve efeito pronunciado na remoção de nitrogênio amoniacal. Temperaturas superiores a 35°C não foram testadas em decorrência do custo energético associado.

Estes resultados foram diferentes aos encontrados por Aage et al (1997), que mostraram o efeito da temperatura na solubilidade da estruvita. Estes autores encontraram um aumento da solubilidade da estruvita até a temperatura de 50°C.

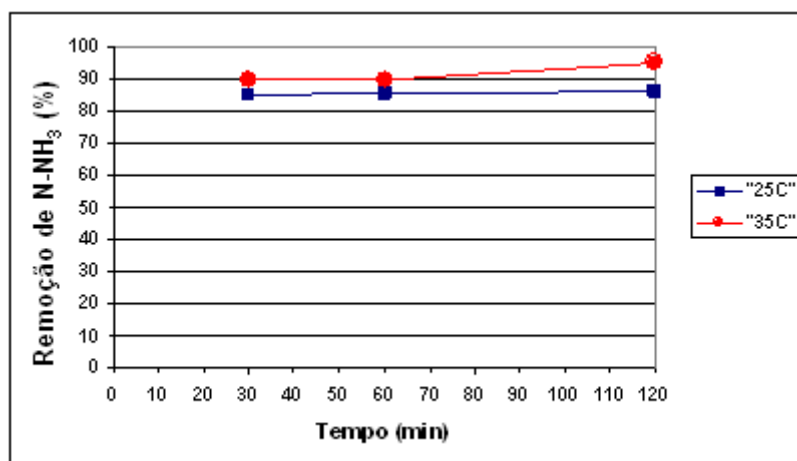


Figura 3 - Efeito da temperatura na remoção de nitrogênio amoniacal usando um excesso estequiométrico de magnésio de 200% e 75% de excesso estequiométrico de fosfato a pH 9.

- Efeito da Velocidade de Agitação

Foi avaliado o efeito da velocidade de agitação na eficiência de remoção de amônia do lixiviado proveniente do Aterro Metropolitano de Gramacho. A reação foi realizada com um excesso estequiométrico de magnésio de 200 %, a temperatura ambiente (25°C), pH_{H₃PO₄} igual a 4 (75% de excesso estequiométrico de fosfato) e pH_{final} igual a 9. Os resultados são reportados na Figura 4. Observa-se que uma velocidade de agitação de 250 rotações por minuto (rpm) foi a que melhor contribuiu para a redução da etapa de difusão dos íons reagentes do seio da solução para a superfície dos cristais de estruvita. Dessa forma, a velocidade de 250 rpm foi adotada para todos os experimentos posteriores.

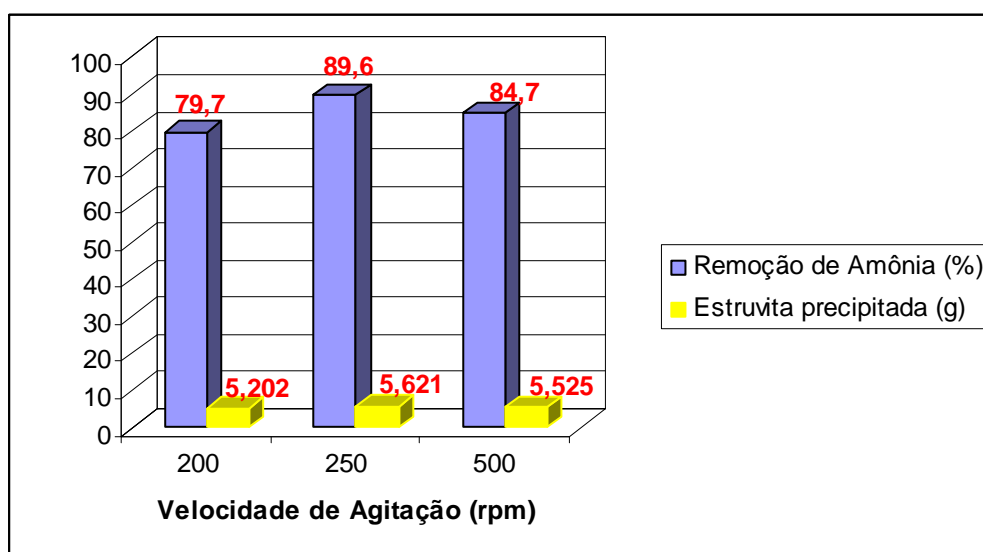


Figura 4 – Efeito da velocidade de agitação na remoção de amônia e precipitação da estruvita usando um excesso estequiométrico de magnésio de 200% e 75% de excesso estequiométrico de fosfato a pH 9.



-Planejamento Fatorial Estatístico

Após definição das variáveis que podem interferir no processo de precipitação, e a interação entre elas, foi executado um planejamento de experimentos e as condições e os resultados são apresentados na Tabela 6. O tempo de reação considerado para o cálculo de porcentagem de remoção de amônia foi de 10 minutos, pois após este tempo houve pouca variação na remoção do nitrogênio amoniacal, como mostrado na Figura 5.

Tabela 6 – Resultados experimentais nas diferentes condições do Planejamento experimental.

Exp.	Variáveis			Remoção de Amônia(%)		
	pH inicial (H ₃ PO ₄)	Excesso Esteq. Mg	pH final	Experimento	Réplica	Média
1	4	100%	7	71,9	68,9	70,4
2	5	100%	7	64,2	66,2	65,2
3	4	200%	7	78,3	78,9	78,6
4	5	200%	7	85,2	90,4	87,8
5	4	100%	9	72,6	76,5	74,6
6	5	100%	9	67,4	74,3	70,9
7	4	200%	9	90,5	91,8	91,1
8	5	200%	9	91,2	87,9	89,6

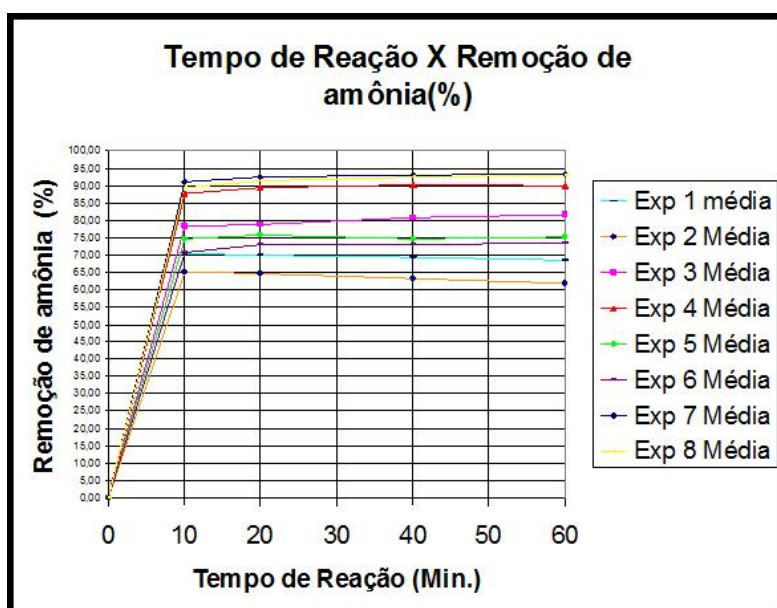


Figura 5 – Comparação entre as remoções médias dos experimentos realizados *versus* o tempo de reação.

O gráfico de Pareto representa uma forma rápida e clara de visualizar os efeitos estaticamente significativos discutidos anteriormente. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p=0.05$) devem ser considerados, ou seja, efeitos em que o t calculado é maior que o t tabelado. Os valores ao lado dos retângulos representam o valor do efeito das variáveis e interações nos experimentos. Só a análise desse gráfico diria quais variáveis são estatisticamente importantes, entretanto, decidiu-se apresentar as outras maneiras, a fim de validar as conclusões obtidas.

Observa-se no gráfico da figura 6, que o principal fator que afeta estatisticamente o processo de remoção de amônia de lixiviado de aterro sanitário é Excesso estequiométrico de magnésio, seguido de pH_{final} e Excesso Mg*pH_{H3PO4}.



A concentração de magnésio apresentou um efeito positivo nos experimentos. No entanto, várias pesquisas afirmam que a concentração de magnésio deve estar em concentrações estequiométricas e o excesso desse íon componente não altera substancialmente a remoção de amônia de efluentes em geral e lixiviados de aterros sanitários (Li *et al.*, 1999; Li e Zhao, 2003 ; Calli *et al.*, 2005). Pode-se presumir que a utilização da fonte de magnésio utilizada por este trabalho, diferente da usualmente utilizada ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), possa mudar a termodinâmica e cinética química da reação da estruvita. Segundo Stratful *et al.* (2001) os íons de magnésio contidos na solução é um fator limitante para a precipitação da estruvita e em pH 10, a quantidade de estruvita precipitada é diretamente proporcional à quantidade de magnésio adicionado na solução.

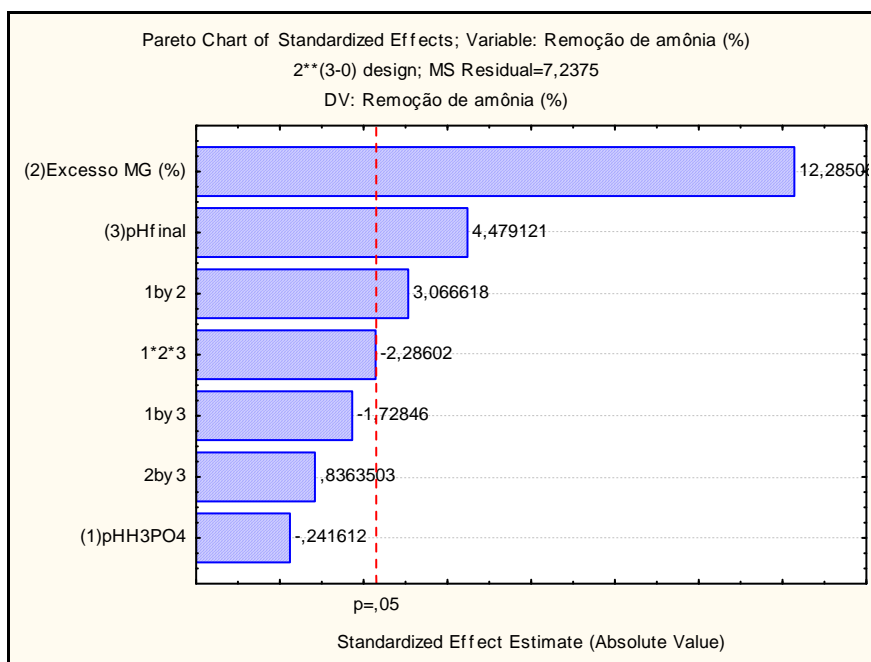


Figura 6 – Gráfico de Pareto obtido pelo software Statistica 7.0.

Os ensaios preliminares com 20% de excesso estequiométrico de magnésio demonstraram uma baixa eficiência de remoção de amônia, o que comprova que não é possível alcançar resultados satisfatórios com uma concentração estequiométrica de magnésio para os ensaios realizados por este trabalho.

A variável independente pH_{final} também apresentou efeito positivo e os resultados experimentais comprovam maiores eficiências quando esta variável está no seu nível superior ($\text{pH} = 9,0$). Dados termodinâmicos indicam que a estruvita apresenta menor solubilidade na faixa de pH de 9,0 e, portanto este resultado está de acordo com o valor que Ohlinger *et al.* (1998) encontraram para a solubilidade mínima da estruvita e isto foi comprovado também por Li *et al.* (1999), Calli *et al.* (2005) e Kim *et al.* (2007) devido à obtenção de altas remoções de nitrogênio amoniacal de lixiviados de aterros sanitários.

-Caracterização do Lixiviado Após a Reação de Precipitação da Estruvita

Como o experimento 7 foi o que obteve a maior remoção de nitrogênio amoniacal, o lixiviado deste experimento após a reação de precipitação de estruvita foi caracterizado sendo os resultados apresentados na Tabela 7. Todas as análises foram realizadas de acordo com os métodos descritos no capítulo da apresentação da metodologia.



Tabela 7 – Caracterização do lixiviado antes e após a reação de precipitação de estruvita.

Parâmetro	Unidade	Concentração (Antes da reação)	Concentração (Após a reação)
pH		8,55	9,00
N-NH ₃	mg/L	1020	65,7
DBO ₅	mg/L	139	104
DQO	mg/L	1675	1620
DBO ₅ / DQO	-	0,083	0,064
Cloreto	mg/L	2676	2652
P-PO ₄ ⁻³	mg/L	6	19,5
Alcalinidade Carbonácea (CaCO ₃)	mg/L	4320	791
Mg	mg/L	1,87	0,06
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	130	85

Observa-se que apesar do excesso de magnésio adicionado no experimento, a quantidade residual de magnésio no efluente tratado é muito pequena indicando que o magnésio não compromete a qualidade do efluente tratado. Esta quantidade reduzida de magnésio no lixiviado tratado não possibilita afirmar que todo o magnésio utilizado na reação tenha sido fonte para a precipitação de estruvita, podendo o mesmo ter reagido com outras substâncias contidas no lixiviado e precipitado sob a forma de outros produtos que não o objeto do estudo. Li e Zhao (2003) alertaram que é necessário um controle criterioso do pH com o intuito de evitar reações laterais tais como hidróxido de magnésio ($pK_s = 11,16$) ou $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($pK_s = 5,80$). Segundo Kim *et al.* (2007) os íons de Mg^{2+} predominantemente reagem com íons OH^- contidos nas soluções e produzem prontamente precipitados tais como $Mg(OH)_2$.

Observa-se que a concentração de fosfato aumentou substancialmente de 6 mg/L para 19,5 mg/L. Na reação de precipitação da estruvita foram adicionados 75% de excesso estequiométrico de fosfato (quantidade necessária para que o pH inicial alcançasse pH 4,0), conseqüentemente a quantidade de fosfato que não foi utilizada para a formação do precipitado de estruvita ficou disponível na sua forma solúvel no lixiviado tratado. No caso do lixiviado seguir para um tratamento biológico posterior, este residual de fosfato certamente contribuirá para o processo. Observou-se que a relação C:N:P do lixiviado tratado, em termos de DBO:N:P, é de 100:3.3:0.2. Conforme Metcalf & Eddy (2003) uma boa relação para o tratamento biológico seria de 100:5:1 em termos de DBO:N:P, verifica-se portanto que este lixiviado apresenta relação de nutrientes inferior a necessária pelos microrganismos atuantes num tratamento biológico posterior.

Alguns parâmetros do lixiviado tratado encontram-se acima dos padrões de descarte definidas pelas legislações vigentes, portanto não é possível descartá-lo num corpo d'água. As concentrações limites para descarte em corpos d'água de nitrogênio total e fósforo total, definidas pela NT-202.R-10 de dezembro de 1986, são de 10 mg/L e 1 mg/L respectivamente. Com esse dado fica evidente que esse lixiviado tratado necessita de uma outra etapa de tratamento para que as concentrações de nitrogênio amoniacal (65,7 mg/L) e fosfato (19,5 mg/L) alcancem os limites exigidos.

De acordo com DZ-205.R-6 republicada no DOERJ de novembro de 2007, a DBO necessita ser removida no



mínimo em 70%, evidenciando assim que a reação de precipitação de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita não foi capaz de alcançar esta exigência, obtendo-se uma remoção de 25% da DBO do lixiviado bruto. Essa mesma legislação limita a DQO para lixiviados de aterros sanitários em 200 mg/L estando muito abaixo da concentração obtida pelo lixiviado tratado (1620 mg/L).

É importante observar a alta recalcitrância do lixiviado tratado representada pela relação DBO_5/DQO . O baixo valor de 0,064 para esta relação demonstra a elevada idade do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ) e o tempo que os resíduos estão dispostos no mesmo.

Observaram-se remoções de aproximadamente 90% de amônia do lixiviado de aterro sanitário utilizando-se excesso de 75% de fosfato, 200 % de magnésio e com pH de precipitação no valor de 9. Esta remoção foi alcançada por Li *et al.* (1999), Li e Zhao (2003), Calli *et al.* (2005) e Kim *et al.* (2007). A diferença destes trabalhos para o presente estudo está na concentração de magnésio e nas fontes de fosfato e magnésio.

-Difração de raios x da Estruvita Precipitada

O difratograma obtido da análise qualitativa do precipitado formado pelo experimento 7 do planejamento fatorial de experimentos é apresentado na Figura 7. Nesta figura, estão os picos característicos de estruvita (na cor verde) e brucita ($Mg(OH)_2$) (na cor azul), indicando que o excesso de magnésio adicionado no estudo pode ser precipitado sob a forma de hidróxido de magnésio. Este resultado pode ser explicado através da solubilidade do hidróxido de magnésio que diminui na medida em que o pH da solução se aproxima do valor de 10, sendo comum o tamponamento de soluções em valores de pH próximos a 9 (STRATFUL *et al.*, 2001).

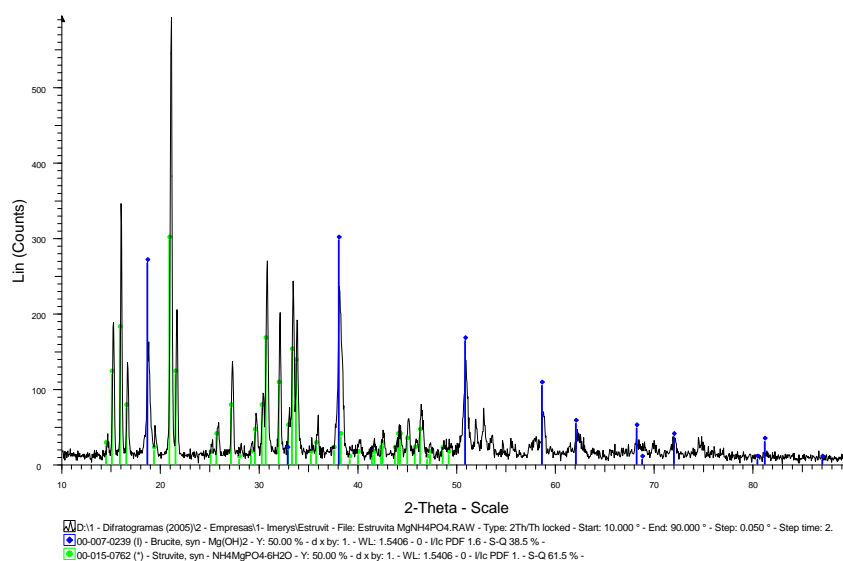


Figura 7 – Difratograma da estruvita precipitada no experimento 7 do planejamento fatorial.

CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que a remoção de nitrogênio amoniacal em lixiviado de aterro sanitário antigo por precipitação da estruvita é possível com remoções acima de 90%.

Ensaio preliminares permitiram definir as variáveis importantes no processo da precipitação da estruvita bem como os seus limites empregados em um planejamento fatorial de experimentos.

Nos ensaios preliminares, a variação da temperatura de 25 para 35°C não apresentou influência na remoção de nitrogênio amoniacal.

A variação da velocidade de mistura nos experimentos foi importante para a definição da velocidade de mistura que suprima o efeito da difusão das espécies reagentes na precipitação da estruvita. A velocidade de agitação encontrada foi de 250 rpm.



A análise estatística indicou que as variáveis excesso de magnésio adicionado, o pH de precipitação da estruvita (pH final) e a interação das variáveis $\text{pH}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ e excesso de magnésio influenciam na remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado, dentro das faixas estudadas. Estas variáveis e interação mostraram efeito positivo e significativo com 95% de grau de confiança.

Foi verificada uma significativa influência da quantidade de magnésio adicionada, com seu efeito positivo no processo, revelando que o aumento da quantidade de magnésio de um excesso estequiométrico de 100 para 200%, proporcionou um aumento significativo na remoção de nitrogênio amoniacal. Segundo o gráfico de pareto este efeito foi de 12,3 e três vezes maior do que o pH de precipitação.

O pH de precipitação da estruvita após a adição de magnésio mostrou um efeito positivo e significativo quando passou-se de 7 para 9, favorecido pela diminuição da solubilidade da estruvita em pH 9.

Os melhores resultados de remoção de nitrogênio amoniacal foram obtidas usando um excesso estequiométrico de 200% de magnésio, 75% de excesso estequiométrico de fosfato, pH de precipitação igual a 9, após a remoção de alcalinidade carbonácea, obtendo-se remoções em torno de 90%. No entanto, ficou evidente que nessas condições o custo associado com hidróxido de magnésio e ácido fosfórico é muito alto tornando esta tecnologia inviável para tratamento de grandes quantidades de lixiviado.

Nestas condições, o precipitado formado indicou a presença de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Apesar do excesso de magnésio de 200% estequiométrico adicionado, a análise de magnésio no lixiviado após a precipitação da estruvita indicou baixa concentração de magnésio de 0,06mg/L, mostrando que a qualidade do efluente tratado não foi comprometida.

O residual de fosfato inorgânico (ortofosfato) de 19,5 mg/L quando se usou um excesso estequiométrico de 75% certamente contribuirá o tratamento posterior biológico.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPERJ pelo apoio financeiro a pesquisa e também à Companhia Municipal de Limpeza Urbana - Rio de Janeiro (COMLURB) pela coleta de amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, M.I. ; SCHNEIDER, P.A. A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation. 2006. **Chemical Engineering Science**, **61**, p.3951-3961.
2. BAUN, A ; REITZEL, L.A. ; LEDIN, A. *et al.* Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark). 2003. *Journal of Contaminant Hydrology*. V. 65, (3-4), p.269-291.
3. BUCHANAN, J.R. ; MOTE, C.R. ; ROBINSON, R.B. Thermodynamics of struvite formation. 1994. *Transactions of the ASAE* 37, p.617-621.
4. CALLI, B.; MERTOGLU, B. ; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. 2005. *Chemosphere* 59, p.819-829.
5. CAMMAROTA, M.C. ; RUSSO, C. ; SANT'ANA Jr, G.L. Tratabilidade do Chorume Gerado no Aterro Sanitário metropolitano do Rio de Janeiro. 1994. In: *Anais do I Encontro Brasileiro de Ciências Ambientais*, vol. 2, p.453-473.
6. EL FADEL, M. ; KHOURY, R. Modeling Settlement in MSW Landfills: a critical review. 2000. *Environmental Science and Technology*. V.30, (3), p.327-361.
7. JAFFER, Y ; CLARK, TA ; PEARCE, P, *et al.* Potential phosphorus recovery by struvite formation. 2002. *Water Research* , Volume 36, Issue 7, p.1834-1842.
8. KIM, D. ; RYU, H.D. ; KIM, M.S. *et al.* Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. 2007. *Journal of Hazardous Materials* 146, p.81-85.
9. KJELDSEN P. ; BARLAZ, M.A. ; ROOKER, A.P. *et al.* Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. 2002. *Environmental Science and Technology*, v. 32, p.297-336.



10. LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D. **Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation.** 1999. Waste Management V. 19, p. 409 – 415.
11. LI, X.Z ; ZHAO Q.L. **Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer.** 2003. Ecological Engineering 20, p.171-181.
12. MANNARINO, C.F. **Uso de wetland sub-superficial no tratamento de efluente de estação de tratamento de chorume por lodos ativados.** 2003. PEAMB, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil.
13. METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse.** 4^a ed., McGraw-Hill, New York, USA, 1334 p., 2003.
14. MICHALOWSKI, T. e PIETRZYK, A. **A thermodynamic study of struvite plus water system.** 2006. Talanta, 68, p.594-601.
15. OHLINGER, K.N. ; YOUNG, T.M. ; SCHROEDER, E.D. **Predicting struvite formation in digestion.** 1998. Water Research 32, p.3607–3614.
16. STRATFUL, I. ; SCRIMSHAW, M.D. ; LESTER, J.N. **Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate.** 2001. Water Research 35, N° 17, p.4191-4199.
17. TCHOBANOGLIOUS, G. ; BURTON, F. L. ; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** 2003. 1.819 p. 3ª Edição. McGraw-Hill. New York.