PABLO FIGUEIREDO SCHILLING

PRECIPITAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL NA FORMA DE ESTRUVITA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

EQ/UFRJ
2008

PRECIPITAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL NA FORMA DE ESTRUVITA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Pablo Figueiredo Schilling

Universidade Federal do Rio de Janeiro – Mestrado em Ciências

Lidia Yokoyama
D.Sc
Juacyara Carbonelli Campos
D.Sc

Rio de Janeiro
2008

PRECIPITAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL NA FORMA DE ESTRUVITA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Pablo Figueiredo Schilling

Dissertação submetida ao corpo docente da Escola de Química Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

_____ - Orientadora
Prof. Ldia Yokoyama, D.Sc

_____ - Orientadora
Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc

_____
Prof. Isaac Volschan Jr, D.Sc

_____
Prof. João Alberto Ferreira, D.Sc

_____
Prof. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha, Ph.D

RIO DE JANEIRO
2008

Schilling, Pablo Figueiredo.

Precipitação de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita de lixiviado de aterro sanitário / Pablo Figueiredo Schilling. – Rio de Janeiro, 2008.

xi, 108 f.:il.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (TPQB) – EQ, 2008.

Orientadoras: Lídia Yokoyama e Juacyara Carbonelli Campos

1. Remoção de Nitrogênio Amoniacal. 2. Estruvita. 3. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. I. Yokoyama, Lídia (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química.

Dedicatória:

Dedico esta dissertação a Deus, à minha família, aos amigos e à minha companheira Marines que sempre apoiaram as minhas decisões e deram o suporte necessário para a realização deste projeto.

Agradecimentos:

À Deus por esta oportunidade ímpar na minha vida de aprendizado. Este trabalho seria muito mais difícil de ser realizado sem a valiosa ajuda dos muitos amigos que fiz durante sua execução. A todos eles meus sinceros agradecimentos e especialmente aos seguintes:

Às minhas orientadoras Prof. Lídia Yokoyama e Prof. Juacyara Carbonelli Campos pelos conselhos, atenção, incentivo e muito carinho na orientação deste trabalho. Ao inestimável companheiro André Pereira pelo carisma e pela ajuda nos trabalhos de bancada, à Bárbara Ferro pela dedicação, seriedade e auxílio na realização deste trabalho, e também às amigas Fernanda Barbosa, Ivy Lago, Layla Freire e aos demais colegas do Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LabTare) da Escola de Química da UFRJ.

Ao Laboratório de Análise Química (LAQUIM) e à Prof. Iracema Takase do Instituto de Química da UFRJ, pelas análises de absorção atômica.

Ao Laboratório de Difração de raios-x do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio e ao Sr. Ronaldo Pedro da Silva, pela realização das análises de Difrações de raios-X.

Ao Eng. Luigi Cardillo (AQUAPRO Engenheiros Associados S/C Ltda.) pela valiosa colaboração científica e sugestões de idéias de pesquisas de aplicação tecnológica relevantes para o cenário sanitário nacional.

Ao Prof. Abraham Zakon (DPI/EQ/UFRJ) que durante a graduação incentivou-me a fazer o mestrado.

Ao Prof. Daniel Barreto (DPO/EQ/UFRJ) pelos sábios conselhos e boas conversas à respeito do mestrado e mercado de trabalho.

Finalmente aos amigos Leonardo, Leandro, Henrique, Luiz Eduardo pelo incentivo na realização deste projeto.

Ao Edital Faperj / Capes No. 05/2006 (Programa de Parceria da Pós-graduação-PPPG) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Edital Universal 2006 (CNPq) que viabilizou o desenvolvimento desta pesquisa pelo apoio financeiro.

À Companhia Municipal de Limpeza Urbana – COMLURB pelo fornecimento de amostra de lixiviado.

RESUMO

SCHILLING, Pablo Figueiredo**. Remoção de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita de lixiviado de aterro sanitário**. Orientadoras: Lídia Yokoyama e Juacyara Carbonelli Campos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; TPQB, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências).

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 ($(Mg(NH_4)PO_4.6H_2O)$ 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 $N\text{-}NH_3$. Para possibilitar a precipitação do $N\text{-}NH_3$ como estruvita, é necessária a presença de substâncias participantes como o Mg e $P\text{-}PO_4$, 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.

ABSTRACT

SCHILLING, Pablo Figueiredo**. Remoção de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita de lixiviado de aterro sanitário**. Orientadoras: Lídia Yokoyama e Juacyara Carbonelli Campos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; TPQB, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências).

Old sanitary landfills presents high ammoniac nitrogen concentrations in their leachates. Treatment of the landfill leachate with high ammonia content presents difficulty in the biological degradation of the organic load. A technology that can be used in the removal of ammonia is precipitation under the struvite form. The advantage of the generation of the struvite is the possibility of it to be used as fertilizing. The present study deals with the ammoniac nitrogen removal under the form of struvite ($Mg.NH_4.PO_4.6H_2O$) in solutions of sanitary landfill leachates. It was used sample of landfill leachate of Gramacho Metropolitan Landfill (Rio de Janeiro), wich contains high concentrations of N-NH_3. To make possible the precipitation of the N- NH_3 as struvite, is necessary the presence of the participant substances as Mg and P-PO_4, which had been supplied by the addition of phosphoric acid and magnesium hidroxide. The independent variables used in the factorial experimental design were initial pH after addition of phosphoric acid, the amount of magnesium added as magnesium hidroxide and pH of struvite precipitation (pH_{final}). The reply variable it was the ammoniac nitrogen removal. The stoichiometric magnesium excess, pH_{final} and stoichiometric interaction pH_{H3PO4}/stoichiometric magnesim excess variables had shown significant and positive effect in the ammoniac nitrogen removal. Removals of up to 90% of ammoniacal nitrogen contained in the sanitary landfill leachate had been reached using 75% of stoichiometric excess of phosphate and 200% of stoichiometric magnesium excess.

Lista de Siglas

A	Constante de Debye-Huckel
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
K_{ps}	Produto de Solubilidade
K_{so}	Produto de Solubilidade mínima da estruvita
LabTare	Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes
P_{sc}	Produto de Solubilidade condicional
pH	Potencial Hidrogeniônico
R^2	Coeficiente de Determinação
RPM	Rotações por minuto
RSUs	Resíduos Sólidos Urbanos
SST	Sólidos Suspensos Totais
UFC	Unidades Formadoras de Colônia
Z	Valência do íon
Ω	Constante de supersaturação da solução
μ	Força iônica
γ	Coeficiente de atividade iônica

Lista de Tabelas p.

Tabela 3.1 - Produtos finais do processo de degradação aeróbia dos RSU.....23
Tabela 3.2 Nível de biodegrabilidade DBO_5/DQO e qualidade do lixiviado.....29
Tabela 3.3 - Características do lixiviado gerado em aterros de diferentes regiões brasileiras.....30
Tabela 3.4 - Valores de K_{so} da estruvita relatados na literatura.....40
Tabela 3.5 - Equações de equilíbrio das diferentes espécies químicas envolvidas na solução de precipitação de estruvita.....41
Tabela 3.6 - Comparação entre diferentes estudos de precipitação de estruvita em lixiviados de aterros sanitários.....48
Tabela 4.1 - Níveis das variáveis independentes do plano fatorial 2^3 para a remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado do aterro de Gramacho (RJ)..... 56
Tabela 4.2 - Condições do plano fatorial 2^3 para a remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado do aterro de Gramacho (RJ).....57
Tabela 4.3 – Metodologias analíticas para o lixiviado tratado.....58
Tabela 5.1 - Quantidades mássicas dos excessos de magnésio empregados.....59
Tabela 5.2 - Quantidades volumétricas dos excessos de fosfato empregados..... 60
Tabela 5.3 - Resultados experimentais nas diferentes condições do Planejamento experimental..... 64
Tabela 5.4 - Tabela de análise de variância (ANOVA).....66
Tabela 5.5 - Efeitos calculados no planejamento experimental 2^3 através dos coeficientes e do erro padrão.....67
Tabela 5.6 - Caracterização do lixiviado antes e após a reação de precipitação de estruvita.....73
Tabela 5.7 – Estimativa de custos para fosfato e magnésio.....77

Lista de Figuras p.

Figura 3.1 - Balanço de DQO para degradação anaeróbia de matéria orgânica em aterros sanitários..... 27
Figura 3.2 - Seleção de processos para tratamento de lixiviado. 33
Figura 3.3 - Cristais da estruvita precipitada a partir de um efluente industrial..... 39
Figura 3.4 - Diagrama de dissociação x pH para as espécies do sistema carbonato. 49
Figura 3.5 – Difratograma padrão da estruvita.....51
Figura 4.1 - Aparato experimental.....53
Figura 5.1 - Efeito do excesso estequiométrico de magnésio na reação de precipitação da estruvita.....60
Figura 5.2 - 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.....61
Figura 5.3 - 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.....62
Figura 5.4 - 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.....63
Figura 5.5 - Comparação entre as remoções médias dos experimentos realizados *versus* o tempo de reação.....64
Figura 5.6 - Gráfico de valores previstos *versus* valores observados.....65
Figura 5.7 - Gráfico de Pareto obtido pelo s*oftware Statistica*.....69
Figura 5.8 - Gráfico cúbico elucidando os valores médios de eficiência de remoção de amônia nas diferentes condições testadas.....71

Figura 5.20 - Difratograma da estruvita precipitada no experimento 7 do planejamento fatorial..... 76

Sumário p.

1 INTRODUÇÃO.....15

2 OBJETIVOS.....18

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....19

3.1. Aterros Sanitários.....19

3.2 Lixiviado de Aterros Sanitários.....21

3.2.1 Fatores que Influenciam na Formação do Lixiviado..... 21

3.2.2 Fases de Decomposição do Resíduo.....22

3.2.3 Características do Lixiviado.....27

3.3 Tecnologias de Tratamento de Lixiviados..... 31

3.4 Tecnologias de Remoção Prévia de Nitrogênio Amoniacal em Sistemas de Tratamento de Efluentes.....34

3.4.1 Nitrificação/Desnitrificação Biológica..... 34

3.4.2 Arraste com Ar.....36

3.4.3 Precipitação da Estruvita.....38

3.4.3.1 Solubilidade da Estruvita.....39

3.4.3.2 Mecanismo da Precipitação da Estruvita.....46

3.5 Remoção de Alcalinidade Carbonácea.....49

3.6 Difração de Raios X.....50

4 MATERIAIS E MÉTODOS.....52

4.1 Amostra de Lixiviado.....52

4.2 Descrição dos Experimentos.....52

4.2.1 Ensaios Preliminares.....52

4.2.2 Planejamento Fatorial Estatístico.....55
4.3 Metodologias Analíticas..... 57
4.3.1 Caracterização do precipitado.....57
4.3.2 Caracterização do Lixiviado Tratado.....58

5 RESULTADOS E DISCUSSÂO.....59
5.1 Resultados dos Ensaios Preliminares.....59
5.1.1 Efeito da Quantidade de Magnésio em pH 9,0±0,1.....59
5.1.2 Efeito da temperatura.....61
5.1.3 Efeito da Velocidade de Agitação.....62
5.2 Planejamento Fatorial Estatístico.....63
5.2.1 Análise do Planejamento Fatorial.....65
5.3 Caracterização do Lixiviado Após a Reação de Precipitação da Estruvita.....72
5.4 Difração de Raios X da Estruvita Precipitada.....75
5.5 Estimativa de Custos.....77

6 CONCLUSÕES.....78

7 REFERÊNCIAS.....80

8 APÊNDICE.....93

1 INTRODUÇÃO

Em nenhuma fase do desenvolvimento humano se produziu tanto Resíduo Sólido Urbano (RSU) como atualmente. A composição e a quantidade dos resíduos produzidos estão diretamente relacionadas como o modo de vida dos povos, a sua condição sócio-econômica e a facilidade de acesso aos bens de consumo. Segundo Ramos (2004), em nosso planeta são gerados cerca de dois milhões de toneladas de resíduos domiciliar e comercial a cada dia, o que equivale a uma média de aproximadamente 0,7 kg/dia por habitante de área urbana.

Em função da complexidade do problema associado ao tratamento e à disposição dos resíduos sólidos, diversas alternativas têm sido propostas e estudadas ao longo das últimas décadas, dentre as que destacam processos de reciclagem, compostagem e incineração. Embora estas e outras técnicas demonstrem grande valor, a utilização de aterros sanitários como forma definitiva de disposição de resíduos sólidos urbanos continua sendo amplamente aceita e cada vez mais utilizada. Nos países da União Européia, do Mediterrâneo e nos Estados Unidos, por exemplo, os aterros sanitários correspondem à forma de disposição de resíduos mais utilizados nas últimas décadas (EL FADEL e KHOURY, 2000; CHRISTENSEN, 2001; DING *et al*., 2001; CASTILHO e BARCELÓ, 2001).

Resíduos sólidos depositados em células de aterro sanitário são submetidos a processos de decomposição química e biológica, dando origem a efluentes líquidos e gasosos. As fases gasosas, compostas por metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água, são liberadas para o meio ambiente, podendo ser queimadas ou aproveitadas como energia, se canalizadas (EL FADEL *et al*., 2002). 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; KJELDSEN *et al*., 2002).

O impacto produzido pelo lixiviado no meio ambiente é bastante acentuado principalmente em relação à poluição das águas. A percolação do lixiviado no aterro pode provocar a poluição das águas subterrâneas e superficiais, sendo que uma das primeiras alterações observadas é a redução do teor de oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, alteração da fauna e flora aquática (CHRISTENSEN *et al*., 2001). Estudos demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo, mesmo a distâncias superiores a 100 m do aterro, assim como alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga (KJELDSEN *et al.,* 2002; BAUN *et al.,* 2004). Por este motivo, a implementação de sistemas de coleta e tratamento para este efluente é absolutamente essencial.

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.

Os problemas associados ao descarte de amônia no meio ambiente devem-se à (EDEN, 2001):

- Toxicidade a peixes, uma vez que as concentrações letais variam de 2,5 a 25 mg/L. Estes valores variam dependendo da espécie do peixe, da temperatura e do pH da água e da presença concomitante de outros contaminantes químicos na água;

- A oxidação biológica da amônia a nitrato decorre em consumo de oxigênio da água, podendo reduzi-lo até concentrações letais para a sobrevivência da vida aquática;
- A amônia age como um nutriente, causando um crescimento excessivo de bactérias filamentosas, fungos, micro e macro algas e outros organismos vivos que geralmente ocasionam o desequilíbrio do meio ambiente natural.

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 O_2 para oxidar 1 mg de nitrogênio amoniacal para nitrato. O processo de desnitrificação biológica converte o nitrato em gás nitrogênio (N_2) (TCHOBANOGLOUS *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), 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).

Neste sentido, o presente trabalho irá propor uma metodologia de precipitação de nitrogênio amoniacal sob a forma de estruvita em lixiviado de aterro sanitário variando-se diversos parâmetros e utilizando-se de planejamento fatorial experimental para avaliação dos parâmetros significativos. A seguir são descritos os objetivos do presente trabalho detalhadamente.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação da remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por meio de sua precipitação na forma de estruvita. Os objetivos específicos são:

- ✓ Avaliação da eficiência de remoção de amônia variando-se os parâmetros temperatura, velocidade de agitação, pH inicial, excesso estequiométrico de magnésio, excesso estequiométrico de fosfato e pH final;
- ✓ Avaliação dos parâmetros relevantes no processo de precipitação, assim como se há interação entre eles, através de planejamento estatístico;
- ✓ Caracterização do precipitado formado através da técnica de Difração de Raios X;
- ✓ Caracterização do lixiviado tratado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aterros Sanitários

Em todas as partes do mundo, a grande quantidade de RSU produzido resultaram num dos maiores problemas ambientais. RSU é basicamente todo e qualquer resíduo sólido proveniente das atividades humanas, gerado principalmente nas aglomerações urbanas. Estes resíduos podem ser objetos, embalagens e produtos descartáveis, porções de materiais sem significado econômico, sobras de processamentos industriais ou domésticos a serem descartados (PRIMO, 2007).

O volume de RSU tem crescido, sobretudo, nos países em desenvolvimento, em virtude do consumo versus desperdício e sua composição tem se modificado ao longo dos últimos anos. Isso tem criado uma necessidade urgente de buscar novos conceitos sobre o assunto, dentro de uma visão abrangente e comprometida com a proteção ambiental, tanto pelo controle da poluição quanto pela economia de energia e de recursos naturais. A nova abordagem técnica quanto à problemática do resíduo urbano preconiza a adoção de sistemas dentro de um planejamento e gerenciamento integrado e da ênfase às ações para solucionar o problema (PRIMO, 2007).

O solo é o principal meio de recepção dos RSUs e as formas mais usuais de disposição são (LIMA, 2004):

Lixões ou Vazadouros – são caracterizados pela ausência de controle dos resíduos depositados quanto ao volume, periculosidade, classe, etc. Os resíduos ficam depositados sobre o solo natural, a céu aberto sem nenhum tipo de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública e geralmente não sofrem compactação para redução de volume. Não é feito controle de entrada de pessoas e animais.

Aterro Controlado – a principal diferença desta forma de disposição para os vazadouros está no fato de haver um controle mínimo como cobertura de solo sobre

os resíduos dispostos, compactação para redução de volume e restrição de entrada de pessoas e animais. Não estão presentes, porém, sistemas de controle ambiental como impermeabilização do solo e drenagem do lixiviado e gases produzidos.

Aterros Sanitários – são aqueles que possuem elementos apropriados e técnicas de engenharia aplicadas na disposição dos resíduos. São constituídos por células de disposição, compactação do resíduo, cobertura, sistema de drenagem e tratamento do lixiviado e gases produzidos, impermeabilização de base, instrumentação e monitoramento geotécnico e ambiental, etc. Os aterros sanitários podem ser classificados quanto a tipo de resíduo recebido e métodos de aterramento. Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1997), aterro sanitário é a forma de disposição de RSU que obedece a critérios de engenharia e normas operacionais específicas, permitindo o confinamento seguro em termos de controle de poluição ambiental e proteção à saúde pública.

De acordo com Leite (1995), o aterro sanitário é o método de disposição mais difundido em todo o mundo visto que é a solução mais econômica quando comparada com os processos de compostagem e de incineração. O aterro sanitário deve ser executado de tal forma que não comprometa a qualidade das águas superficiais, subterrâneas e do solo, devendo assim conter sistema de tratamento de bases e laterais, sistema de drenagem de base e remoção do lixiviado, sistema de drenagem de gases, sistema de drenagem de águas pluviais e superficiais, sistema de cobertura dos resíduos e sistema de monitoramento.

Os resíduos destinados aos aterros sanitários são constituídos por diversos tipos de materiais que podem sofrer processos de transformações físico-químicos e biológicos. Da decomposição de materiais orgânicos resulta a produção de lixiviado e gases (metano e o dióxido de carbono) sendo que o metano corresponde a 60% do total produzido. Como resultado, o lixiviado apresenta elevadas concentrações de espécies químicas que podem infiltrar-se no solo e vir a poluir e contaminar as águas subterrâneas (LIMA, 2004).

3.2 Lixiviado de Aterros Sanitários

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido potencialmente poluidor que pode causar efeitos prejudiciais aos lençóis freáticos e às águas superficiais localizadas nas proximidades do aterro, se não for adequadamente tratado e descartado para o meio ambiente de maneira cuidadosa e controlada. As razões para o monitoramento dos aterros são para assegurar que a operação do aterro não cause danos à saúde humana e ao meio ambiente (SALEM *et al.*, 2008).

3.2.1 Fatores que Influenciam na Formação do Lixiviado

Os resíduos destinados aos aterros de RSU são constituídos por diversos tipos de materiais que podem sofrer processos de transformações físico-químicas e biológicas e da decomposição destes materiais resulta a produção do lixiviado (SALEM *et al.*, 2008).

A interação entre o processo de biodegradação da fração orgânica dos resíduos sólidos e a infiltração de águas pluviais na massa de resíduos solubilizam componentes orgânicos e inorgânicos, gerando um líquido escuro, de composição variável, comumente denominado lixiviado (CASTILHOS JR, 2006).

O lixiviado é gerado durante todo o ciclo de vida do aterro, durante longos períodos, devendo ser monitorado e encaminhado para tratamento por longo período também após o fechamento do aterro. O lixiviado bruto lançado em corpos hídricos resulta na poluição das águas, causando entre outros efeitos a redução na concentração de oxigênio dissolvido. A desoxigenização pode ocorrer devido à presença de redutores químicos (sulfetos, sais ferrosos, sais estanosos, anidro sulforoso e seus compostos) ou pela decomposição biológica da matéria orgânica presente no lixiviado. A redução de oxigênio dissolvido na

água provoca desequilíbrios ecológicos, podendo resultar prejuízos à biota e o incremento nas concentrações de nutrientes, podendo desencadear a eutrofização [1](FERREIRA, 2006).

Além das variações temporais das características físicas, químicas e biológicas dos líquidos lixiviados relacionados às fases de degradação e a fatores como a composição dos resíduos, presença de oxigênio, idade do aterro e operação do aterro também influenciam a composição do lixiviado. Também podem ocorrer variações entre uma época do ano e outra, em função das mudanças climáticas, sendo observadas menores concentrações dos parâmetros monitorados nas estações chuvosas (KJELDSEN *et al.*, 2002). Segundo Renou *et al.* (2008), a produção de lixiviado depende da natureza do resíduo, especialmente sua quantidade de água e grau de compactação dentro da área aterrada. A produção é geralmente maior na medida em que o resíduo for menos compactado. Isso se deve ao fato da compactação do resíduo reduzir a taxa de percolação no aterro.

3.2.2 Fases de Decomposição do Resíduo

A decomposição dos resíduos sólidos depositados se realiza pela combinação de processos físicos e bioquímicos. Os processos de biodegradação são gerados principalmente em duas fases: aeróbia e anaeróbia (FERREIRA, 2006).

a) Fase Aeróbia

Logo após a cobertura dos resíduos em um aterro sanitário, ainda há a presença de ar (oxigênio) aprisionado no interior da célula confinada. Os microrganismos aeróbios, fungos e bactérias fotossintéticas dão início à primeira das fases do processo de decomposição dos resíduos sólidos urbanos. Observam-se condições adequadas de crescimento de microrganismos aeróbios, ou seja, aqueles que utilizam oxigênio na decomposição da matéria orgânica (FERREIRA, 2006).

---

[1] Eutrofização - Enriquecimento das águas superficiais por nutrientes, em particular os nitrogenados e fosforados, que levam a um grande crescimento de algas e outras espécies vegetais aquáticas. A morte e apodrecimento desta flora aquática provocam um grande consumo do oxigênio dissolvido no corpo de água.

A decomposição aeróbia dura somente alguns dias ou semanas. Nesta fase ocorre a produção de calor podendo aumentar assim a temperatura do lixiviado para valores acima de 80-90ºC, e se esse calor for retido pode acentuar os estágios de degradação subseqüentes (SALEM *et al.*, 2008).

Nessa fase dá-se grande formação de gás carbônico (CO_2) e hidrogênio (H_2), particularmente se a umidade no interior da massa de resíduos sólidos urbanos for baixa (CASTILHOS JR, 2003). Os produtos finais do processo aeróbio estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Produtos finais do processo de degradação aeróbia dos RSU.

Elementos constituintes da matéria orgânica	Produtos finais do processo de degradação aeróbia
H	Água H_2O
C	Gás carbônico CO_2, bicarbonatos e carbonatos
N	Nitratos NO_3
P	Fosfatp PO_4
S	Sulfatos SO_4
Metais	Seus hidróxidos ou carbonatos

Fonte: CASTILHOS JR. *et al* (2003).

b) Fase Anaeróbia

Esta segunda fase é subdividida em quatro etapas: hidrólise; acidogênica; acetogênica e, por último, a metanogênica. Essa divisão do processo de digestão anaeróbia em fases facilita bastante o entendimento dos fenômenos de estabilização biológica dos resíduos sólidos urbanos, seus impactos sobre a composição dos lixiviados e das emissões gasosas. Na prática, durante a vida de um aterro, essas fases não são tão bem distintas. Isto ocorre na medida em que sempre há o aterramento de resíduos sólidos novos, causando

grande variabilidade na idade do material disposto, não sendo difícil encontrar as três fases ocorrendo simultaneamente em um único aterro (PACHECO, 2004).

• **Fase Hidrólise**

Trata-se do início do processo de decomposição anaeróbia. Com a diminuição da quantidade de oxigênio, começam a predominar microrganismos anaeróbios facultativos, ou seja, aqueles que preferencialmente não usam oxigênio na decomposição da matéria orgânica. Essas bactérias convertem o material orgânico particulado, como a celulose e outros materiais putrescíveis, em compostos dissolvidos (FERREIRA, 2006).

A presença de água é importante para o primeiro passo da degradação anaeróbia (hidrólise), promovendo a diluição de agentes inibidores e facilitando a distribuição de microrganismos e nutrientes na massa de RSU (CHRISTENSEN e KJELDSEN, 1989).

• **Fase Acidogênica**

A formação de bactérias acidogênicas e o rápido consumo de substratos e nutrientes são as principais características desta fase. No interior das células bacterianas, substratos são metabolizados, em função do equipamento enzimático da célula, em ácidos orgânicos, cetonas, álcoois, NH_3, H_2 e CO_2. É a fase de acidificação (FERREIRA, 2006).

A maioria dos microrganismos acidogênicos fermentam açúcares, aminoácidos e ácidos graxos resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa, e produzem conseqüentemente ácidos orgânicos (principalmente acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono e hidrogênio. Microrganismos fermentativos são os primeiros a atuar na etapa sequencial de degradação do substrato, e são os que mais se beneficiam energeticamente. Por causa disso, bactérias acidogênicas possuem baixo tempo mínimo de geração (aproximadamente 30 minutos) e as mais elevadas taxas de crescimento do consórcio microbiano. Desta forma, a etapa acidogênica

só será limitante do processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisado (DE AQUINO e CHERNICHARO, 2005).

• Fase Acetogênica

Nesta fase, dentre os principais ácidos graxos produzidos, encontra-se o ácido acético (CH_3COOH) e também quantidades grandes de nitrogênio amoniacal. Esses ácidos se misturam com o líquido que percola pela massa de resíduo sólido, fazendo com que seu pH caia para valores entre 4 e 6. O caráter ácido dessa mistura ajuda na solubilização de materiais inorgânicos, podendo apresentar altas concentrações de ferro, manganês, zinco, cálcio e magnésio. Os valores baixos de pH favorecem, também, o aparecimento de maus odores, com a liberação de gás sulfídrico (H_2S), amônia (NH_3) e outros gases causadores de maus odores. Os lixiviados produzidos nessa fase apresentam grande quantidade de substâncias orgânicas com valores elevados nas concentrações de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (LIMA, 1995).

• Fase Metanogênica

Esta fase de decomposição caracteriza-se pela ação de bactérias metanogênicas (archeobactérias) e é a fase mais ativa, do ponto de vista biológico. Estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre a população de bactérias acetogênicas e metanogênicas, e os compostos produzidos na fase acetogênica de decomposição do lixiviado como fonte de nutrientes, os quais são consumidos pelas novas bactérias presentes no meio (PACHECO, 2004). Dessa forma, os compostos que restam após a ação de bactérias metanogênicas são altamente recalcitrantes e contêm altas concentrações de nitrogênio (N). O pH eleva-se acima de 7,0, caracterizando um resíduo levemente básico. Nessa fase, também são produzidas grandes quantidades de sulfetos (S^{2-}), pela redução das mais diversas formas de enxofre, precipitando os cátions inorgânicos, principalmente os metais pesados (CHRISTENSEN *et al*., 2001).

.

A transição da fase de formação ácida para a fase de fermentação metanogênica ocorre geralmente 2 anos depois da disposição dos resíduos. O metabolismo metanogênico é relativamente lento, alonga-se por períodos de várias décadas (FERREIRA, 2006).

O gás produzido nessa fase é constituído em sua maior parte de CH_4 e CO_2 e, em quantidades menores, de amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). A produção desses gases inicia-se no segundo ano de vida de um aterro e estende-se por todo tempo em que o aterro estiver funcionando (LO, 1996 ; CHRISTENSEN *et al*., 2001).

Uma vez estabelecido o equilíbrio no pH, qualquer acúmulo de ácido pode provocar queda na quantidade de archaebactérias, prejudicando o processo de decomposição dessa fase. A umidade também interfere neste processo, pois além de suprir as necessidades dos microrganismos através da mobilização dos nutrientes e substratos, possibilita o transporte de enzimas e outros produtos microbianos por todo o sistema. Os metais pesados, dependendo da concentração encontrada, poderão inibir o processo metanogênico (FERREIRA, 2006).

Mesmo após cessar a disposição de resíduo, o aterro continua a produzir lixiviado por cerca de 50 anos. Nesse período a ação das bactérias metanogênicas passa a ser quase exclusiva, ocorrendo a queda drástica da atividade de bactérias acetogênicas (PACHECO, 2004).

Lema *et al.* (1988) propuseram um balanço de DQO para a degradação anaeróbia de matéria orgânica em aterros sanitários (Fig. 3.1).

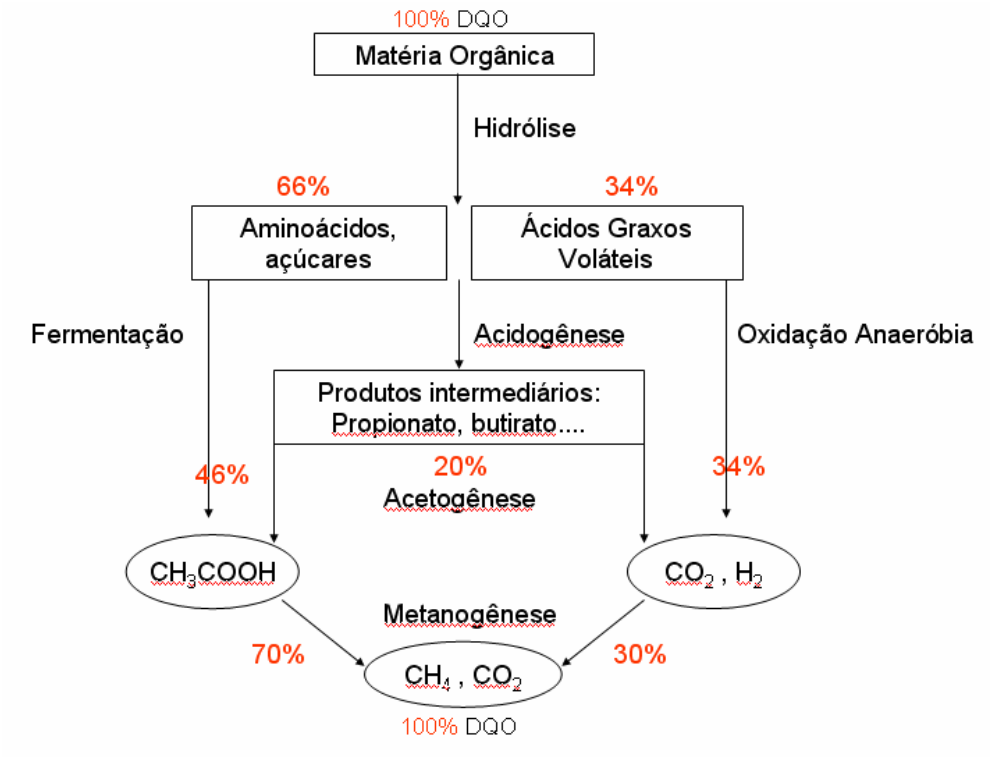


Figura 3.1 – Balanço de DQO para degradação anaeróbia de matéria orgânica em aterros sanitários (LEMA *et al.*, 1988).

Vale salientar que o lixiviado de aterros sanitários é uma mistura de líquidos produzidos em cada uma das fases de decomposição dos RSUs.

3.2.3 Características do Lixiviado

O lixiviado gerado em aterro de RSU é um resíduo líquido de elevada concentração de matéria orgânica e forte coloração, produzido pela decomposição química e microbiológica dos resíduos sólidos depositados em um aterro. A sua composição química apresenta grande variabilidade, além de depender da natureza dos resíduos depositados, da forma de disposição, manejo e da idade do aterro, é extremamente influenciada por fatores climáticos (SILVA, 2002).

De maneira geral, o lixiviado pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, composta por: compostos orgânicos dissolvidos (formados principalmente

por metano, ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos), macrocomponentes inorgânicos (dentre os quais se destacam Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Mn^{+2}, Cl^{-}, SO_4^{2-} e HCO_3^{-}) e metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn) (FERREIRA, 2006). No entanto, esses metais encontram-se em nível traço e devido à concentração extremamente baixa, comparativamente a outros compostos, sua toxicidade não chega a influenciar o sistema. Técnicas analíticas convencionais muitas vezes não chegam a detectar essas substâncias traço, devido principalmente ao seu limite de detecção e interferência de outros compostos presentes no lixiviado (PACHECO, 2004).

A composição química do lixiviado variará enquanto a massa de resíduos atravessa as diversas fases de decomposição. As características químicas deste efluente também serão influenciadas pela decomposição biológica de materiais orgânicos biodegradáveis, processos de oxidação química e a dissolução de materiais orgânicos e inorgânicos presentes nos resíduos (SILVA, 2002).

Os parâmetros físico-químicos analisados para controlar e autorizar a descarga do lixiviado de aterro sanitário são, principalmente, a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio, medida após cinco dias de incubação (DBO_5), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (N-total) e amoniacal ($N\text{-}NH_3$), alcalinidade carbonácea e pH. As relações entre esses parâmetros são muito importantes do ponto de vista químico. A relação entre a DQO e a DBO_5 reflete a biodegradabilidade, ou seja, a fração biodegradável dos compostos orgânicos presentes no lixiviado (PACHECO, 2004).

Em geral a biodegradabilidade da matéria orgânica contida nos lixiviados está associada à idade do aterro, como mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Nível de biodegrabilidade DBO_5/DQO e qualidade do lixiviado.

Relação DBO_5/DQO	
0,4 a 0,6	Lixiviado biodegradável Aterros Jovens
Menor que 0,2	Lixiviado pouco biodegradável Aterros estabilizados

Fonte: FERNÁNDEZ-VIÑA *apud* FERREIRA, 2006.

A matéria nitrogenada orgânica rapidamente biodegradável encontra-se na forma solúvel, e é convertida pelas bactérias heterotróficas em amônia, através do processo de amonificação e a matéria nitrogenada orgânica lentamente biodegradável encontra-se na forma particulada, sendo convertida à forma solúvel (rapidamente biodegradável) através da hidrólise (SPERLING, 1996).

A amônia derivada da proteína e da matéria orgânica é liberada dos resíduos principalmente pela decomposição das proteínas. O único mecanismo pelo qual a concentração da amônia pode decrescer durante a decomposição dos resíduos é pela lixiviação, não existindo outro mecanismo para sua degradação em condições metanogênicas. Por esta razão, diversos pesquisadores identificam a amônia como o mais importante componente em aterros mais velhos (KJELDSEN *et al.,* 2002).

Segundo BERNARD *et al*. (1997), a toxicidade do lixiviado pode não estar a associada a uma substância isoladamente e nem à soma de todas as substâncias presentes, mas, sim, ao efeito sinérgico que pode ocorrer entre as diferentes substâncias existentes no lixiviado.

A presença de bactérias em regiões contaminadas com lixiviado de aterro sanitário é elevada se comparada a outros poluentes em geral. Análises microbiológicas de amostras de lixiviado mostram uma quantidade de coliformes totais da ordem de 10^4 UFC/g (unidades formadoras de colônia por grama de amostra). Os microrganismos mais comuns

presentes no lixiviado, além das bactérias metanogênicas e acetogênicas, são espécies patogênicas (como coliformes fecais), bactérias redutoras e desnitrificantes (CHRISTENSEN *et al*., 2001).

A Tabela 3.3 apresenta as características de lixiviados produzidos em aterro de diversas regiões do Brasil.

Tabela 3.3 - Características do lixiviado gerado em aterros de diferentes regiões brasileiras.

Parâmetro (*)	Santo André (SP)		Bandeirantes (SP)		Itapecerica da Serra (SP)		São Giácomo (RS)		Londrina (PR)
	min	max	min	max	min	max	min	max	
pH	6,90	8,65	7,14	8,50	7,05	7,14	5,71	8,40	8,30
DQO	2600	8050	5500	7150	2560	3700	558	49680	4500
DBO	1720	5790	3410	8430	2520	2720	99	26799	330
Alcalinidade	-	-	-	-	-	-	-	-	7900
N_{total}	600	4950	80	650	160	160	144	1494	1300
$N\text{-}NH_3$	25	1000	62	220	-	-	0,6	1258	1100
Nitrito	0,005	0,10	-	< 0,05	-	0,015	-	-	-
Nitrato	< 0,20	0,60	0,40	0,60	0,06	0,08	-	-	-
SST	1230	3350	3560	5100	1320	2760	-	-	82

(*) mg/L, exceto pH. Fonte: CASTILHOS Jr. *et al*. (2006).

Observando-se os dados da Tabela 3.4 verifica-se que embora as características variem bastante, a concentração de matéria orgânica é, em geral, alta; o teor de nitrogênio amoniacal, elevado; o pH é neutro ou básico, sendo que apenas em lixiviados mais novos ocorre pH ácido.

3.3 Tecnologias de Tratamento de Lixiviados

Muitos processos de tratamentos aplicáveis a águas residuárias vêm sendo utilizados para o tratamento de lixiviado, dentre os quais: processos aeróbios e anaeróbios, oxidação química, precipitação química, coagulação-floculação, adsorção em carvão ativado e processos fundamentados no uso de membranas (AMOKRANE *et al*., 1997; WANG *et al*., 2002, OZTURK *et al*., 2003).

Processos biológicos, na forma de sistemas aeróbios e anaeróbios ainda são os processos mais largamente aplicados para o tratamento deste tipo de efluente (MARTIENSSEN *et al*., 1997; IM *et al*., 2001; TATSI *et al*., 2003). No entanto, devido à complexidade da matriz, muitas vezes são empregados processos envolvendo a combinação de duas ou mais técnicas (TATSI *et al*., 2003).

As dificuldades do tratamento do lixiviado estão relacionadas com a sua alta concentração de substâncias orgânicas recalcitrantes (que podem ser expressas em DBO_5/DQO), alta concentração de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal (OZTURK *et al.,* 2003), além de componentes tóxicos como os íons metálicos. Também deve ser ressaltado que, cada aterro gera um lixiviado com características particulares, e ainda, no mesmo aterro, à medida que os resíduos permanecem maior tempo em processo de decomposição, suas características sofrem alterações importantes.

Em função das dificuldades de tratamento de lixiviado decorrente da presença das substâncias acima relacionadas (nitrogênio amoniacal e substâncias orgânicas recalcitrantes), a seguir são descritas algumas das técnicas, relatadas pela literatura, que têm sido aplicadas para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

As tecnologias de tratamento de efluentes sozinhos não são capazes de garantir o tratamento eficiente do lixiviado. Por isso vários autores têm pesquisado a união de diferentes tecnologias para possibilitar a redução da poluição ambiental proporcionada pelos lixiviados de aterros sanitários.

A rota de tratamentos do lixiviado, a fim de reduzir significativamente o impacto negativo no meio ambiente, é um desafio. Entretanto, a complexidade da composição do lixiviado torna muito difícil formular recomendações gerais. O tratamento mais apropriado deve ser simples, universal e adaptável, devido às variações nas características de cada lixiviado (RENOU *et al*., 2008).

A estratégia apropriada de tratamento depende dos critérios principais (RENOU *et al*., 2008):

- A qualidade inicial do lixiviado: As tecnologias a serem escolhidas dependem de fatores como: DQO, DBO/DQO e idade do aterro;
- Legislação local para o descarte de efluentes: Ano após ano o reconhecimento da capacidade poluidora do lixiviado tem forçado as autoridades a reduzir os limites de descarte.

Alguns autores, como Forgie (1988) sugerem um critério para permitir a decisão na seleção de processos. Quando o lixiviado apresentar DQO elevada (acima de 10.000 mg/l), baixa concentração de nitrogênio amoniacal e uma relação DBO/DQO entre 0,4 e 0,8, e uma concentração significativa de ácidos graxos voláteis de baixa massa molar, o tratamento mais indicado é o biológico, podendo ser efetuado por ambos os processos, ou seja, anaeróbio e aeróbio. No entanto, o processo anaeróbio é muito pouco utilizado pois baixa eficiência no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Quando o lixiviado não apresenta as características representativas de um aterro novo, com DQO entre 1.500 e 3.000 e relações DBO/DQO menor que 0,4, presume-se que houve um decréscimo significativo de sua fração orgânica biodegradável. Neste caso, espera-se também uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Isto significa que, tanto o tratamento aeróbio como anaeróbio podem ser limitados na remoção desses compostos orgânicos. Porém para remoção do nitrogênio amoniacal, o tratamento aeróbio pode ser indicado, auxiliando inclusive na remoção de DBO remanescente (HAMADA e MATSUNAGA, 2000).

Quando a relação DBO/DQO tornar-se muito baixa, inferior a 0,1, a provável concentração de ácidos graxos voláteis será muito baixa, o que indicaria preferencialmente um processo físico-químico (HAMADA e MATSUNAGA, 2000). Genericamente, McBean et al (1995) sugerem sequências possíveis para tratamento, com indicações e pontos de entrada e lançamento, como apresentado na Figura 3.2.

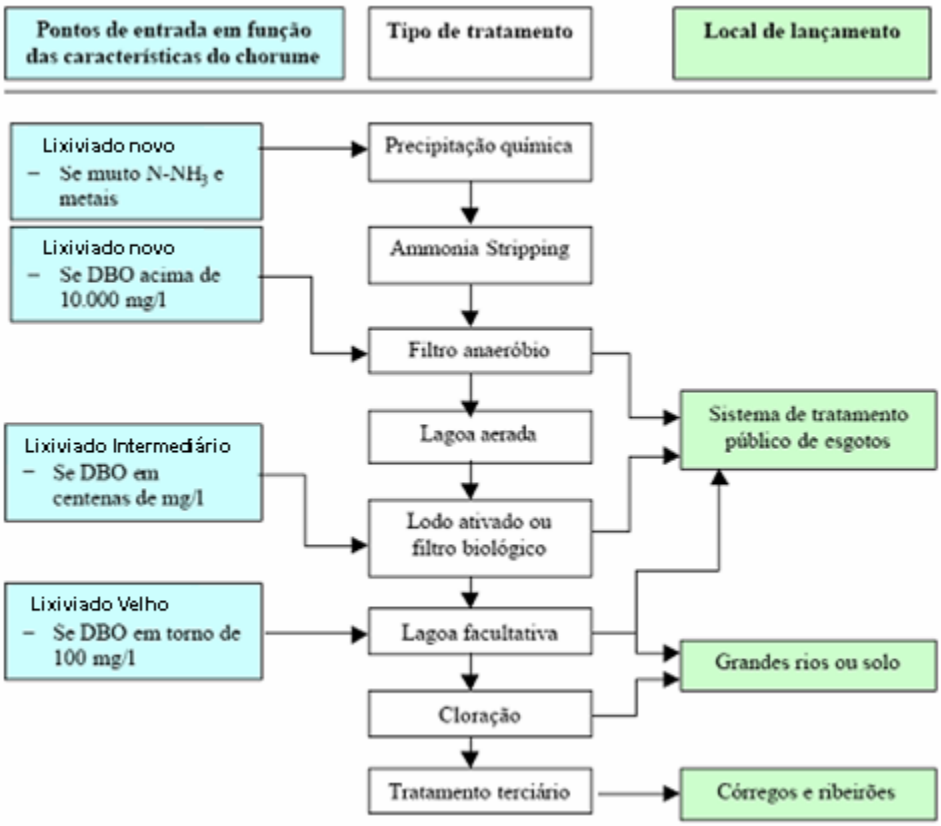


Figura 3.2 - Seleção de processos para tratamento de lixiviado.(McBEAN *apud* HAMADA e MATSUNAGA, 2000)

O nitrogênio amoniacal é identificado como o principal componente tóxico para os microrganismos em sistemas de tratamento de efluentes (AZIZ et al., 2004), sugerindo-se então que um pré-tratamento anterior ao tratamento biológico seja realizado para a redução da concentração de N-NH_3 (LI et al.,1999 ; OZTURK et al, 2003).

Lixiviados de aterros sanitários com altas concentrações de nitrogênio amoniacal são de difícil tratabilidade por processos convencionais de tratamento biológico. Li e Zhao (1998) comprovaram que o desempenho de um processo de lodos ativados é

significativamente afetado por altas concentrações de amônia no efluente. A remoção de DQO caiu de 95,1 % para 79,1 % quando a concentração de amônia no efluente passou de 50 para 800 mg/L. Sob certas condições, os efluentes com altas concentrações de amônia podem ser tratados por tratamentos biológicos, mas um grande volume do efluente necessita ser recirculado para o tanque de aeração para que a toxicidade da amônia seja diluída para um nível aceitável. Esse tipo de procedimento eleva o custo de operação do tratamento biológico e também gera a necessidade de um tanque de aeração de dimensões muito maiores.

3.4 Tecnologias de Remoção Prévia de Nitrogênio Amoniacal em Sistemas de Tratamento de Efluentes

A seguir são apresentadas duas diferentes tecnologias comumente utilizadas em plantas de tratamento de efluentes quando é necessária a prévia remoção do nitrogênio amoniacal em uma etapa primária: nitrificação biológica, arraste com ar e precipitação como estruvita.

3.4.1 Nitrificação/Desnitrificação Biológica

A nitrificação biológica é um processo de oxidação da amônia intermediada pela atividade biológica aeróbia e ocorre em um primeiro estágio pelas bactérias *nitrosomonas* para formação de nitrito (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

$$55\ NH_4^+{}_{(aq)} + 76\ O_{2(g)} + 109\ HCO_3^-{}_{(aq)} \longrightarrow C_5H_7O_2N + 54\ NO_2^-{}_{(aq)} + 57\ H_2O + 104\ H_2CO_{3(aq)} \quad \text{(Eq.3.1)}$$

Em seguida, as bactérias *nitrobacter* oxidam os nitritos a nitrato:

$$400\ NO_2^-{}_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)} + 4\ H_2CO_{3(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} + 195\ O_{2(g)} \longrightarrow C_5H_7O_2N + 3H_2O + 400\ NO_3^-{}_{(aq)} \quad \text{(Eq. 3.2)}$$

Onde $C_5H_7O_2N$ representa as células dos microorganismos.

Nessas equações aproximadamente 4,3 mg de O_2 são necessários para oxidar 1 mg de nitrogênio amoniacal para nitrato. No processo de conversão, uma quantidade de alcalinidade é consumida, 8,64 mg de HCO_3^- por mg de nitrogênio amoniacal a ser oxidada. (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

A nitrificação é um processo autotrófico. A energia das bactérias é consumida durante a oxidação da amônia e usa-se o CO_2 para obter carbono e sintetizar suas células bacterianas. A mudança de nitrogênio amoniacal a nitrato não facilita a remoção de nitrogênio, mas a demanda de oxigênio é minimizada junto à toxicidade da amônia (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

A desnitrificação biológica é um processo que, na ausência de oxigênio molecular (O_2) e na presença de doadores de elétrons, reduz o nitrato (NO_3^-) a óxido nitroso (N_2O) e gás nitrogênio (N_2) e, eventualmente, a nitrogênio amoniacal ($N\text{-}NH_3$) (METCALF & EDDY, 2003).

De forma simplificada, a redução do nitrato ocorre em etapas seqüenciais, conforme a Equação (1):

Estado de oxidação (+5) (+3) (+2) (+1) (0)

$$NO_3^- \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO \longrightarrow N_2O \longrightarrow N_2$$

As duas etapas iniciais são bastante estudadas; a primeira é a redução de nitrato para nitrito, mediada pela enzima nitrato redutase e a segunda é a redução do nitrito pela enzima nitrito redutase. Na verdade, a completa conversão de NO_3^- a nitrogênio molecular se processa através de uma microbiota desnitrificante constituída de grupos de microrganismos (MANSELL & SCHROEDER, 1998).

Muitas bactérias heterotróficas que oxidam anaerobiamente matéria orgânica, usando NO_3^- como receptor terminal de elétrons, funcionam como facultativas desnitrificantes. As bactérias desnitrificantes utilizam preferencialmente o oxigênio

molecular, que compete com o nitrato na função de receptor de elétrons. Desta forma, a desnitrificação ocorre na ausência de oxigênio e na presença de nitrato, ou seja, em ambiente anóxico (METCALF & EDDY, 2003).

Im *et al.* (2001) obtiveram bons resultados para a remoção de nitrogênio amoniacal por nitrificação/desnitrificação biológica através de um sistema anaeróbio/aeróbio. Remoções de $N\text{-}NH_3$ de 0,84 Kg/m^3.dia e 0,50 Kg/m^3.dia de $N\text{-}NO_3$ para um lixiviado contendo 1700 mg/L de $N\text{-}NH_3$.

He e Shen (2006) testaram o processo de nitrificação/desnitrificação biológica para um lixiviado de aterro sanitário com 1000 mg/L de nitrogênio amoniacal. O lixiviado foi bombeado para um reator biológico com aeração constante e o processo de nitrificação obteve remoções de amônia de aproximadamente 82% ao final de 105 dias de operação.

3.4.2 Arraste com Ar

Substâncias voláteis podem ser removidas das águas residuárias por volatilização, através de processo físico de arraste com ar. No caso da remoção da amônia presente em grandes quantidades no lixiviado, é necessário elevar o pH do meio, de modo que favoreça a transformação do íon amônio em amônia livre (MORAIS, 2005).

Recentes estudos atestam a eliminação de aproximadamente 90% do teor de amônia presente no lixiviado, utilizando-se a técnica de arraste com ar em meio alcalino (CHEUNG *et al.,*1997; MARTTINEN *et al.,* 2002; KARGI e PAMUKOGLU, 2004).

O processo de arraste com ar, quando empregado para remoção de amônia, apresenta algumas desvantagens: elevado custo de operação para o aquecimento do lixiviado ou do ar de arraste (devido ao alto consumo de energia elétrica), liberação de amônia para a atmosfera quando não adsorvido e, em casos onde a cal é utilizada para aumentar o pH, entupimento de tubulações pela formação de carbonato de cálcio (MORAIS, 2005).

Rodrigues *et al.* (2005) realizaram a remoção da amônia do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ), previamente tratado por coagulação/floculação, a partir do processo de arraste com ar, que consistiu no arraste da amônia na forma gasosa através da introdução de ar comprimido no meio líquido. O pH do lixiviado pré-tratado foi aumentado até o valor 12,0 com a adição de hidróxido de sódio (NaOH). As amostras foram aeradas durante cinco dias, e foram alcançadas remoções acima de 90% obtendo-se uma concentração de amônia que não apresentou toxicidade para os microrganismos (da ordem de 35 mg/L). Essa concentração é próxima a de esgotos domésticos brutos (faixa de concentração 20 a 40 mg $N\text{-}NH_3$/L).

Embora este tipo de tratamento esteja entre os métodos físico-químicos mais citados na literatura (BOHDZIEWICZ *et al.,* 2001; TREBOUET *et al.,* 2001; MARTTINEN *et al*., 2002), recomenda-se, para evitar problemas operacionais e ambientais, o adequado tratamento do nitrogênio amoniacal liberado e a substituição da cal por outra base como por exemplo o NaOH (MORAIS, 2005).

Li et al (1999) também citam que a maior preocupação quanto ao arraste com ar é a liberação de NH_3 na atmosfera que pode causar poluição atmosférica se a amônia não for propriamente absorvida por H_2SO_4 ou HCl. Outra desvantagem são as incrustações de carbonato de cálcio na torre de arraste quando a cal é utilizada para ajuste de pH. Quando o lixiviado de aterros sanitários antigos possui alta alcalinidade, a variação de pH antes e depois da torre de arraste com ar consome uma grande quantidade de soda cáustica (aproximadamente 20 g/L) e de HCl (necessário para a absorção de NH_3 liberado). Uma grande quantidade de carbonato precipitado é comumente formado o que proporciona sérios problemas de manutenção e operação.

Em razão das dificuldades operacionais apresentados pelo processo de arraste com ar, vários autores passaram a estudar a precipitação da estruvita em detrimento desta tecnologia para efluentes industriais e lixiviados de aterros sanitários (LI et al., 1999).

3.4.3 Precipitação da Estruvita

Uma das alternativas para a eliminação de alta concentração $N\text{-}NH_3$ no lixiviado é a precipitação sob a forma de estruvita, que é a técnica empregada no presente trabalho.

O fosfato de magnésio e amônia hexahidratado (estruvita) é um dos fosfatos mais importantes envolvido em cálculo urinário, resultante de uma disfunção metabólica (LIND *et al*., 2000 ; BIHL e MAYERS, 2001). Wollaston foi quem primeiro reportou ter encontrado um sal de fosfato em cálculo renal. Posteriormente Ulex descobriu este sal em guano e denominou-o de estruvita em homenagem ao seu amigo e mentor Von Struve (BICHLER *et al*., 2002 ; RIEU, 2005). A precipitação da estruvita em estações de tratamento de efluentes foi reportada pela primeira vez em 1939 e desde então vários estudos referentes à precipitação da estruvita foram realizados com a intenção de resolver problemas de incrustações minerais em tubulações, bombas e telas (RAWN et al., 1939 ; BORGERDING, 1972).

A remoção de nitrogênio amoniacal sob a forma de precipitado de estruvita se deve ao fato do mesmo apresentar baixa solubilidade, sendo utilizada, inclusive, em análise qualitativa para reconhecimento do íon fosfato em soluções aquosas (LI e ZHAO, 2003 ; KIM *et al.,* 2007).

A mitigação da formação de estruvita é limitada, comumente podem ser dosados sais metálicos para reduzir a concentração de fósforo em efluentes e dessa forma reduz-se o poder de precipitação da estruvita (DOYLE *et al*., 2002).

Atualmente muitas pesquisas e processos relativos a estruvita estão relacionados à sua solubilidade e também como uma ferramenta de remoção prévia de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais e lixiviados gerados em aterros sanitários (DOYLE *et al*., 2002).

Estruvita ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) é uma substância branca e cristalina composta por fósforo, magnésio e amônia em concentrações equimolares (DOYLE e PARSONS, 2002). A formação da estruvita segue a reação geral mostrada abaixo(Eq. 3.3).

$$Mg^{2+} + NH_4^{+} + PO_4^{3-} + 6H_2O \longrightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O \quad \text{(Eq. 3.3)}$$

Os cristais da estruvita possuem uma estrutura ortorômbica definida (Figura 3.3), e portanto, a sua presença pode ser identificada qualitativamente através da técnica de Difração de raios X (DRX) por comparação entre intensidade, picos produzidos e a base de dados para a estrutura cristalina (DOYLE e PARSONS, 2002).

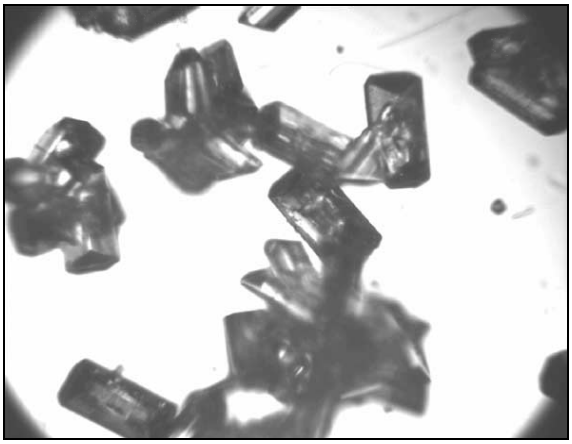


Figura 3.3 – Cristais da estruvita precipitada a partir de um efluente industrial (DOYLE e PARSONS, 2002).

3.4.3.1 Solubilidade da Estruvita

A precipitação da estruvita no que diz respeito aos efluentes industriais, está inexoravelmente ligada à solubilidade, e por esta razão a solubilidade é um parâmetro chave. A precipitação da estruvita pode ser separada em duas fases: nucleação e crescimento. Nucleação ocorre quando os íons constituintes se combinam para a formação de embriões cristalinos, enquanto o crescimento cristalino continua até o equilíbrio ser alcançado (DOYLE e PARSONS, 2002).

A precipitação é controlada pelo pH, grau de supersaturação, temperatura e presença de outros íons em solução, tais como o cálcio, e ocorre quando as concentrações de magnésio, fósforo e amônia excedem o produto de solubilidade (K_{ps}) para a precipitação da estruvita (DOYLE e PARSONS, 2002).

Segundo uma reação de precipitação o valor de produto de solubilidade (K_{ps}) é dado pela seguinte expressão geral:

Para o equilíbrio $M_xA_y = xM^{z+} + yA^{z-}$, $K_{ps} = [M^{z+}]^x . [A^{z-}]^y$ (Eq. 3.4)

O produto de solubilidade pode ser calculado das concentrações molares totais dos íons em solução, ou podem também ser levados em consideração a atividade iônica e a força iônica. Neste último caso o valor é expresso como produto de solubilidade mínima da estruvita (K_{so}) (DOYLE e PARSONS, 2002).

Diferentes valores de K_{so} para a estruvita foram encontrados e publicados por diversos autores como mostrado na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 – Valores de K_{so} da estruvita relatados na literatura (DOYLE e PARSONS, 2002).

Referências	K_{so}	pK_{so}
Bube, 1910	$2,51 \times 10^{-13}$	12,60
Taylor et AL., 1969	$7,08 \times 10^{-14}$	13,15
Borgerding, 1972	$3,98 \times 10^{-10}$	9,40
Stumm e Morgan, 1970	$4,36 \times 10^{-13}$	12,36
Burns e Finlayson, 1982	$7,58 \times 10^{-14}$	13,12
Mamais et al., 1994	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00
Loewenthal et al., 1994	$2,51 \times 10^{-13}$	12,60
Buchanan et al., 1994	$4,36 \times 10^{-13}$	12,36
Aage et al., 1997	$1,15 \times 10^{-13}$	12,94
Ohlinger et AL., 1998	$5,50 \times 10^{-14}$	13,26

O produto de solubilidade mínima (K_{so}) da estruvita é encontrada na literatura e os valores se diferem, pois os autores fazem diferentes considerações quanto às espécies químicas e os complexos formados durante a reação de precipitação da estruvita. O valor de K_{ps} é o produto de atividades iônicas de cada íon constituinte formador da estruvita tais como Mg^{2+},NH_4^+ e PO_4^{3-}. De fato, todo efluente provavelmente possui um valor distinto de K_{so} a um pH específico no que diz respeito ao potencial de precipitação da estruvita, pois a composição de cada efluente varia de um sistema de tratamento para outro (DOYLE e PARSONS, 2002).

O problema fundamental de predizer a precipitação da estruvita é calcular quanto das concentrações totais de magnésio, amônia e fosfato estarão disponíveis, a um dado pH, em uma solução para formar a estruvita. A disponibilidade dos íons formadores de estruvita pode ser calculada pela implementação de uma série de equações de equilíbrios como descritos na Tabela 3.6 (DOYLE e PARSONS, 2002).

Tabela 3.5 – Equações de equilíbrio das diferentes espécies químicas envolvidas na solução de precipitação de estruvita.

Equações de Equilíbrio	Valor usado para as constantes	Referências
$MgOH^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + OH^-$	$pK_1 = 2,58$ $pK_1 = 2,56$	Buchanan et al., 1994 Ohlinger et al., 1998
$MgPO_4^- \leftrightarrow Mg^{2+} + PO_4^{3-}$	$pK_{Mg} = 6,59$ $pK_{Mg} = 4,80$	Buchanan et al., 1994 Ohlinger et al., 1998
$MgHPO_{4(aq)} \leftrightarrow Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$	$pK_{Mg2} = 2,87$ $pK_{Mg2} = 2,91$	Buchanan et al., 1994 Ohlinger et al., 1998
$MgH_2PO_4^+{}_{(aq)} \leftrightarrow Mg^{2+} + H_2PO_4^-$	$pK_{Mg3} = 1,51$ $pK_{Mg3} = 0,45$	Buchanan et al., 1994 Ohlinger et al., 1998
$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	$pK_2 = 2,15$	Ali et al., 2005
$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	$pK_3 = 7,2$ $pK_3 = 7,2$	Buchanan et al., 1994 Ohlinger et al., 1998
$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	$pK_4 = 12,36$ $pK_4 = 12,35$	Buchanan et al., 1994 Ohlinger et al., 1998
$NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + NH_3$	$pK_N = 9,25$ $pK_N = 9,24$	Buchanan et al., 1994 Ohlinger et al., 1998

Com o intuito de solucionar as equações de equilíbrio, o grau de saturação da estruvita pode ser calculado para uma solução específica. Buchanan *et al* (1994) e Ohlinger *et al*. (1998) aplicaram diferentes constantes de dissociação de equilíbrio para as espécies $MgH_2PO_4^+$ e $MgPO_4^-$. A escolha dessas constantes resultou em um valor de solubilidade mínima da estruvita a um pH de 9,0(DOYLE e PARSONS, 2002).

O impacto das espécies químicas pode ser demonstrada aplicando-se as equações de equilíbrio para a composição química de um determinado efluente, possibilitando assim o cálculo do grau de supersaturação da estruvita. Um *software* de equilíbrio químico, o MINTEQA2, pode ser utilizado para avaliar os efeitos que a força iônica (μ) e o efeito das espécies químicas sobre a precipitação da estruvita (DOYLE e PARSONS, 2002). Booram et al. (1975) utilizaram este programa para um efluente de indústria alimentícia e relataram que as espécies de fosfatos de magnésio eram as espécies dominantes a pH 8,5 e calcularam a solubilidade mínima da estruvita a pH 9,0 com precipitação ocorrendo entre a faixa de pH de 7 a 11.

Ohlinger *et al.* (1998) e Ali *et al*. (2005) calcularam os produtos de solubilidade condicional (P_{sc}) (Eq.3.5) que poderiam então ser comparados diretamente com as concentrações totais dos componentes em solução.

$$P_{sc} = \frac{Kso}{\alpha_{Mg^{2+}}\ \alpha_{NH4^+}\ \alpha_{PO4^{3-}}\ \gamma_{Mg^{2+}}\ \gamma_{NH4^+}\ \gamma_{PO4^{3-}}} \qquad \text{(Eq 3.5)},$$

onde α é a fração de ionização e γ é o coeficiente de atividade iônica.

Geralmente, a solubilidade da estruvita diminui com o aumento do pH. No entanto, se o pH ultrapassar valores acima de 9, a solubilidade começa a aumentar desde que a concentração de amônia diminua e a de fosfato aumente (DOYLE e PARSONS, 2002).

Segundo Aage *et al.* (1997), o efeito da temperatura na solubilidade mostrou um aumento constante na solubilidade até 50ºC seguido de um declínio acentuado na

solubilidade. O mesmo estudo também concluiu que em temperaturas acima de 64º C, a estrutura dos cristais da estruvita sofreu mudanças o que inevitavelmente afetou a sua solubilidade.

A formação da estruvita também é afetada pela interação de cálcio e magnésio, e suas concentrações relativas podem inibir a precipitação da estruvita como também formar fosfatos de cálcio. Concluiu-se que a precipitação dos fosfatos de cálcio ocorrem a valores de pH acima de 9,5, enquanto que a efetiva precipitação de estruvita pode ocorrer a partir de pH 8,0 (WILD *et al.* ; MOMBERG e OELLERMANN ; BATTISTONI *et al. apud* DOYLE e PARSONS, 2002).

Vários modelos de equilíbrio foram desenvolvidos na literatura e permitiram predizer razoavelmente a precipitação da estruvita (LOEWENTHAL ; LOEWENTHAL e MORRISON ; MUSVOTO *et al.* ; SCOTT *et al. apud* DOYLE e PARSONS, 2002). Uma questão pertinente é como a química da estruvita pode ser calculada por pacotes de modelagem e como laboratórios de pesquisa comparam a precipitação de estruvita em diferentes Estações de Tratamento de Efluentes. A pesquisa que considerar a força iônica das soluções obterá maiores valores de solubilidades para a estruvita, pois a força iônica exerce impacto sob a atividade iônica (DOYLE e PARSONS, 2002). A força iônica (μ) é uma medida empírica das interações entre todos os íons em uma solução que possibilita determinar o desvio do comportamento ideal e pode ser calculada de acordo com a equação 3.6.

$$\mu = 0{,}5.\Sigma\, C_i.\, Z_i^2 \qquad \text{(Eq. 3.6)},$$

onde C é a concentração de cada íon na solução e Z é a valência de cada íon.

Segundo Ohlinger *et al.* (1998), a força iônica de uma solução afeta diretamente a atividade de cada íon. O aumento da força iônica proporciona um aumento da solubilidade da estruvita porque as interações eletrostáticas dos íons em solução reduzem a atividade iônica dos seus íons componentes. Os íons de magnésio formam hidroxi complexos assim

como complexos de fosfatos de magnésio que restaram na solução e removem a fração desses íons e seus potenciais para formar estruvita (OHLINGER *et al*. *apud* DOYLE e PARSONS, 2002). Para forças iônicas que são freqüentemente encontradas em sistemas de tratamento de efluentes, a aproximação de Davies para a equação de Debye-Huckel (Eq. 3.7) foi utilizada por vários autores para o cálculo dos coeficientes de atividade (OHLINGER *et al.,* 1998 ; BOUROPOULOS e KOUTSOUKOS, 2000 ; BUCHANAN *et al*., 1994).

$$-\log\gamma = AZ^2\left(\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0.3\mu\right) \qquad \text{(Eq. 3.7),}$$

onde γ é o coeficiente de atividade iônica, Z é a valência do íon, A é a constante de Debye-Huckel (0,509 a 25º C) e μ é a força iônica.

Esta versão da equação de Debye-Huckel é empregada no programa MINEQL+ (versão 4.07). Esse programa aplica um conjunto de equações de equilíbrio para os dados químicos embutidos no programa. Utilizando-se este programa é possível realizar titulações com o objetivo de determinar o impacto do pH, força iônica e atividade iônica na precipitação da estruvita e a massa formada assim como considerar outras espécies envolvidas. A necessidade de considerar esses aspectos da química da estruvita foram previamente relatadas por Ohlinger *et al*. (1998). Essencialmente, a solubilidade da estruvita requer uma apreciação da interação entre a força iônica com o efeito associado sob a atividade iônica e as espécies relevantes que formam a solução (DOYLE e PARSONS, 2002).

Modelos computacionais tais como STRUVITE e MINTEQ+ são baseados nas equações de equilíbrio, no entanto, a pesquisa de Musvoto *et al.* (2000) descreveu um modelo cinético que reportou ser o método mais aplicável de modelagem de reações que ocorrem em águas e efluentes. O argumento principal é que o modelo cinético modela os processos físico-químicos de maneira mais eficaz que modelos baseados em equilíbrio. O método aplicado por Musvoto *et al.* (2000) abrangeu a química de ácidos/bases fracos e

pode ser estendido para a inclusão de sistemas químicos relevantes. A chave deste modelo é a inclusão de íons hidrogênio como composto. A partir disso, o pH é facilmente calculado e considerando-o desta maneira, qualquer alteração na solução química envolvendo ácido e base terá um efeito no pH e, portanto, no equilíbrio das espécies.

A tentativa de desenvolver modelos computacionais e cinéticos demonstram a complexidade da precipitação da estruvita em efluentes que apresentam composição variada, com presença de íons que influenciam na solubilidade do precipitado.

Michalowski e Pietrzyk (2006) sintetizaram estruvita em laboratório, a partir de uma solução de sal de magnésio e sugerem que a precipitação deve ser feita primeiramente pela adição de um excesso de solução de NH_4Cl, seguido pela adição de um excesso da solução de K_2HPO_4. A adição de reagentes em seqüência contrária pode causar a formação do precipitado inapropriado de $Mg_3(PO_4)_2$, mesmo que o pH esteja na faixa favorável para a precipitação da estruvita.

Na presença de alcalinidade carbonácea, há a grande possibilidade da formação de precipitados de $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ e $MgHPO_4$ em detrimento da formação da estruvita (MICHALOWSKI e PIETRZYK, 2006 ; DOYLE e PARSONS, 2002)

Jaffer et al. (2002) estudaram a remoção de fósforo e amônia de um efluente sanitário (Slough Sewage Treatment Works, UK). A remoção de fósforo e amônia aumentou com excesso de dosagem de magnésio acima de 97%. Abaixo desta dosagem, ainda ocorreu a remoção de fósforo, mas não somente como estruvita. Os mesmos autores encontraram que nos estudos em escala de bancada, a estruvita pode ser formada rapidamente, pelo aumento do pH para 9,0 e relação magnésio:fósforo de 1,05:1,0. Para dosagens menores que esta relação, resultou em uma precipitação mista de estruvita e hidroxiapatita em decorrência da presença de cerca de 6 mg/L de cálcio. Os autores recomendam uma dosagem em escala de 1.3:1, na presença de cálcio, para favorecer a formação da estruvita.

3.4.3.2 Mecanismo da Precipitação da Estruvita

O mecanismo da precipitação da estruvita, como toda precipitação, envolve as seguintes etapas (DUTREZAC *apud* YOKOYAMA, 1986):

1) Nucleação: formação de núcleos de precipitação;
2) Difusão: difusão dos íons reagentes do seio da solução até a superfície do núcleo;
3) Reação: reação química dos íons reagentes na superfície do núcleo ocorrendo a reação de precipitação, crescimento do cristal e sub-produtos iônicos (se existir);
4) Difusão: difusão dos produtos dissolvidos formados para o seio da solução.

A formação de cristais (nucleação) geralmente ocorre espontaneamente (nucleação homogênea) ou quando há a presença de núcleos apropriados, que podem ser impurezas sólidas em suspensão ou locais nas paredes das tubulações (nucleação heterogênea). O tempo decorrido para a nucleação ocorrer (também conhecido com tempo de indução) tem sido investigado para a identificação dos parâmetros que controlam a precipitação e, portanto a incrustação de tubulações industriais. No caso da inexistência de impurezas que possam funcionar como núcleos, é aconselhável a adição de sementes de precipitação (DOYLE e PARSONS, 2002).

Bouropoulos and Koutsoukos (2000) e Ohlinger *et al*.(1999), demonstraram que a nucleação é inversamente proporcional à supersaturação da solução(Ω). Uma evidente mudança de precipitação heterogênea para homogênea foi observada quando $\Omega = 2$, embora nenhuma mudança tenha sido observada nos cristais da estruvita. Os efeitos da temperatura e do pH também foram investigados e descobriu-se que o tempo de indução diminui com o aumento destes dois parâmetros. Em sistemas com pH < 8, a precipitação de estruvita é muito lenta e pode durar alguns dias. Momberg e Oellermann (1992) reportaram que o tempo de indução de precipitação de estruvita para o sobrenadante de um digestor

anaeróbio reduziu de alguns dias (pH 7) para menos de uma hora (pH 8,5) (DOYLE e PARSONS, 2002).

Segundo Ohlinger *et al*.(1999), o tempo de indução é reduzido pela metade quando se aumenta a velocidade de agitação do sistema. O aumento da turbulência proporciona a liberação de CO_2, um aumento no pH e portanto um aumento na precipitação da estruvita.

Li *et al.* (1999) utilizaram um lixiviado de um aterro sanitário de Hong Kong com valores de amônia acima de 5000 mg/L. Os pesquisadores utilizaram $MgCl_2.6H_2O$ e $Na_2HPO_4.12H_2O$ como fontes de magnésio e fosfato, respectivamente. Com concentrações equimolares de Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{2-}, a concentração de amônia caiu de 5618 mg/L para 112 mg/L em quinze minutos de reação com o pH sendo controlado na faixa de 8,5 – 9,0. No entanto, foi gerado no lixiviado tratado um co-produto indesejado em grande quantidade (NaCl) que pode ocasionar uma inibição na atividade microbiana num possível tratamento biológico posterior. Devido à alta salinidade, foram testadas outras combinações de fontes de magnésio e fosfato. Quando utilizados MgO + H_3PO_4 85% ou $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ + $MgSO_4.7H_2O$ o lixiviado tratado apresentou baixa salinidade, mas baixas remoções de amônia foram observadas.

Li e Zhao (2003) utilizaram um lixiviado de um aterro sanitário de Hong Kong com concentrações de 2750 mg/L de nitrogênio amoniacal, alta alcalinidade carbonácea (14520 mg/L) e baixa relação DBO_5/DQO (0,25). Os autores testaram vários reagentes como fontes de magnésio e fosfato para a precipitação da estruvita, utilizaram diferentes valores de pH da solução (7 a 11), 15 minutos de reação com agitação e posterior decantação por 15 minutos. A utilização dos reagentes $MgCl_2.6H_2O$ e $Na_2HPO_4.12H_2O$ como fontes de magnésio e fosfato para a precipitação da estruvita demonstraram remoções de aproximadamente 90 % de nitrogênio amoniacal enquanto que a utilização de MgO e H_3PO_4 obtiveram os piores resultados com remoções de nitrogênio amoniacal inferiores à 40%.

Calli *et al.* (2005) utilizaram 10% de excesso estequiométrico de $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ e H_3PO_4, reação a pH 9 e reduziram uma concentração de amônia de 2260 para 120mg/L. Os

autores, mesmo com a alta remoção de amônia, indicam a precipitação de estruvita apenas como uma etapa de polimento após um processo de nitrificação/desnitrificação do lixiviado, devido ao alto custo com o cloreto de magnésio.

Kim *et al.* (2007) testaram a precipitação da estruvita num lixiviado de um aterro da Coréia com uma concentração de amônia entre 800 e 2200 mg/L. Foram utilizados como fontes de magnésio e fosfato respectivamente cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e fosfato de potássio(KH_2PO_4). A reação foi realizada a 200 rpm e foram adicionados $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KH_2PO_4 em 20% de excesso estequiométrico e uma solução tampão alcançando uma remoção de amônia na faixa dos 90%.

A seguir é visualizada a comparação entre diferentes estudos de precipitação de estruvita em lixiviados de aterros sanitários citados até aqui (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 - Comparação entre diferentes estudos de precipitação de estruvita em lixiviados de aterros sanitários.

DBO_5/DQO	N-NH_3	Alcalinidade Carbonácea	pH da reação	Fontes de magnésio e fosfato	$Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$	Remoção de amônia	Ref.
0,20	5618	13195	8,5-9,0	$MgCl_2.6H_2O$ + $Na_2HPO_4.12H_2O$	1:1:1	98%	Li *et al.*, 1999
				$MgO + H_3PO_4$; $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ + $MgSO_4.7H_2O$		<50%	
0,25	2750	14520	7,0-11	$MgCl_2.6H_2O$ + $Na_2HPO_4.12H_2O$	1:1:1	90%	Li e Zhao, 2003
				$MgO + H_3PO_4$		<40%	
0,60	2260	10000	9,0	$MgCl_2.6H_2O$ + H_3PO_4	1.1:1:1.1	95%	Calli *et al.*, 2005
-	800 - 2200	3300-7300	8,0-11	$MgCl_2.6H_2O$ + KH_2PO_4	1.2:1:1.2	90%	Kim *et al.*,2007

3.5 Remoção de Alcalinidade Carbonácea

Devido à alta concentração de alcalinidade carbonácea contida em lixiviados de aterros sanitários torna-se necessária a sua remoção antes da precipitação da estruvita.

É necessário compreender a relação entre pH, alcalinidade carbonácea e CO_2 para justificar esta etapa. O CO_2 na forma dissolvida e as três formas de alcalinidade participam de um sistema que existe em equilíbrio como descrito nas equações abaixo:

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \quad pK_1 = 6{,}4 \quad \text{(Eq 3.8)}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad pK_2 = 10{,}3 \quad \text{(Eq 3.9)}$$

Uma mudança na concentração de qualquer de um dos componentes do sistema irá causar uma mudança no equilíbrio, alterando assim a concentração dos outros íons e alterando o pH do meio como pode ser visto na figura 3.4 (SAWYER e McCARTY, 1978).

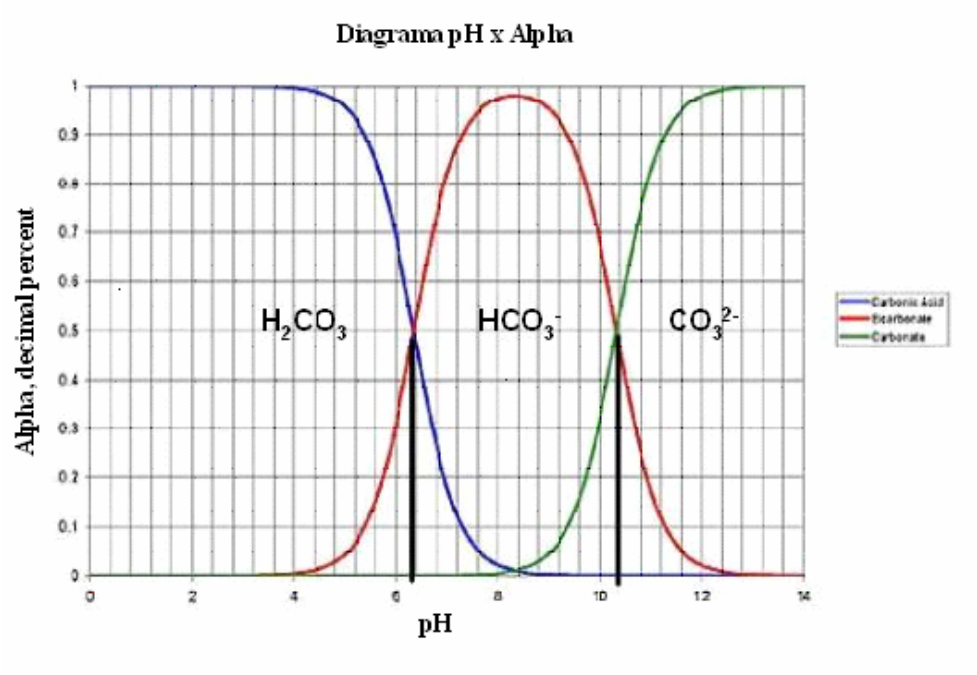


Figura 3.4 – Diagrama de dissociação x pH para as espécies do sistema carbonato (SAWYER e McCARTY, 1978).

Analisando o diagrama da figura 3.5 verifica-se que a valores de pH menores que 5,0 há mais de 90 % da espécie H_2CO_3 e o restante de HCO_3^-. Como o ácido carbônico dissocia-se em CO_2 e água, há uma grande quantidade de CO_2 dissolvido no sistema e com o borbulhamento de ar o CO_2 passará para a sua forma gasosa promovendo assim a remoção de alcalinidade carbonácea na forma de CO_2. Esta remoção faz-se necessária para evitar a formação de carbonatos de magnésio, que irá competir para a formação da estruvita, diminuindo assim a eficiência de remoção da amônia.

3.6 Difração de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei

de Bragg, ou seja $\boldsymbol{n\,\lambda = 2\,d\,sen}\theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, "*n*" a um número inteiro (ordem de difração), "*d*" à distância interplanar para o conjunto de planos *hkl* (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos é mantido e continuamente atualizado pelo ICDD, *International Center for Diffraction Data*, com sede nos EUA. Atualmente são disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos, sendo que as mais importantes, para fins de identificação de um composto cristalino, são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os vários planos (hkl) que difratam construtivamente os raios X. Ohlinger *et al.* (1998) referenciaram em suas pesquisas o difratograma padrão para a estruvita (Fig. 3.5).

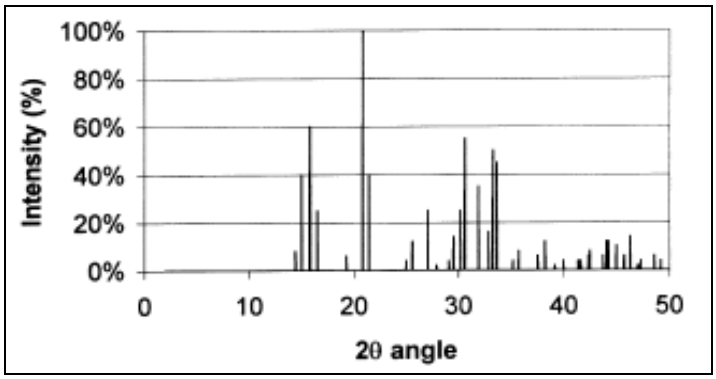


Figura 3.5 – Difratograma padrão da estruvita (OHLINGER *et al.*, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LabTare) da Escola de Química da UFRJ.

4.1 Amostra de Lixiviado

O estudo foi realizado utilizando amostra de lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ) a qual foi preservada e congelada antes de seu uso. Para os ensaios do planejamento fatorial estatístico foi prevista a coleta de um volume de amostra suficiente para suprir todos os experimentos do planejamento fatorial, de forma a permitir a comparação entre os resultados obtidos.

4.2 Descrição dos Experimentos

O estudo da precipitação da estruvita foi realizado em béquer contendo amostra de lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ) variando-se os parâmetros que influenciam na precipitação da estruvita, tais como, pH, temperatura, velocidade de agitação, concentração de magnésio e de fosfato.

4.2.1 Ensaios Preliminares

Os experimentos foram realizados em um bécher 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 fora utilizado $MgCl_2.6H_2O$ como fonte de magnésio e $Na_2HPO_4.12H_2O$ 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 termostatizado para controle da temperatura, tal como pode ser visto na Figura 4.1

Figura 4.1 – 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 $Mg(OH)_2$ (excessos estequiométricos de 20,100 e 200%);

4) Ajuste para pH 9,0 através da adição de NaOH 50%.

A escolha dos parâmetros pH_{H3PO4} (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 pH_{H3PO4} 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 pH_{H3PO4} foi escolhido devido à remoção de alcalinidade carbonácea sob a forma de CO_2, através do borbulhamento de ar, descrita anteriormente na revisão bibliográfica.

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 NH_4^+/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.

4.2.2 Planejamento Fatorial Estatístico

Os experimentos de remoção nitrogênio amoniacal na forma de estruvita em lixiviado de aterro sanitário foram realizados com o auxílio de uma ferramenta estatística cada vez mais aplicada, denominada planejamento experimental. Dentre os vári os tipos de planejamento existentes, um dos mais conhecidos e aplicados é o Planejamento Fatorial, o qual se divide em fracionário e completo. A escolha adequada do tipo de planejamento depende de inúmeros fatores, tais como recursos disponíveis para a realização dos experimentos, tempo de análise de cada condição planejada, etc (MONTGOMERY, 1991). Uma explicação mais detalhada sobres planejamento experimental encontra-se no Apêndice 1.

Neste trabalho, foi escolhido o planejamento fatorial a dois níveis, para avaliar o efeito de três variáveis, sendo cada condição experimental realizada em duplicata. O planejamento fatorial empregado pode ser representado por 2^3. Nessa metodologia o expoente representa o número de fatores ou variáveis independentes que se pretende analisar e a base representa o número de níveis de cada variável, ou seja, quantos valores de cada variável são testados no experimento. Nesse caso, a análise estatística resulta em 8 experimentos.

Foi avaliado o efeito das variáveis independentes pH após a adição de ácido fosfórico (pH_{H3PO4}), excesso estequiométrico de magnésio e pH após adição de $Mg(OH)_2$ (pH_{final}) na remoção de nitrogênio amoniacal (variável dependente). As variáveis independentes foram selecionadas a partir das pesquisas realizadas nas referências bibliográficas e dos ensaios preliminares.

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 4.1, observam-se os valores correspondentes aos níveis das variáveis independentes do plano experimental e, na Tabela 4.2, estão representadas as condições utilizadas em cada ensaio. Realizaram-se os ensaios em ordem aleatória, de forma a minimizar os erros de execução.

Tabela 4.1 – 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)**
pH_{H3PO4}	4	5
Excesso Mg(%)	100	200
pH_{final}	7	9

O critério para as escolhas dos níveis inferior e superior de pH_{H3PO4} foi abalizado na remoção de alcalinidade carbonácea como descrita anteriormente juntamente com os ensaios preliminares. 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 variaram o pH_{final} de 7,0 para 9,0 a remoção de $N\text{-}NH_3$ de lixiviado de aterro sanitário bruto (em média 2750 mg/L de $N\text{-}NH_3$) com taxas molares de $Mg:NH_4:PO_4$ de 1:1:1, aumentou significativamente.

Tabela 4.2 – Condições do plano fatorial 2^3 para a remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado do aterro de Gramacho (RJ).

Ensaio	pH_{H3PO4}	Excesso Mg(%)	pH_{final}
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

4.3 Metodologias Analíticas

4.3.1 Caracterização do Precipitado

A análise qualitativa dos precipitados formados 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).

4.3.2 Caracterização do Lixiviado Tratado

Na Tabela 4.3 são apresentadas as metodologias adotadas para a realização das análises do lixiviado tratado após a reação de precipitação da estruvita.

Tabela 4.3 – Metodologias analíticas para o lixiviado tratado.

Parâmetro	Tipo de método	Metodologia (*)
DBO_5	Potenciométrico	5210 B
DQO	Colorimétrico	5220 D
$N\text{-}NH_3$	Potenciométrico	4500-NH_3 D
Alcalinidade Carbonácea	Titulométrico	2320 B
Cloreto	Titulométrico	4500-Cl^- B
Fosfato	Espectrofométrico	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.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados no presente trabalho. Inicialmente serão apresentados os testes preliminares realizados com o objetivo de definir as condições favoráveis ao desenvolvimento do experimento. Posteriormente, serão apresentados resultados obtidos nos experimentos através do planejamento fatorial estatístico, onde a variável de resposta estudada foi a eficiência de remoção amônia.

5.1 Resultados dos Ensaios Preliminares

5.1.1 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 5.1, a temperatura ambiente (25°C), 200 rpm de velocidade de agitação, pH_{H3PO4} 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.

$$Mg^{2+}_{(aq)} + NH_4^{+}{}_{(aq)} + PO_4^{3-}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \longrightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O_{(s)} \quad \textbf{(Eq. 5.1)}$$

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 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 – Quantidades mássicas dos excessos de magnésio empregados.

Substância	Quantidade Estequiométrica	20 % de Excesso Estequiométrico	100% de Excesso Estequiométrico	200% de Excesso Estequiométrico
$N\text{-}NH_3$ no lixiviado	1020 mg/L	-	-	-
$Mg(OH)_2$	3478 mg/L	4173 mg/L	6955 mg/L	10433 mg/L

Tabela 5.2 – Quantidades volumétricas dos excessos de fosfato empregados.

Substância	Quantidade Estequiométrica	75 % de Excesso Estequiométrico ($pH_{H3PO4} = 4$)	50% de Excesso Estequiométrico ($pH_{H3PO4} = 5$)
$N\text{-}NH_3$ no lixiviado	1020 mg/L	-	-
H_3PO_4	3,82 mL/L	6,68 mL/L	5,76 mL/L

Os resultados obtidos nos ensaios estão reportados na Figura 5.1, 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.

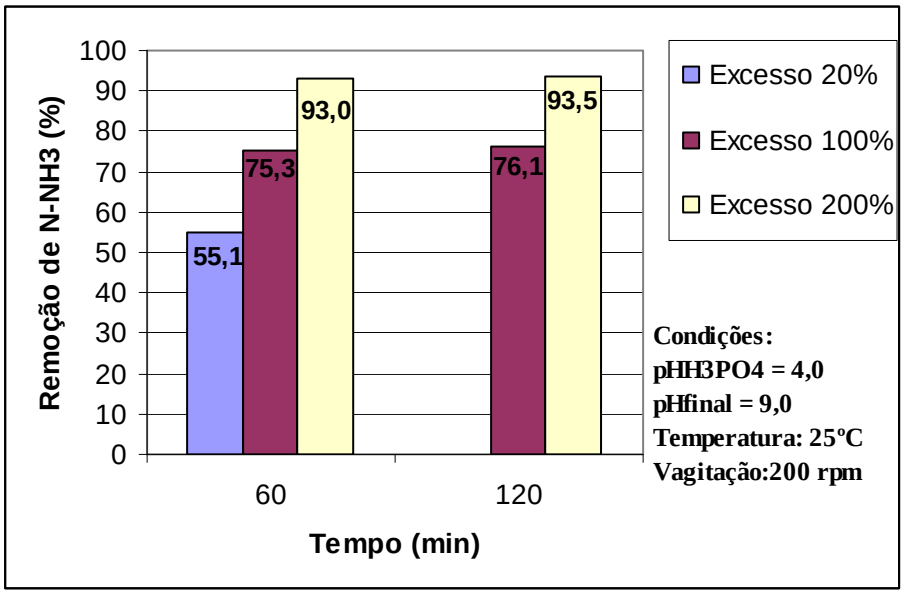


Figura 5.1 - Efeito do excesso estequiométrico de magnésio na reação de precipitação da estruvita.

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 5.2. 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 carreados pelos precipitados formados.

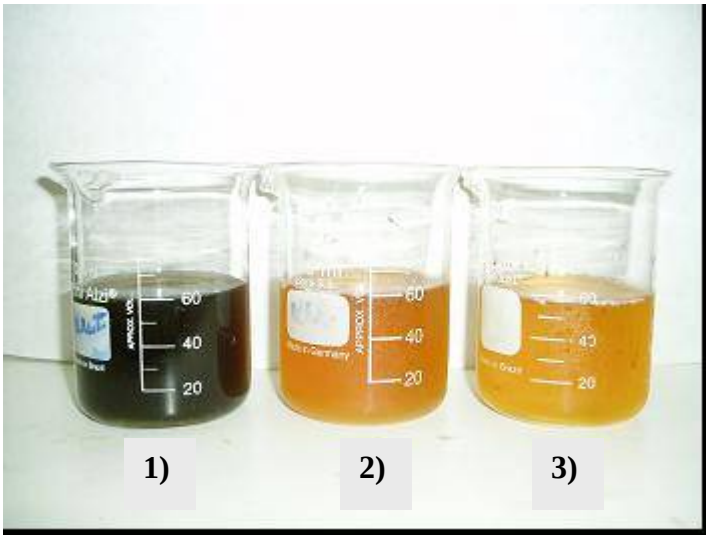


Figura 5.2 - Aspecto visual das amostras de (1)lixiviado bruto e amostras filtradas após precipitação da estruvita, com (2)100% e (3)200% de excesso estequiométrico de Mg, após 60 min de reação e 75% de excesso estequiométrico de fosfato.

5.1.2 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, pH_{H3PO4} igual a 4 (75% de excesso estequiométrico de fosfato) e pH_{final} igual a 9. Os resultados estão reportados na Figura 5.3. 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 50ºC.

Neste trabalho, temperaturas superiores a 35°C não foram testadas em decorrência do custo energético associado.

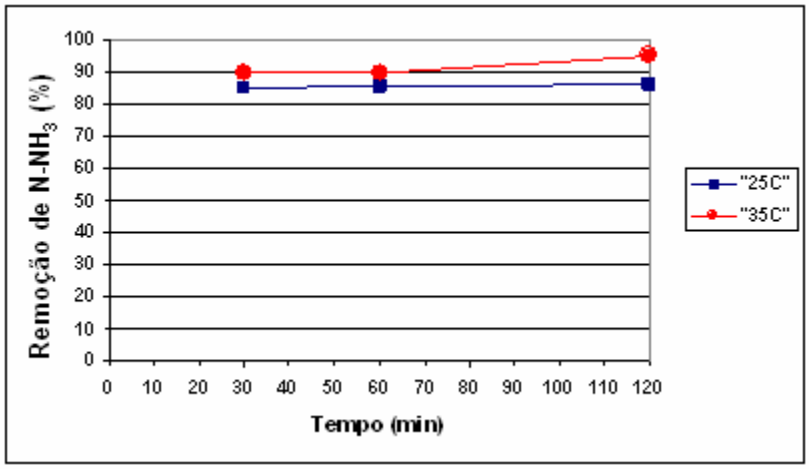


Figura 5.3 - Efeito da temperatura na remoção de nitrogênio amoniacal usando um excesso estequiométrico de magnésio de 200% e 75% de excesso estequiométrico de fosfato a pH 9.

5.1.3 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 5.4. 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.

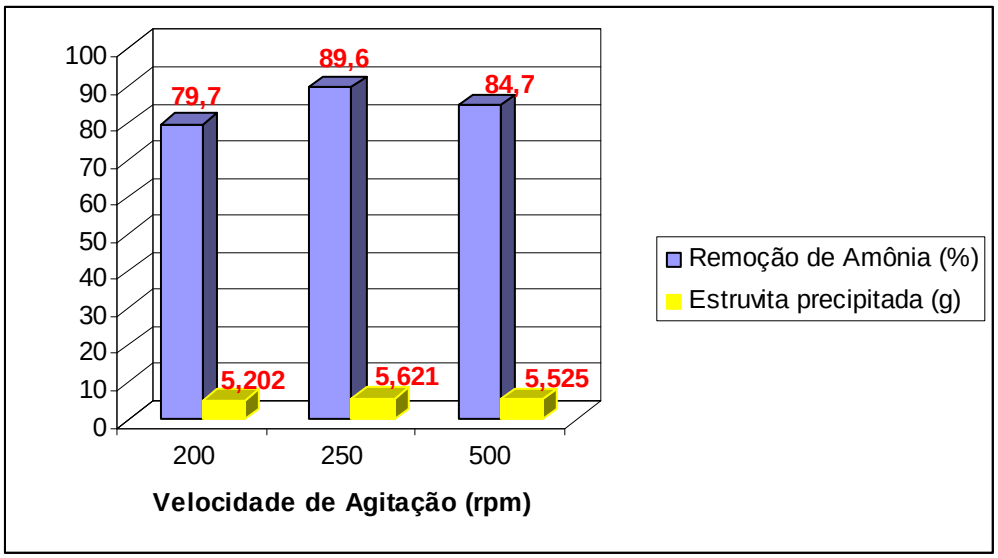


Figura 5.4 – Efeito da velocidade de agitação na remoção de amônia e precipitação da estruvita usando um excesso estequiométrico de magnésio de 200% e 75% de excesso estequiométrico de fosfato a pH 9.

5.2 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 5.3. 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 5.5.

Tabela 5.3 – Resultados experimentais nas diferentes condições do Planejamento experimental.

	Variáveis			Remoção de Amônia(%)		
Exp.	**pH inicial (H_3PO_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

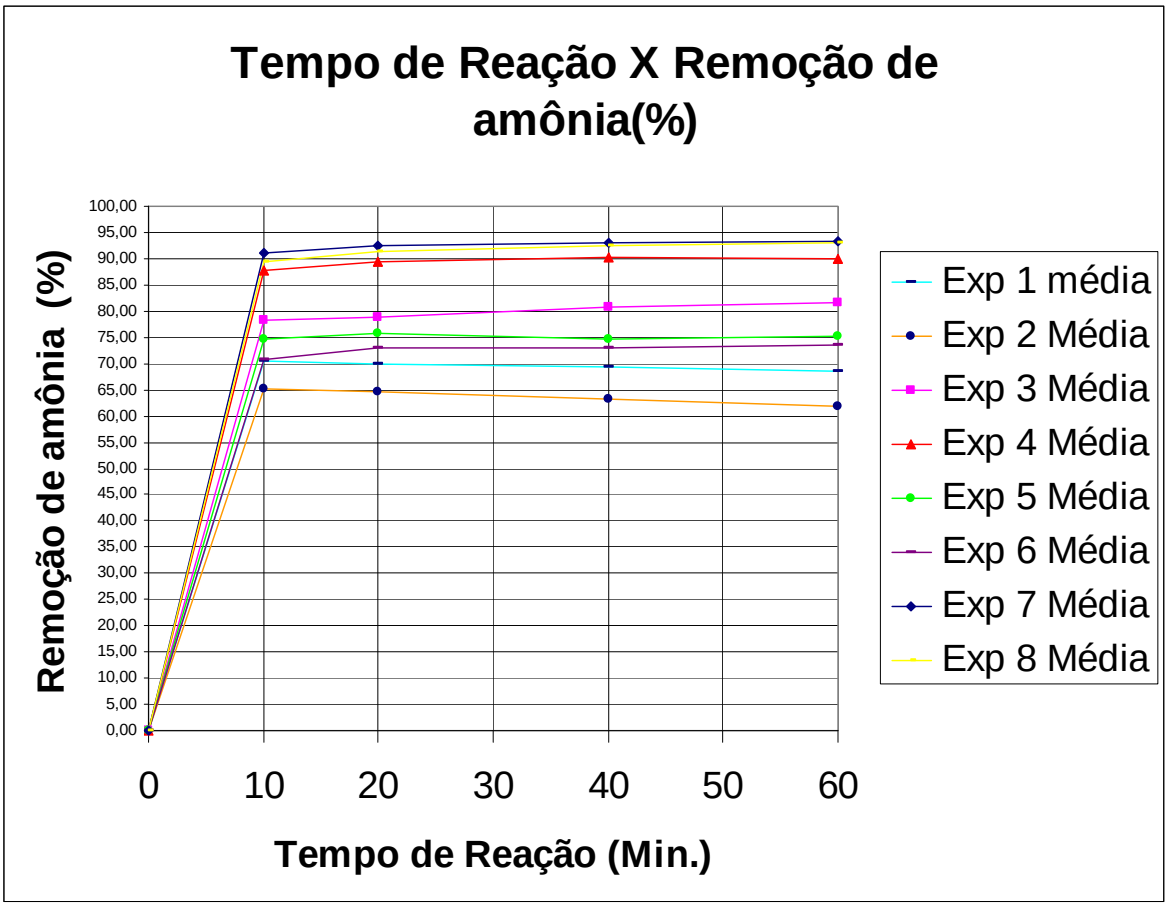


Figura 5.5 – Comparação entre as remoções médias dos experimentos realizados *versus* o tempo de reação.

5.2.1 Análise do Planejamento Fatorial

Uma análise geral dos resultados obtidos pelos 16 ensaios experimentais permite observar que os experimentos 4, 7 e 8 obtiveram remoções de amônia próximas a 90%. Entretanto, uma análise mais detalhada é necessária para avaliar os efeitos causados pelas diferentes condições experimentais. A análise mais completa é realizada pelo planejamento fatorial através do *software Statistica* 7.0.

A figura 5.6 mostra a correlação dos valores experimentais obtidos e os previstos pelo modelo, gerando uma curva de regressão linear com um fator de correlação de 0.959 para os ensaios de remoção de amônia na forma de estruvita em lixiviado de aterro sanitário, significando que cerca de 96% da remoção total é explicada pela regressão, num intervalo de confiança de 95%. Observa-se que os resultados dos experimentos estão bem próximos dos valores preditos pelo modelo matemático, validando assim o uso da ferramenta estatística para a interpretação do planejamento.

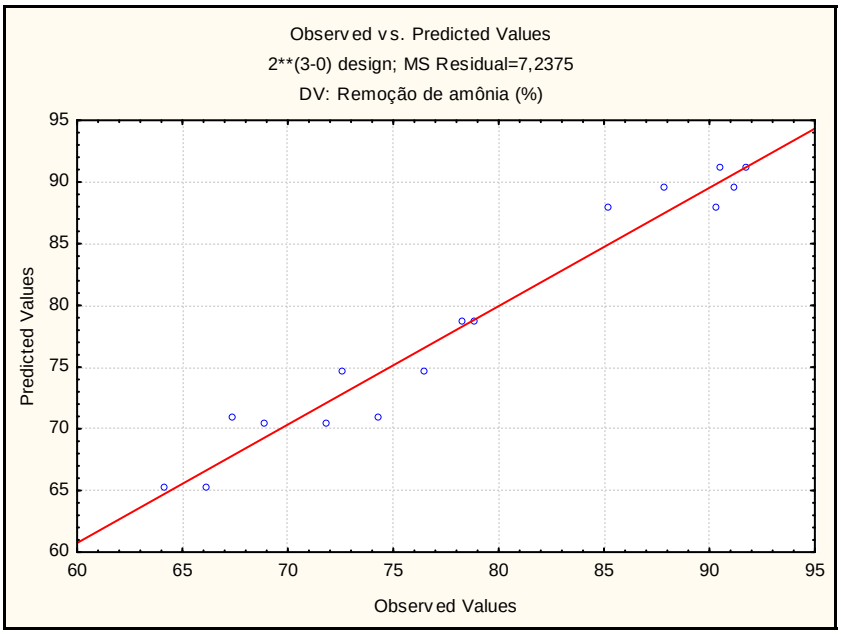


Figura 5.6 - Gráfico de valores previstos *versus* valores observados.

A análise através do Software *Statistica* interpretou os resultados obtidos gerando tabelas e gráficos que permitiram chegar às conclusões do trabalho.

Dentre as várias formas de análises disponibilizadas pelo mesmo, estão a tabela ANOVA e a tabela dos efeitos, que permitem uma análise dos fatores e interações estatisticamente significativos no processo. Uma descrição mais detalhada dessas tabelas encontra-se no apêndice.

Pela tabela da ANOVA pode-se considerar que as variáveis e interações cujo valor do p-level (p) estão abaixo de 0,05 (considerou-se um nível de confiança de 95%) são estatisticamente importantes e devem ser considerados no modelo. Os fatores cujo valor de p está entre 0,05 e 0,1 são marginalmente significativos e, portanto não devem ainda ser desprezados. A tabela 5.4 representa a tabela da ANOVA obtida para os resultados experimentais dos ensaios com o lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ).

Tabela 5.4 – Tabela de análise de variância (ANOVA).

Fator	Variância	Graus de Liberdade	F	p
(1) pH_{H3PO4}	0,0422	1	0,0584	0,815158
(2) Excesso de magnésio	1092,302	1	150,9226	0,000002
(3) pH_{final}	145,203	1	20,0625	0,002058
1*2	68,063	1	9,4041	0,015427
1*3	21,622	1	2,9876	0,122168
2*3	5,063	1	0,6995	0,427231
1*2*3	37,823	1	5,2259	0,051584
Erro	57,900	8		
Total	1428,398	15		

Uma outra maneira de se analisar a tabela da ANOVA é através do teste F, ou seja, os valores do F calculado, apresentado na tabela 5.5, devem ser comparados com o valor de F tabelado, considerando que neste caso foi de 5,3177 (discutido no Apêndice e obtido pela tabela A1 no Apêndice). Para que um fator seja considerado importante, seu valor de F calculado deve ser maior que o valor de F tabelado. Através do teste F podemos confirmar os resultados obtidos anteriormente com o teste de p-level. Os fatores que apresentam um valor de F calculado maior que F tabelado foram os mesmos do teste p, ou seja, Excesso estequiométrico de magnésio, pH_{final} e Excesso Mg*pH_{H3PO4}.

A análise da ANOVA é importante para saber quais variáveis são significativas, entretanto, ainda não é possível dizer quais os seus efeitos no processo. Para chegar a essa conclusão é necessário analisar a tabela 5.5, que apresenta os valores dos efeitos estudados e seus respectivos erros padrões.

O efeito real de cada fator no experimento é o valor de t(8), que é a divisão do coeficiente de cada um pelo erro experimental, todos já fornecidos pelo *software*. Quando um efeito é positivo, pode-se dizer o quanto a variável de resposta é aumentada, quando se passa do nível inferior para o superior das variáveis independentes. Para efeito negativo, pode-se se dizer que, à medida que se passa do nível inferior para o superior, a variável independente age dificultando o processo.

Tabela 5.5 - Efeitos calculados no planejamento experimental 2^3 através dos coeficientes e do erro padrão.

Fator	Coeficiente	Erro Padrão	Efeito (t(8))
(1) pH_{H3PO4}	- 0,325	1,34513	- 0,2416
(2) Excesso de magnésio	16,525	1,34513	12,2851
(3) pH_{final}	6,025	1,34513	4,4791
1*2	4,125	1,34513	3,0666
1*3	- 2,325	1,34513	- 1,7285
2*3	1,125	1,34513	0,8364
1*2*3	- 3,075	1,34513	- 2,286

Para analisar se os efeitos calculados foram significativos para a eficiência de remoção amônia de lixiviado de aterro sanitário, foi utilizado o teste t de "Student" (apêndice). O valor de t(8) deve ser comparado com o valor de t tabelado. Admitindo-se um nível de confiança de 95% e 8 graus de liberdade, obtém-se, pela tabela A2 (apêndice), o valor do t tabelado, que é de 1,860. Para que um fator ou interação seja considerado significativo, o valor do t calculado destes deve ser maior que o valor do t tabelado.

Com os resultados da tabela 5.6, pôde-se verificar que os efeitos de alguns fatores como Excesso estequiométrico de magnésio, pH_{final} e Excesso $Mg*pH_{H3PO4}$ se mostraram positivos. Isto significa que a eficiência de remoção aumentou quando se passou da condição de menor nível estudado para a de maior nível. Ou seja, no caso do fator Excesso estequiométrico de magnésio, a eficiência de remoção de amônia aumentou quando se utilizou uma maior concentração. O que já era esperado, de acordo com os testes preliminares. O Excesso estequiométrico de magnésio foi a variável que apresentou um maior efeito nos experimentos.

Para melhor visualizar essas análises, é importante observar o gráfico de Pareto, representado pela figura 5.7, no qual a linha vermelha indica o valor do teste t de "Student" tabelado. Os fatores e as interações que ultrapassam esta linha indicam que estes são importantes na análise em questão.

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 analise desse gráfico diria quais variáveis são estatisticamente importantes, entretanto, decidiu-se apresentar as outras maneiras, a fim de validar as conclusões obtidas.

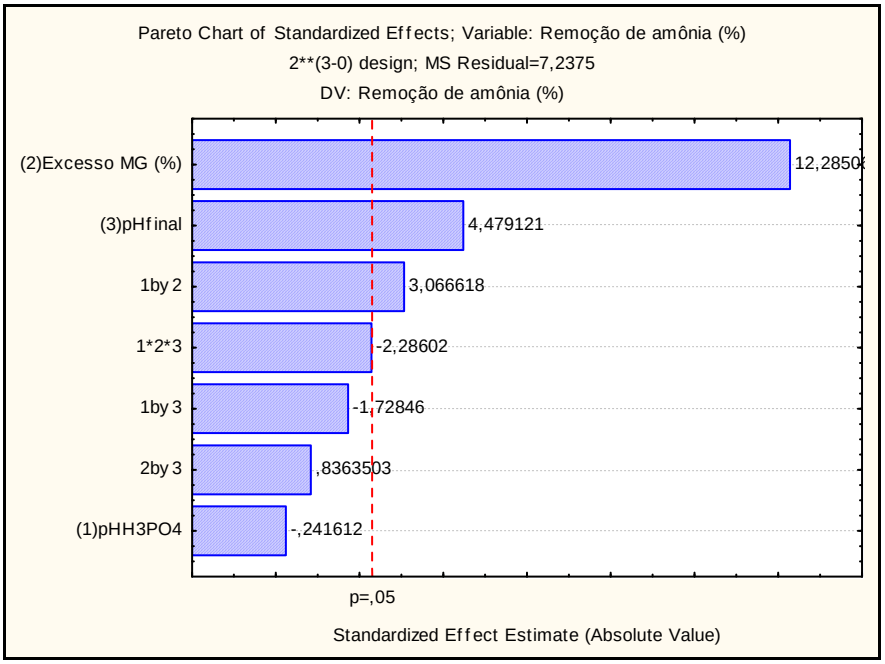


Figura 5.7 – Gráfico de Pareto obtido pelo *software Statistica 7.0.*

Observa-se no gráfico da figura 5.6, 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 ($MgCl_2.6H_2O$), 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.

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 (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 amonical de lixiviados de aterros sanitários.

O gráfico de cubo, apresentado na figura 5.8, foi usado para elucidar e ratificar qual foi a melhor condição testada nos experimentos, resultante da análise do planejamento experimental.

Nesse gráfico, os parâmetros investigados estão dispostos em três eixos formando um plano tridimensional. Em cada eixo, estão representados, os maiores e os menores valores utilizados, para cada variável. O plano é montado sob a forma de um cubo no qual os vértices indicam os valores médios de eficiência de remoção para as diferentes combinações dos fatores investigados.

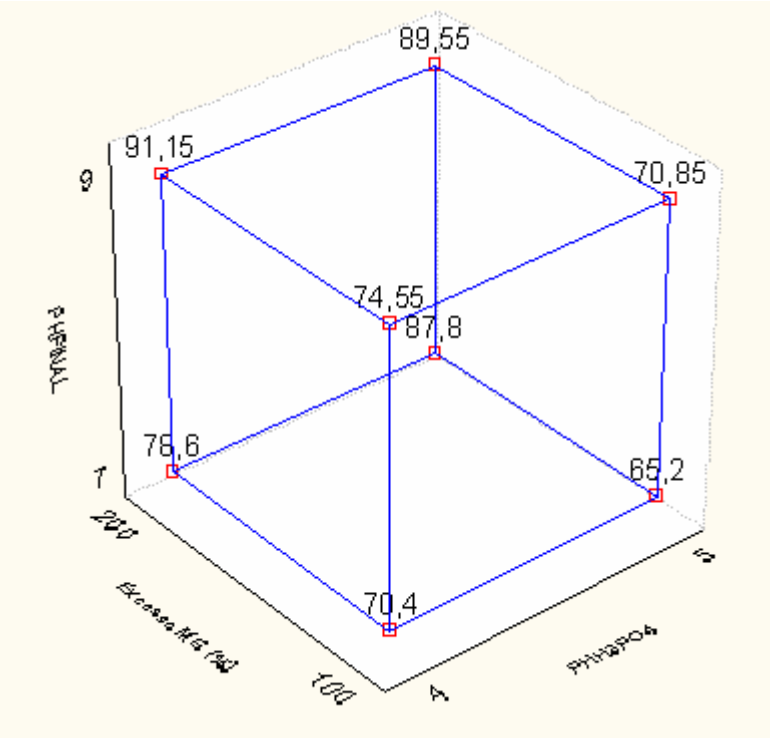


Figura 5.8 - Gráfico cúbico elucidando os valores médios de eficiência de remoção de amônia nas diferentes condições testadas.

Nota-se, pela análise do gráfico da figura 5.8, que as maiores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal são os experimentos 7 e 8, com valores próximos a 90%. Esse resultado corrobora o resultado de algumas pesquisas de precipitação de estruvita a partir de lixiviados de aterros sanitários. Kim *et al.* (2007) relataram que a seqüência de alimentação de magnésio, fosfato e NaOH (correção de pH) alteram a eficiência de remoção do N-NH_3. Foram alcançadas remoções de N-NH_3 de aproximadamente 90% quando o NaOH para ajuste do pH foi adicionado após a adição de fosfato e magnésio, obtendo-se assim os melhores resultados.

O *Statistica* permitiu também encontrar um modelo matemático empírico de regressão obtido pelo planejamento fatorial experimental, o qual é apresentado pela equação abaixo (Eq. 5.2).

Remoção de amônia (%) = 78,5125 + 16,525.$Excesso_{Mg}$ + 6,025.pH_{final} + 4,125.pH_{H3PO4}*$Excesso_{Mg}$ + ε (1,9074). (Eq. 5.2)

Vale lembrar que esse modelo de regressão é capaz de prever novas observações, desde que se esteja limitado à faixa experimental.

Observando-se o modelo matemático de regressão acima, observa-se que a maior contribuição para o aumento de remoção de amônia é o parâmetro excesso estequiométrico de magnésio, ou seja, se aumentarmos o excesso de magnésio de100% para 200% haverá um aumento de 16,525% na remoção de amônia. O aumento do pH final do nível inferior (pH 4,0) para o nível superior (pH 5,0), proporcionará um aumento de 6,025% na remoção da amônia. No entanto não se pode assumir que, se o excesso de magnésio e o pH final forem juntamente alterados do nível inferior para superior, haverá um aumento na remoção da amônia igual a soma das interações individuais de cada parâmetro, pois deve-se levar em consideração a interação $Excesso_{Mg}*pH_{final}$.

5.3 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 5.6. Todas as análises foram realizadas de acordo com os métodos descritos no capítulo da apresentação da metodologia.

Tabela 5.6 – 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
$N\text{-}NH_3$	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
$P\text{-}PO_4^{-3}$	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 $MgHPO_4.3H_2O$ (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 conecentração 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.

5.4 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 5.9. 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).

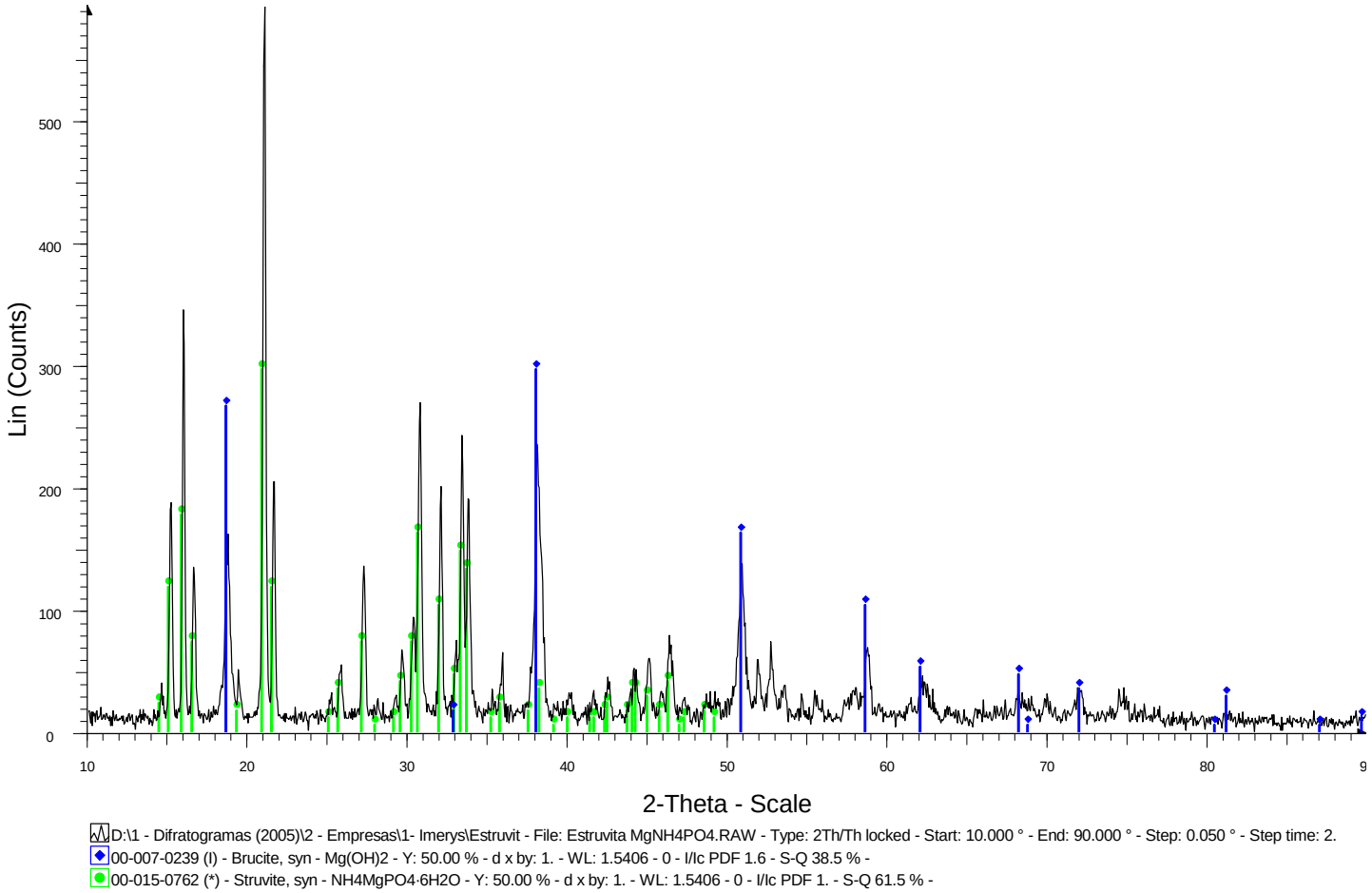


Figura 5.9 – Difratograma da estruvita precipitada no experimento 7 do planejamento fatorial.

5.5 Estimativa de Custos

Os lixiviados de aterros sanitários tendem a ter baixas concentrações de fosfato e magnésio quando comparados à concentração de amônia, e por isso o custo da adição destes componentes para a viabilização da precipitação da estruvita é a maior desvantagem para a aplicação desta tecnologia (GUNAY *et al.*, 2008).

De acordo com as concentrações de fosfato e magnésio utilizados no experimento 7, este presente trabalho realizou uma estimativa de custos (Tabela 5.7) referentes somente à utilização de H_3PO_4 e $Mg(OH)_2$. Os cálculos foram realizados levando em consideração que o lixiviado possui 1020 mg/L de $N\text{-}NH_3$ e para tratar uma produção diária de 1000 m^3 de lixiviado.

Tabela 5.7 – Estimativa de custos para fosfato e magnésio.

Reagente	**Estimativa de custos diários**			
H_3PO_4	**(mL/L)**	**(L/1000 m^3)**	**Custo (L)**	**Custo/1000m^3**
	6,68	6.680	R$ 40,00	R$ 267.200,00
$Mg(OH)_2$	**g/L**	**(t/1000 m^3)**	**Custo R$ (Kg)**	**Custo/1000m^3**
	10,433	10,433	R$ 50,00	R$ 521.650,00
Custo total				R$ 788.850,00

Como pode ser visto na Tabela 5.7, há um enorme custo diário associado às adições de fosfato e magnésio para o tratamento do lixiviado. Neste experimento 7 foram precipitados 23,30 gramas de estruvita para 1 litro de lixiviado tratado. Logo para 1000 m^3 de lixiviado produziriam 23,30 toneladas de estruvita. Considerando que a estruvita tem valor comercial como fertilizante, a mesma poderia ser vendida para o mercado agrícola com o intuito de agregar receita junto à tecnologia.

6 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%.

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

Nos ensaios preliminares, a variação da temperatura de 25 para 35ºC 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 pH_{H3PO4} 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 ($MgNH_4PO_4.6H2O$) e brucita ($Mg(OH)_2$).

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.

Recomenda-se para trabalhos futuros a avaliação de outras fontes de magnésio e suas quantidades adicionadas ao lixiviado para que seja possível julgar as condições ótimas para a precipitação de nitrogênio amonial na forma de estruvita e com isso diminua o custo desta tecnologia, tornando-a economicamente viável para grandes quantidades de lixiviado.

7 REFERÊNCIAS

AAGE, H.K. ; ANDERSEN, B. L. ; BLOM, A. *et al*. **The solubility of struvite.** 1997. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 223, p.213-215.

AHN, W.Y. ; KANG, M. ; YIM, S. *et al*. **Advanced landfill leachate treatment using integrated membrane process.** 2002. Desalination 149, p.109–114.

ALI, M.I. ; SCHNEIDER, P.A. ; HUDSON, N. **Thermodynamics and solution chemistry of struvite.** 2005. J. Indian Inst. Sci 85, p.141-149.

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.

_____. **An approach os estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description.** 2008. Chemical Engineering Science 63, p.3514-3525.

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. **Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation.**1997. Water Research. V. 31, (11), p.2775-2782.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 2005. American Public Health Association. American Water Works Association. Water Pollution Control Federation. Washington, DC, 21st edition.

AZIZ, H.A. ; ADLAN, M.N. ; ZAHARI, M.S.M. *et al*. **Removal of ammoniacal nitrogen ($N\text{-}NH_3$) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone.** 2004. Waste Management & Research 22, p.371–375.

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.

_____. **Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills: chemical analysis and toxicity tests**. 2004. Water Research. V. 38, p.3845–3858.

BENISCH, M. ; CLARK, C. ; SPRICK, R.G. *et al*. **Struvite deposits:a common and costly nuisance.** 2000. WEF Operations Forum.

BERNARD, C.; COLIN, J. R.; ANNE, L. D. -D. **Estimation of the hazard of landfill leachates through toxicity testing of leachates.** 1997. Chemosphere V. 35, n. 11, p. 2783-2796.

BICHLER, K. H. ; EIPPER, E. ; NABER, K. *et al.* **Urinary infection stones.** 2002. International Journal of Antimicrobial Agents Volume 19, Issue 6, p.488-498.

BIHL, G. ; MEYERS, A. **Recurrent renal stone disease—advances in pathogenesis and clinical management .** The Lancet , Volume 358 , Issue 9282 , p.651 – 656.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology.** 1999. 2. ed., Ed. Wiley-Liss, New York..

BOHDZIEWICZ, J. ; BODZEK, M. ; GÓRSKA, J. **Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate.** 2001. Process Biochemistry V. 36, p.641–646.

BORGATTO, A.V.A. **Estudo do Efeito Fibra e da Morfologia na Estabilidade de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos.** 2006. 157 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). COPPE , Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BORGERDING, J. **Phosphate deposits in digestion systems.** 1972. Journal of Water Pollution Control 44, p.813–819.

BOUROPOULOS N, KOUTSOUKOS P.G. **Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions.** 2000. Journal Crystal Growth 213, p.381–388.

BUCHANAN, J.R. ; MOTE, C.R. ; ROBINSON, RB. **Thermodynamics of struvite formation.** 1994. Transactions of the ASAE 37, p.617–621.

BULC, T.G. ; OJSTRSEK, A. **The use of constructed wetland for dye-rich textile wastewater treatment.** 2008. Journal of Hazardous Materials 155, p.76–82.

CALADO, V. ; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de Experimentos usando *Statistica*.** 2003. E-Papers Serviços Editoriais, RJ.

CALLI, B.; MERTOGLU, B. ; INANC, B. **Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives.** 2005. Chemosphere 59, p.819–829.

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.

CASTILHO, M.; BARCELÓ, D. **Characterization of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid gas chromatography coupled to mass spectrometric detection.** 2001. Analytical Chemical Acta. V. 426, p.253-264.

CASTILHOS JR. A. B. (Coordenador). **Resíduos sólidos urbanos: Aterro sustentável para municípios de pequeno porte.** 2003. Projeto PROSAB - RIMA, ABES. Rio de Janeiro. 294p.

CASTILHOS JR. A. B. (Coordenador). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários.** 2006. Projeto PROSAB, ABES. Rio de Janeiro. 494p.

CEÇEN, F. ; AKTAS, O. **Effect of PAC addition in combined treatment of landfill leachate and domestic wastewater in semi-continuously fed-batch and continuous-flow reactors.** 2001. Water SA, p.177–188.

_____. **Aerobic co-treatment of landfill leachate with domestic wastewater.** 2004. Environmental Engineering Science 21, p.303–312.

CHEUNG, K.C. ; CHU, L. M. ; WONG, M. H. **Ammonia stripping as a pretreatment landfill leachate.** 1997. Water Air Soil Pollut. V. 94, p.209-221.

CHIANESSE, A.; RANAURO, R.; VERDONE, N. **Treatment of landfill leachate by reverse osmosis.** 1999. Water Research. V. 33, (3), p.647-652.

CHRISTENSEN, T. H. ; KJELDSEN, P. **Basic biochemical processes in landfills.** 1989. In: Christesensen, T. H.; Cossu, R. and Stegmann, R. (Ed), Sanitary landfilling: processes, technology and environmental impact. Academic Press Ltd., Toronto.

CHRISTENSEN, T. H. ; KJELDSEN, P. ; BJERG, P.L. *et al*. **Biochemistry of landfill leachate plumes**. 2001. Applied Geochemistry V.16, p. 659-718.

D'ALMEIDA, M. L. O. ; VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento.** 2000. IPT/Cempre – Instituto de Pesquisas Tecnológicas – Compromisso Empresarial para Reciclagem. 2ª ed. São Paulo. 370p.

DE AQUINO, S.F. ; CHERNICHARO, C.A.L. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVS) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle**. 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/esa/v10n2/a09v10n2.pdf. Acesso em: 02/11/2008.

DIAMADOPOLOUS, E. **Caracterization and treatment of recirculation-stabilized leachate.** 1994. Water Research V. 28, (12), p.2439-2445.

- _____ et al. Combined treatment of leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor. 1997. Water Science Technology 36, p.61–68.

DING, A.; ZHANG, Z.; FU, J. *et al*. **Biological control of leachate from municipal landfills**. 2001. Chemosphere. V. 44, p. 1-8.

DOYLE, J.D. ; PARSONS, S.A. **Struvite formation, control and recovery.** 2002. Water Research 36, p.3925–3940.

DOYLE, J.D. ; OLDRING, K. ; CHURCHLEY, J. *et al*. **Struvite formation and the fouling propensity of different Materials.** 2002. Water Research 36, p.3971–3978.

EDEN, R. **Removal of ammonia from leachate in Hong Kong**. 2001. Organics Ltd, The Barclay Centre, University of Warwick Science Park, Coventry, CV4 7EZ, United Kingdom.

EL FADEL, M. ; KHOURY, R. **Modeling Settlement in MSW Landfills: a critical review.** 2000. Environmental Science and Technology. V.30, (3), p.327-361.

EL FADEL, M. ; DOUSEID, E. ; CHAHINE, W. *et al*. **Factors influencing solid waste generation and management.** 2002. Waste Management. V. 22, p.269 – 276.

FERREIRA, M. A. S. **Aplicação de modelos de avaliação qualitativa e quantitativa dos percolados gerados em um aterro sanitário.** 2006. 212p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

FORGIE, D. **Selection of the Most Appropriate Leachate Treatment Methods. Part 1: A Review of Potencial Biological Leachate Treatment Methods.** 1988. Water Pollution Research in Canada vol 23, p.308- 328.

FRASCARI, D. ; BRONZINI, F. ; GIORDANO, G**.** *et al*. **Longterm characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill.** 2004. Chemosphere 54, p.335–343.

FREIRE, S.R. ; PELEGRINI, R. ; KUBOTA, L. T. *et al*. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. 2000. Química Nova V.23, p.504-511.

GUNAY, A; KARADAG, D. ; TOSUN, I. *et al*. **Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate.** 2008. Journal of Hazardous Materials 156, p.619-623.

HAMADA, J. ; MATSUNAGA, I. **Concepção do Sistema de Tratamento de Chorume para o Aterro Sanitário de Ilhéus-BA.** 2000. Disponível em: http://www.abes-bauru.org.br/arquivos/Ilheus.PDF. Acesso em: 01/09/2008.

HE, R ; SHEN, D**. Nitrogen removal in the bioreactor landfill system with intermittent aeration at the top of landfilled waste.** 2006. Journal of Hazardous Materials B136, p. 784–790

IM, J. H. ; WOO, H. ; CHOI, M. *et al*. **Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system.** 2001. Water Research. V. 35, p.2403-2410.

JAFFER, Y ; CLARK, TA ; PEARCE, P, *et al***. Potential phosphorus recovery by struvite formation. 2002.** Water Research , Volume 36, Issue 7, p.1834-1842.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. **Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation.** 2004. Bioresource Technology 94, p.285-291.

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.

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.

LEITE, J.C. **Metodologia para Elaboração da Carta de Susceptilidade a Contaminação e Poluição das Águas Subsuperficiais.** 1995. São Carlos, Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Paulo – USP.

LI, X.Z ; ZHAO Q.L. **Inhibition of microbial activity of activated sludge by high strength of ammonia-nitrogen in leachate.** 1998. Presented in 19th IAWQ Biennial International Conference and Inhibition, 21-26 June, Vancouver (Canada).

_____. **Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer.** 2003. Ecological Engineering 20, p.171-181.

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.

LIMA, L.M.Q. **Lixo:Tratamento e Biorremediação.** 2004. 265 p. Ed. Hemus. São Paulo, Brasil.

LIND, B. ; BAN, Z. ; BYDÉN, S. **Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite.** 2000. Bioresource Technology Volume 73, Issue 2, p.169-174.

LO, I. M. **Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills.** 1996 Environment International V. 22, n. 4, p. 433-442.

MAHLER, C. F. ; FERREIRA, M. A. S. ; GÜNTHER, W. **Studies of landfill in Brazil.** 2005. 10th International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia, Itália.

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.

MANSELL, B.O.; SCHROEDER, E.D. **Biological denitrification in a continous flow membrane reactor**. 1998. Water Science Technology, London., v.38, n.1, p.9-14.

MARTIENSSEN, M.; SCHÖPS, R**. Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites – alterations in the bacterial community during the denitrification process.** 1997. Water Research. V. 31, (5), p.1164-1170.

MARTTINEN, S. K. ; KETTUNEN, R. H. ; SORMUNEN, K. M. *et al*. **Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates.** 2002 Chemosphere. V.46, p. 851–858.

MEIRA, J. C. R. **Chorume do aterro sanitário de Goiânia: Tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

MENDONÇA, L. C. **Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido.** 2002. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse**. 4ª ed., McGraw-Hill, New York, USA, 1334 p., 2003.

MICHALOWSKI, T. e PIETRZYK, A. **A thermodynamic study of struvite plus water system.** 2006. Talanta, 68, p.594-601.

MOMBERG G.A ; OELLERMANN R.A. **The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa.** 1992. Water Science Technology 26, p.987–996.

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. Third edition, John Wiley & Sons, New York, U.S.A, 1991.

MONTGOMERY, D. C. ; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 1999. 2. ed. New York: John Wiley & Sons.

MORAIS, J.L. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário.** 2005. Dissertação (Doutorado em Química). Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

MUSVOTO, E.V. ; WENTZEL, M.C. ; EKAMA, G.A. **Integrated chemical-physical process modeklling I. Development of a kinetic based model for weak acid/base systems.** 2000. Water Research 34, p.1857 – 1867.

_____. **Integrated chemical-physical process modeklling II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants.** 2000. Water Research 34,1868 – 1880.

NANNY, M. A.; RATASUK, N. **Characterization and comparison of hydrophobic neutral hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachate.** 2002. Water Research V. 36, p.1572-1584.

OHLINGER, K.N. ; YOUNG, T.M. ; SCHROEDER, E.D. **Predicting struvite formation in digestion.** 1998. Water Research 32, p.3607–3614.

_____. **Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater.** 1999. Journal of Environmental Engineering 125, p.730–737.

OZTURK, I. ; ALTINBAS, M. ; KOYUNCU, I. *et al*. **Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates.** 2003. Waste Management**.** V. 23, p. 441-446.

PACHECO, J.R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário.** 2004. 97 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, SC.

PRIMO, D.C. **Aterro sanitário e a problemática do lixo versus meio ambiente.** 2007. Disponível em http://www.gestaoeinovacao.com.br/artigos.php. Acesso em 09/10/2008.

RAMOS, S. I. P. **Sistematização Técnico-Organizacional de Programas de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos em Municípios do Estado do Paraná**. 2004. 211 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). DHS, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

RAWN, A.M.; PERRY BANTA, A. ; POMEROY, R. **Multiple stage sewage digestion.** 1939. Transactions of the ASAE 105, p.93–132.

RENOU, S. ; GIVAUDAN, J.G. ; POULAINET, S. *et al.* **Landfill leachate treatment: Review and opportunity.** 2008. Journal of Hazardous Materials 150, p.468–493.

RIEU, P. **Infection lithiasis.** 2005. Annales d'Urulogie Volume 39, Issue 1, p.16-29.

RODRIGUES F.S.F. **Aplicação da ozonização e reativo de fenton como pré-trratamento de chorume com o objetivo de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico.** 2004. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Engenharia Civil, COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RODRIGUES F.S.F. ; BILA, D.M. ; CAMPOS, J.C. *et al.* **A influência da remoção prévia da amônia no tratamento biológico do chorume ozonizado**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 18 a 23 de setembro de 2005 - Campo Grande/MS.

SALEM, Z. ; HAMOURI, K. ; DJEMAA, R. *et al.* **Evaluation of landfill leachate pollution and treatment.** 2008. Desalination 220, p.108–114.

SAWYER, C. N. ; McCARTY, P.L. **Chemistry for environmental engineering.** 1978. McGraw-Hill book company, New York, USA, 3th edition.

SISINNO, C.L.S.S. **Estudo preliminar da contaminação ambiental em área de influência do aterro controlado do Morro do Céu.** 1995. Dissertação de mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz.Rio de Janeiro.

SOUSA, W.T.Z. **Tratamento de efluentes de carcinicultura por dois wetlands artificiais pilotos, com e sem Spartina alterniflora – perspectivas de aplicação.** 2003. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 1996. 243p. 2ª ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

STRATFUL, I. ; SCRIMSHAW, M.D. ; LESTER, J.N. **Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate.** 2001. Water Research 35, Nº 17, p.4191-4199.

TATSI, A. A. ; ZOUBOULIS, A.I. ; MATIS, K.A. *et al*. **Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates.** 2003. Chemosphere V. 53, p.737-744.

TCHOBANOGLOUS, G. ; BURTON, F. L. ; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** 2003. 1.819 p. 3ª Edição. McGraw-Hill. New York..

TREBOUET, D. ; SCHLUMPF, J. P. ; JAOUEN, P. *et al*. **Stabilized landfill leachate treatment by combined physic-chemical-nanofiltration process.** 2001. Environmental Technology. V. 20, p. 587–596.

VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos.** 1997. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

WANG, Z.P. ; ZHANG, Z. ; LIN, Y. *et al*. **Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process**. 2002. Journal of Hazardous Materials. V. 2887, p. 1–7.

WANG, Z. ; WU, Z. ; MAI, S. *et al*. **Research and applications of membrane bioreactors in China: Progress and prospect.** 2008. Separation and Purification Technology 62, p.249-263.

YOKOYAMA, L. **Precipitação de Jarosita em Soluções de Sulfato de Manganês.** 1986. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

ZOUBOULIS, A.; I.; CHAI, X-L.; KATSOYIANNIS, I. A. **The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates.** 2004. Journal of Environmental Management. V. 70, p. 35-41.

APÊNDICE

8 APÊNDICE

1. Planejamento Experimental

O planejamento e experimental é a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Este planejamento permite ao experimentador melhorar as performances do processo, atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar resultados e minimizar os efeitos da variabilidade sobre o desempenho do processo, e, sobretudo extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. (MONTGOMERY, 1999).
A seguir, destacam-se algumas das principais vantagens da utilização de técnicas estatísticas de planejamento experimental.

♦ Estudo de um número considerável de fatores;

♦ Redução do número de ensaios;

♦ Detecção das interações entre as variáveis estudadas;

♦ Seleção das variáveis que influenciam no processo com um número reduzido de ensaios;

♦ Detecção dos valores ótimos dessas variáveis.

Existem alguns princípios básicos que devem ser utilizados no planejamento experimental para que os resultados obtidos possam ser analisados através de métodos estatísticos. O primeiro deles é a replicação, ou seja, fazer um experimento com réplicas permite obter uma estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Outro princípio importante é a

aleatorização ou randomização dos experimentos, ao se utilizar uma análise aleatória, os erros experimentais devidos à qualquer variável não-controlável seriam distribuídos ao longo de todo o procedimento, aleatorizando-o e permitindo a sua análise estatística. E finalmente, o último principio é a blocagem, ou seja, o uso de técnica de blocos, que permite evitar a não homogeneidade nos dados. Um bloco é uma porção do material experimental que tem como característica o fato de ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado.

O planejamento permite descobrir, entre todas as variáveis estudadas, quai apresentarão influencia significativa na variação das respostas. Isso vai permitir a escolha de novos pontos experimentais para esclarecer alguns aspectos do estudo.

1.1 Planejamento Fatorial

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que se deve fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse, e posteriormente escolher o planejamento mais apropriado.

O planejamento fatorial é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

Para executar um planejamento fatorial, primeiramente deve-se especificar os níveis em que cada fator deve ser estudado, e posteriormente executar os experimentos para todas as possíveis combinações para os níveis dos fatores. Variando o nível de cada fator e observando o resultado que essa variação produz sobre a resposta, é possível determinar o efeito de cada fator sobre resultado final. Para isso, precisa ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes.

O planejamento fatorial não determina valores ótimos em uma única etapa, porém esse procedimento indica satisfatoriamente o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto (MONTGOMERY, 1999).

Para fazer um planejamento fatorial completo deve-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Os planejamentos fatoriais completos são representados por n^k, onde n é o número de níveis escolhidos e k o número de fatores (variáveis independentes).

Nos planejamentos de dois níveis costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais de (+) e (-), respectivamente. A atribuição destes sinais é feita de forma arbitrária e permite esquematizar o planejamento na forma de matrizes

1.2 Análise da significância dos fatores

Após a realização dos experimentos através de um planejamento experimental os resultados obtidos devem ser interpretados seguindo vários critérios estatísticos. Para se verificar se um fator ou interação de fatores são importantes, é necessário o estudo de algumas análises estatísticas. Uma maneira de verificar a significância dos fatores consiste na análise do valor da distribuição F e do t de "Student".

O estudo da distribuição F é feito pela análise da variância dada pela tabela ANOVA. O valor de F é dado pela razão de duas variâncias amostrais ($F=S_A^2/S_B^2$). Comparando-se o valor de F calculado com o valor tabelado para a distribuição F, pode-se verificar se os efeitos dos fatores ou interações são significativos ou não. Se o valor do F calculado for maior que o valor encontrado para o F tabelado, pode-se dizer que este fator ou interação é significativo. O F tabelado é obtido pela interseção do número de graus de liberdade do fator com o número de graus de liberdade do erro.

Uma outra maneira de identificar a significância dos fatores é o teste t de “Student”. Esta análise é feita através da comparação do valor calculado, com o valor de t tabelado. O t calculado é obtido através da razão entre coeficiente de cada fator (dado pelo software) e o erro padrão (fornecido pelo software). O t tabelado é obtido através do número de graus de liberdade dos experimentos (dado pelo software), num nível de confiança de 95%, estabelecido no modelo. Para que o efeito de um fator ou interação seja considerado significativo, o valor do t calculado de cada um destes deve ser maior que o valor do t tabelado.

Tabela A1

IV. Percentage Points of the F Distribution (continued)

$F_{\alpha(\nu_1,\nu_2)}$

ν_2 \ ν_1	Degrees of Freedom for the Numerator (ν_1)																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

Tabela A2

II. Percentage Points of the t Distribution[a]

ν \ α	.40	.25	.10	.05	.025	.01	.005	.0025	.001	.0005
1	.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	.289	.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	23.326	31.598
3	.277	.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	.271	.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	.267	.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	.265	.727	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	.263	.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.019	4.785	5.408
8	.262	.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	.261	.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	.260	.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	.260	.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	.259	.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	.259	.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	.258	.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	.258	.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	.258	.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	.257	.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	.257	.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	.257	.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	.257	.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	.257	.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	.256	.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	.256	.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	.256	.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	.256	.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	.256	.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	.256	.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	.256	.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	.256	.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	.256	.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	.255	.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	.254	.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	.254	.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	.253	.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

ν = degrees of freedom.

[a] Adapted with permission from *Biometrika Tables for Statisticians*, Vol. 1, 3rd edition, by E. S. Pearson and H. O. Hartley, Cambridge University Press, Cambridge, 1966.

1.2 Passo a passo para a utilização do *Statistica 7.0*

O planejamento fatorial foi analisado pelo software comercial *Statistica 7.0* desenvolvido pela *Statsoft*.

Para a realização do planejamento fatorial com três níveis, foi escolhida a opção *Statistics, Industrial Statistics & Six Sigma* e *Experimental design (DOE)*, aparecendo a janela representada pela figura A1.

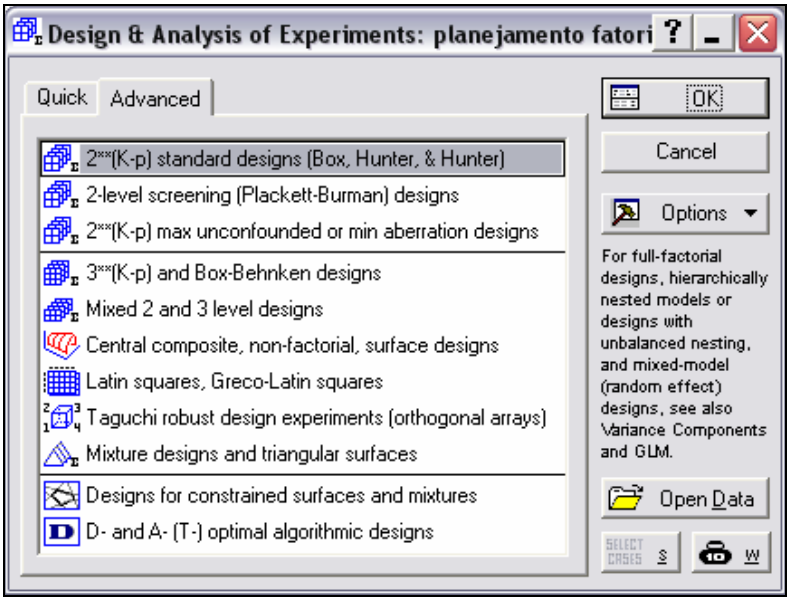


Figura A1 – Janela do *Statistica* com as várias opções de planejamento.

Em seguida, a opção marcada (sombreada) foi selecionada, exibindo-se a janela da Figura A2, que trata da seleção do número de fatores, blocos e corridas experimentais. No caso deste trabalho, a opção seria 3/1/8.

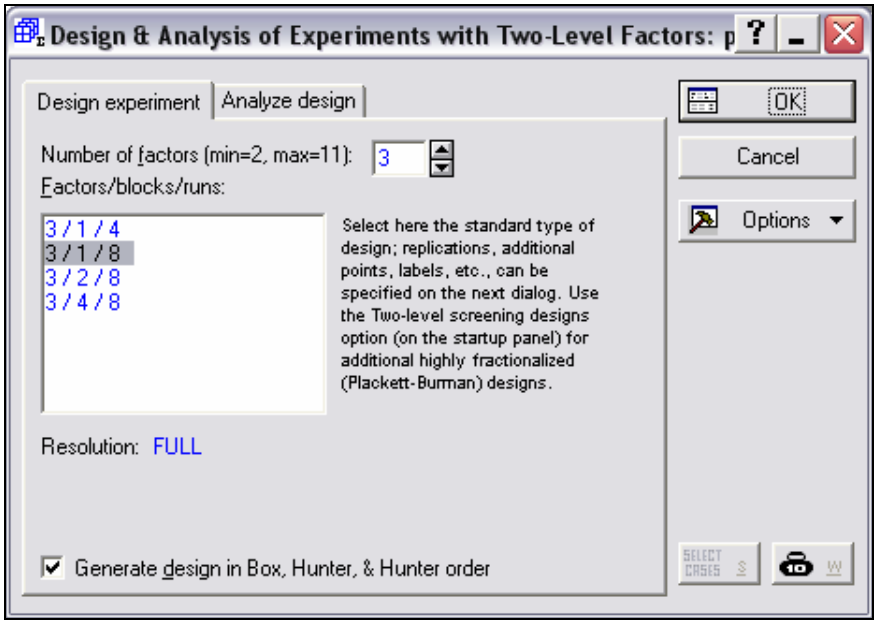


Figura A2 – Janela de seleção do número de fatores, blocos e corridas experimentais.

Depois de pressionada a opção *OK*, a janela da Figura A3 é exibida.

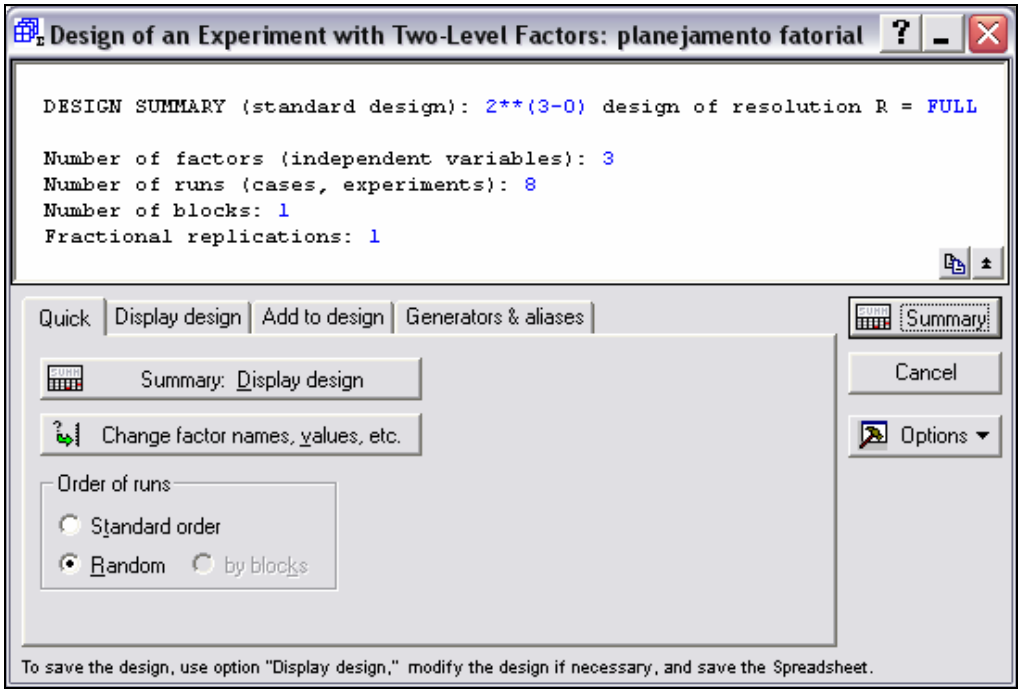


Figura A3 – Saída do *Statistica* para gerar o planejamento fatorial.

A opção *Change factors names, values, etc* da Figura A3 foi selecionada para a inclusão dos nomes e os níveis dos fatores, gerando a janela da Figura A4.

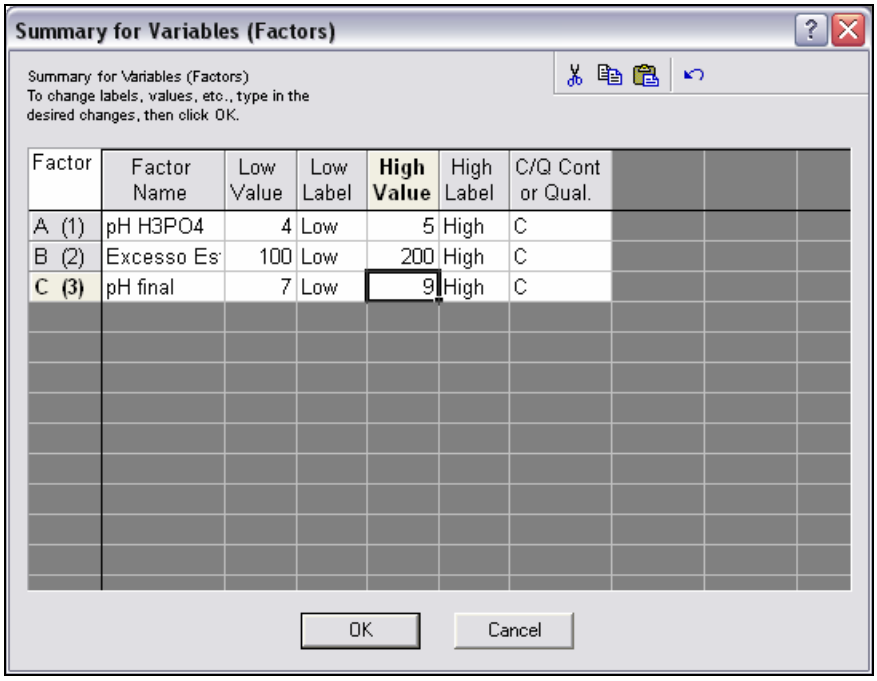


Figura A4 – Janela para inclusão dos nomes e níveis dos fatores.

Após a inclusão dos nomes e os níveis dos fatores, voltou-se à janela da figura A3 e foi selecionada a opção *Add to design* para a escolha do número de pontos centrais, número de réplicas e número de colunas em branco que se deseja para a inclusão dos valores experimentais obtidos da variável de resposta. No caso deste estudo a variável dependente é a porcentagem de remoção de amônia, em 10 minutos de reação. Após o preenchimento da tabela, retornou-se a janela da figura A3, e em seguida selecionou-se a opção *Display design* aparecendo a janela da Figura A5.

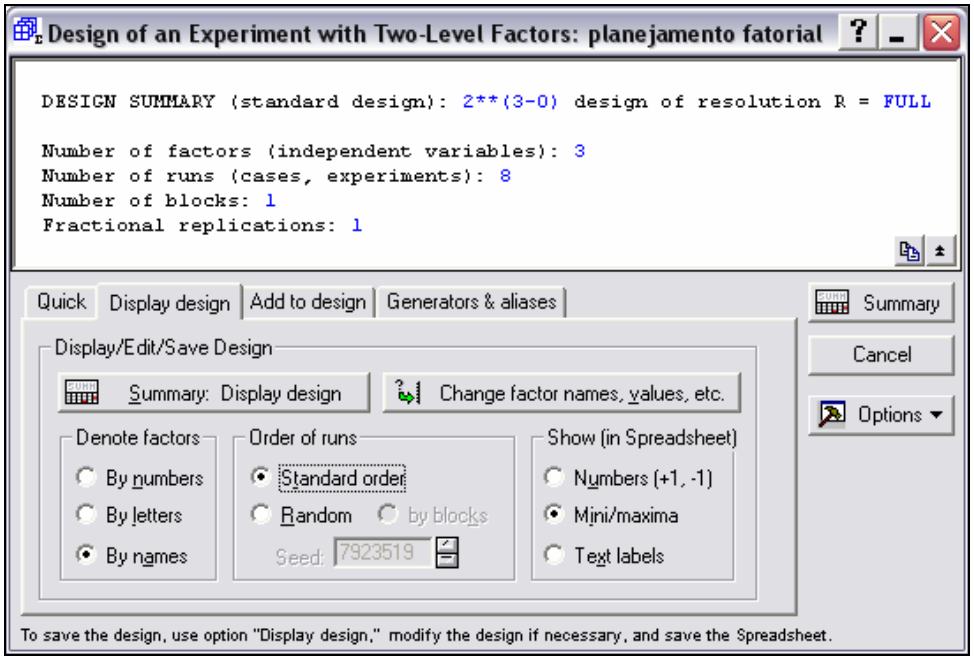
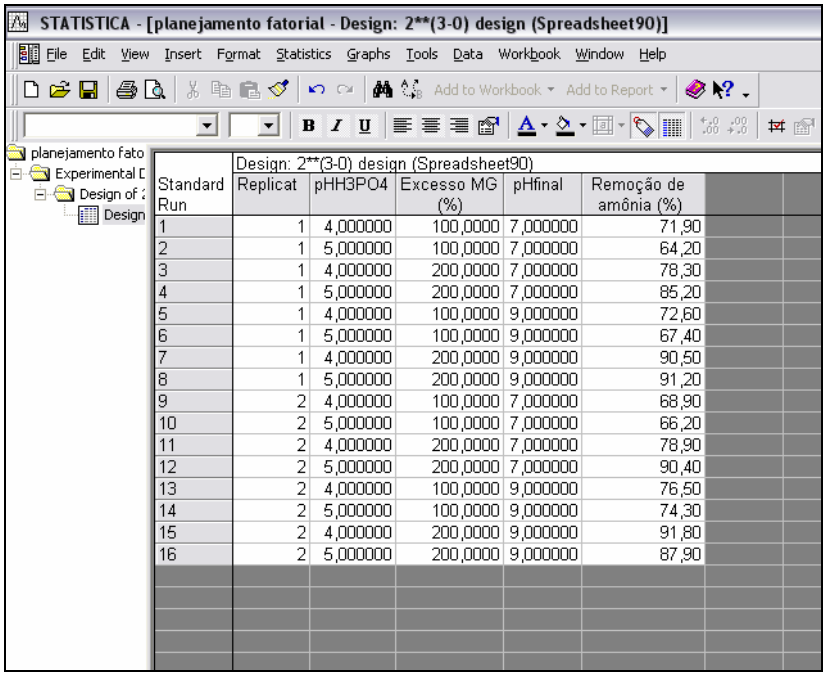


Figura A5 – Escolha de n° de blocos, réplicas e variáveis de resposta.

Na janela da Figura A5 marcou-se a opção *Standard order* (maneira padrão de apresentação da matriz de planejamento) em *Order of runs* e após a seleção da opção *Summary: Display design* é obtida a janela apresentada na Figura A6, que exibe a matriz de experimentos contendo as condições experimentais das variáveis independentes e a variável dependente com suas réplicas, no caso deste estudo.



STATISTICA - [planejamento fatorial - Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet90)]

Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet90)

Standard Run	Replicat	pHH3PO4	Excesso MG (%)	pHfinal	Remoção de amônia (%)
1	1	4,000000	100,0000	7,000000	71,90
2	1	5,000000	100,0000	7,000000	64,20
3	1	4,000000	200,0000	7,000000	78,30
4	1	5,000000	200,0000	7,000000	85,20
5	1	4,000000	100,0000	9,000000	72,60
6	1	5,000000	100,0000	9,000000	67,40
7	1	4,000000	200,0000	9,000000	90,50
8	1	5,000000	200,0000	9,000000	91,20
9	2	4,000000	100,0000	7,000000	68,90
10	2	5,000000	100,0000	7,000000	66,20
11	2	4,000000	200,0000	7,000000	78,90
12	2	5,000000	200,0000	7,000000	90,40
13	2	4,000000	100,0000	9,000000	76,50
14	2	5,000000	100,0000	9,000000	74,30
15	2	4,000000	200,0000	9,000000	91,80
16	2	5,000000	200,0000	9,000000	87,90

Figura A6 – Matriz de planejamento.

Retornando-se para a janela da figura A2, foi selecionada na aba *Analyse design* e em seguida a opção *variables*, para a escolha das variáveis dependentes e independentes para a análise estatística (Figura A7).

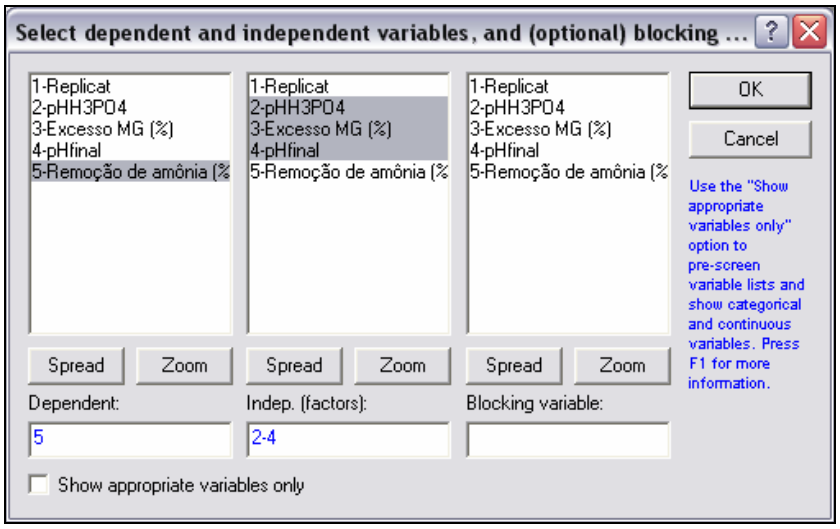


Figura A7 – Escolha das variáveis dependentes e independentes.

A opção OK foi escolhida e uma janela contendo um resumo aparece tal como exibida na Figura A8.

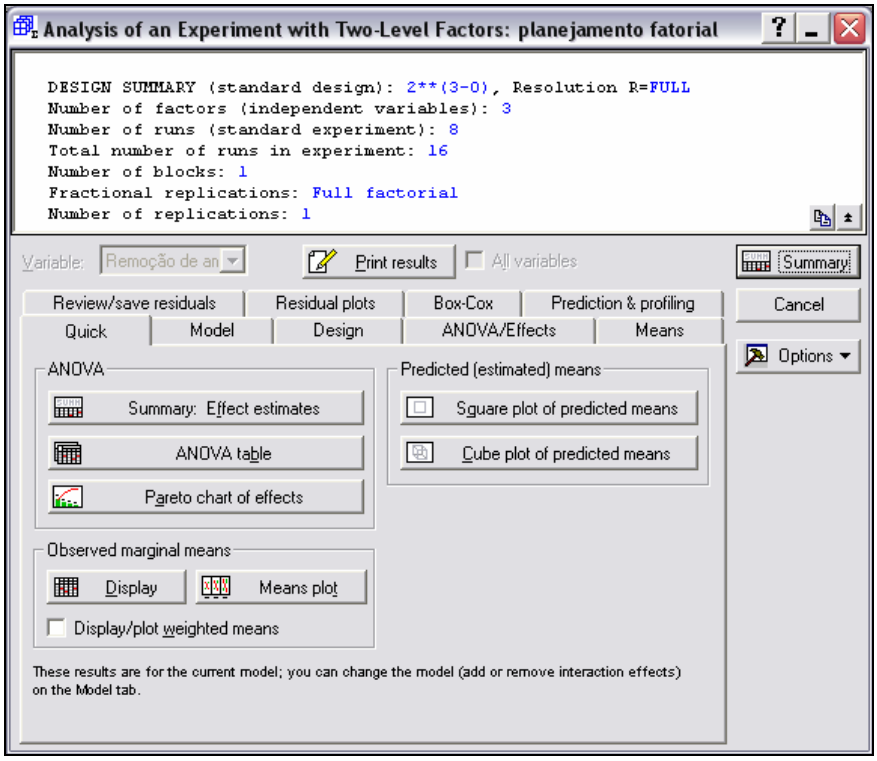
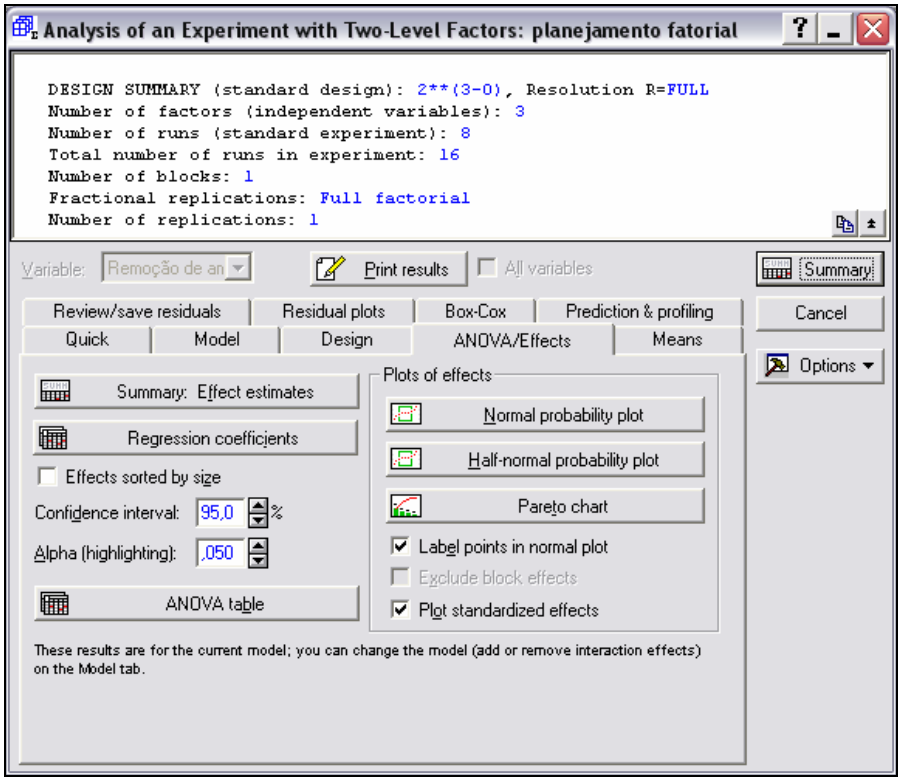


Figura A8 - Janela de análise do planejamento.

A parte de fundo branco da figura A8 apresenta um resumo dos dados de entrada do planejamento. A partir de então, as várias opções de análise estatística dos experimentos podem ser feitos.

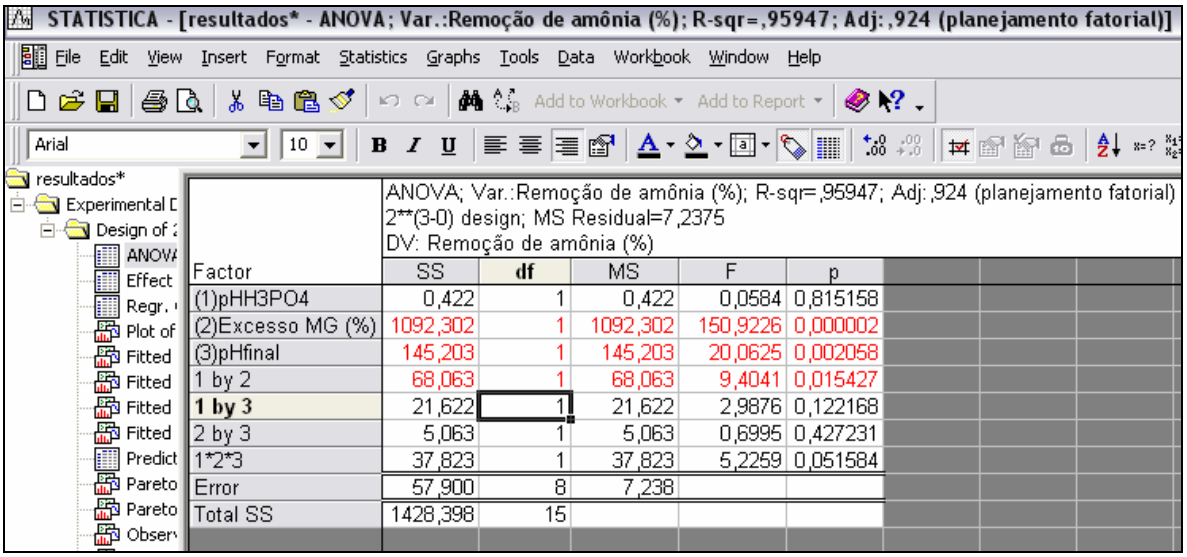
Na análise deste trabalho, a primeira ação tomada foi a seleção da aba *Model* e a escolha da opção *3-way interactions*, em decorrência da existência de três fatores.

Em seguida foi selecionada a opção *ANOVA/Effects*, obtendo-se a janela da Figura A9.



A9 – Janela de ANOVA/efeitos.

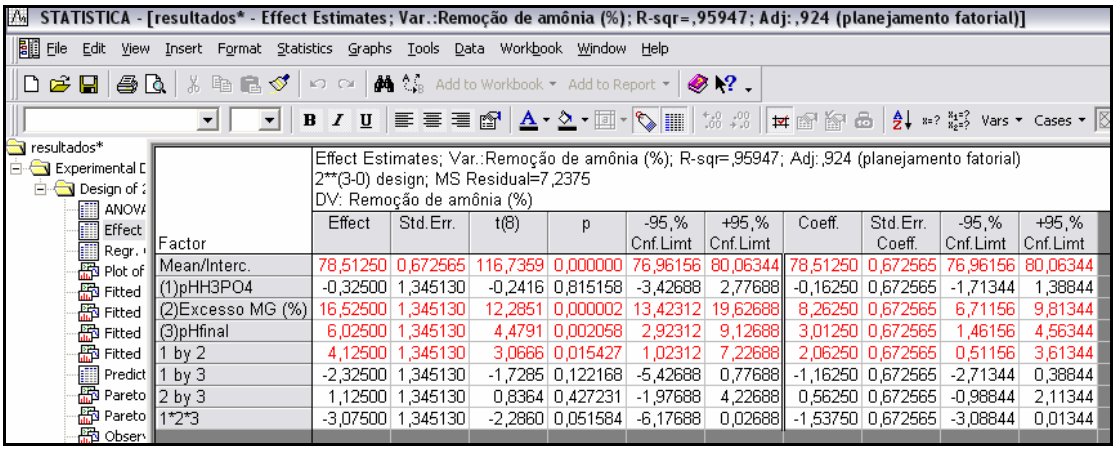
A seguir foi selecionada a opção *ANOVA table* e obteve-se a janela da Figura A10.



Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pHH3PO4	0,422	1	0,422	0,0584	0,815158
(2)Excesso MG (%)	1092,302	1	1092,302	150,9226	0,000002
(3)pHfinal	145,203	1	145,203	20,0625	0,002058
1 by 2	68,063	1	68,063	9,4041	0,015427
1 by 3	21,622	1	21,622	2,9876	0,122168
2 by 3	5,063	1	5,063	0,6995	0,427231
1*2*3	37,823	1	37,823	5,2259	0,051584
Error	57,900	8	7,238		
Total SS	1428,398	15			

Figura A10 - Tabela ANOVA.

A seguir foi obtida a tabela de efeitos e coeficientes de regressão (em termos das variáveis escalonadas) através da opção *Summary: Effectcs estimates* contida na janela da Figura A9 e pode-se observar que as variáveis estatisticamente relevantes apresentam efeitos significativos e positivos, indicando que a remoção de nitrogênio amoniacal é aumentada quando estas variáveis vão do nível inferior para o superior, sendo que, o excesso de magnésio foi o que apresentou maior efeito.



Effect Estimates; Var.:Remoção de amônia (%); R-sqr=,95947; Adj:,924 (planejamento fatorial)
2**(3-0) design; MS Residual=7,2375
DV: Remoção de amônia (%)

Factor	Effect	Std.Err.	t(8)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	78,51250	0,672565	116,7359	0,000000	76,96156	80,06344	78,51250	0,672565	76,96156	80,06344
(1)pHH3PO4	-0,32500	1,345130	-0,2416	0,815158	-3,42688	2,77688	-0,16250	0,672565	-1,71344	1,38844
(2)Excesso MG (%)	16,52500	1,345130	12,2851	0,000002	13,42312	19,62688	8,26250	0,672565	6,71156	9,81344
(3)pHfinal	6,02500	1,345130	4,4791	0,002058	2,92312	9,12688	3,01250	0,672565	1,46156	4,56344
1 by 2	4,12500	1,345130	3,0666	0,015427	1,02312	7,22688	2,06250	0,672565	0,51156	3,61344
1 by 3	-2,32500	1,345130	-1,7285	0,122168	-5,42688	0,77688	-1,16250	0,672565	-2,71344	0,38844
2 by 3	1,12500	1,345130	0,8364	0,427231	-1,97688	4,22688	0,56250	0,672565	-0,98844	2,11344
1*2*3	-3,07500	1,345130	-2,2860	0,051584	-6,17688	0,02688	-1,53750	0,672565	-3,08844	0,01344

Figura A11 – Tabela de efeitos estimados em termos das variáveis escalonadas.

O gráfico de Pareto (Figura A12) pode ser visualizado voltando-se para a janela da Figura A9 (ANOVA/Efeitos) e selecionando-se a aba *ANOVA/Effects* e a opção *Pareto Chart.*

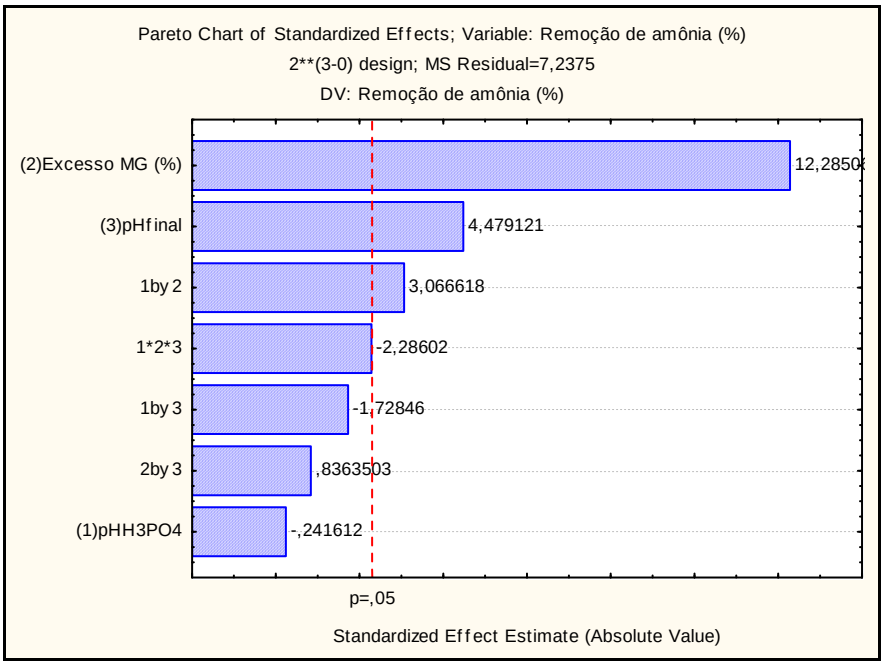


Figura A12 – Diagrama de Pareto.

Voltando-se para a Figura A9, foi escolhida a aba *Prediction & profiling* e em seguida a opção *Predicted vs. observed values* e obteve-se o gráfico representado na Figura A13.

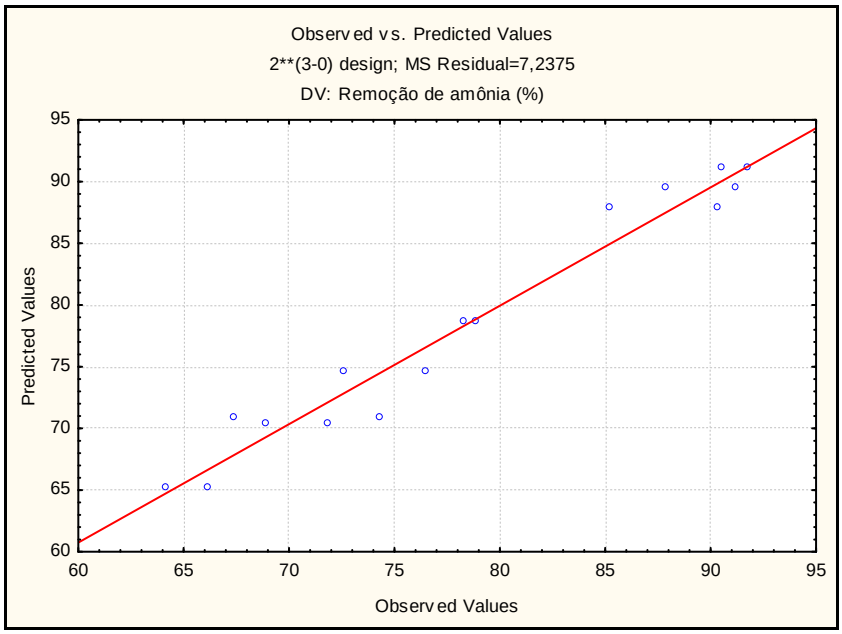


Figura A13 - Gráfico de valores previstos *versus* valores observados.