

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – CAMPUS CASCAVEL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

REMOÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO DE EFLUENTE SUINÍCOLA: IMPLICAÇÕES DA
QUALIDADE DO EFLUENTE SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO

LIDIMARA SUZIN

CASCAVEL-PARANÁ

2016

LIDIMARA SUZIN

**REMOÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO DE EFLUENTE SUINÍCOLA: IMPLICAÇÕES DA
QUALIDADE DO EFLUENTE SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Cascavel.

Orientador
Prof. Dr. Ailton Kunz

Co-orientador
Prof. Dr. Marcelo Bortoli

CASCADEL-PARANÁ

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S971r	<p>Suzin, Lidimara Remoção química de fósforo de efluente suinícola: implicações da qualidade do efluente sobre a eficiência do processo. Lidimara Suzin. Cascavel, 2016. 51 f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Airton Kunz Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Bortoli</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2016 Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola</p> <p>1. Extração de fósforo. 2. Hidróxido de cálcio. 3. Interferentes. I. Kunz, Airton. II. Bortoli, Marcelo. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.</p> <p>CDD 21.ed. 628 CIP-NBR 12899</p>
-------	---

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Bejio – CRB 9ª/965

Revisão de português, inglês e normas realizada por Ana Maria Martins Alves Vasconcelos,
em 30 de janeiro de 2017.

LIDIMARA SUZIN

Remoção química de fósforo de efluente suinícola: implicações da qualidade do efluente sobre a eficiência do processo

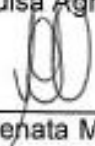
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos hídricos e saneamento ambiental, linha de pesquisa Saneamento ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Ailton Kurz

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Suínos e Aves)


Ricardo Luis Radis Steinmetz

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Suínos e Aves)


Silvia Renata Machado Coelho

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 21 de outubro de 2016

BIOGRAFIA RESUMIDA

Lidimara Suzin nasceu em 17 de dezembro de 1991, na cidade de Joaçaba, Santa Catarina, Brasil. cursou Engenharia Ambiental na Universidade do Contestado – UnC, campus Concórdia, durante os anos de 2009 a 2013. Durante dois anos foi bolsista de iniciação científica na Embrapa Suínos e Aves, com sede em Concórdia/SC. Atuou, principalmente, na área de Tratamento de Efluentes da Suinocultura, especialmente com Remoção de Fósforo. Ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI) na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Cascavel, no primeiro semestre de 2014, como aluna regular de Mestrado na área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (RHESA), na linha de pesquisa em Saneamento Ambiental, sob orientação do Professor Dr. Airton Kunz, tendo bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

“Você é livre para fazer suas escolhas, mas é prisioneiro das consequências”.

(Pablo Neruda)

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação com todo amor para meus pais, Neusa e Irineu, e meu irmão, Rodrigo, por tudo o que fizeram por mim. E para meu Pedacinho de Gente (Sophia), por quem farei tudo.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela proteção constante, por ser fonte de fé, força e direção em todos os momentos de minha vida.

À minha família, meu tudo. Agradeço eternamente pelo amor incondicional, constante incentivo e, acima de tudo, por acreditarem em mim. Obrigada por sempre estarem ao meu lado. Neusa, Irineu e Rodrigo, amo vocês!

Ao meu Pedacinho de Gente (Sophia), que deu um novo sentido para minha vida e me traz tanta luz e felicidade. Filha, tudo que sempre farei será por você, te amo mais do que tudo!

Ao meu professor orientador, Dr. Airton Kunz, maior exemplo de dedicação ao ensino e à pesquisa científica. Meus sinceros reconhecimento e gratidão por todo o conhecimento repassado, incentivo, pelos conselhos, por acreditar em mim e, em especial, pela valorosa contribuição para meu amadurecimento pessoal.

Ao meu co-orientador, Dr. Marcelo Bortoli, agradeço imensamente por tudo. Desde a graduação, você foi essencial para a minha formação profissional e pessoal.

À minha psicóloga, Sônia Mara Cenci, por injetar otimismo em minha vida, me ajudar com meus “monstros”, me orientar nas minhas decisões, me fazer ver o poder da meditação e me mostrar que quem “mantra” seus males espanta.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus Cascavel/PR*, pela oportunidade da realização de um sonho. À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI), pela compreensão e ajuda no momento em que mais precisei. À Profa. Dra. Sílvia Coelho, pelas contribuições realizadas a esse trabalho durante o exame de qualificação e por sempre estar disposta a ajudar. À Profa. Ana Maria, pela grandiosa ajuda quando solicitada. E aos demais docentes, que contribuíram para minha formação profissional e pessoal.

Aos colegas de mestrado, pelo companheirismo e aprendizado durante a realização das disciplinas. Ao Victor Hugo, por jamais hesitar quando mandado o “sinal de fumaça”. À Pollyana, pela ajuda, amizade e infinitas conversas e risos.

Aos funcionários da Embrapa Suínos e Aves, pelo apoio para a realização do trabalho e pela contribuição para o aprendizado. Aos meus colegas do Laboratório de Análises e Experimentação Ambiental (LEAA), por todo o auxílio prestado e pelos momentos de descontração. Em especial à Má, Tatá, Rúbia e à Jé, pelo apoio, carinho e lindos gestos de amizade, sempre. Ao Douglas, que durante quatro meses acompanhou de perto este trabalho, sempre disposto a ajudar. À Dra. Gizelle Bedendo, por todos os conselhos e pela valorosa contribuição para este trabalho. À Dra. Aline Viancelli, ao Msc. Anildo Cunha Jr. e ao Dr. Ricardo Steinmetz, por sempre estarem dispostos a me ajudar. Ao Carmo Holdefer, pela incansável disposição, dedicação e ajuda. À Linda e à Sandra F., por toda ajuda prestada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo, imprescindível para minha formação.

Por fim, o meu profundo agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

OBRIGADA!

REMOÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO DE EFLUENTE SUINÍCOLA: IMPLICAÇÕES DA QUALIDADE DO EFLUENTE SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO

RESUMO

A suinocultura é uma das atividades da cadeia pecuária com maior expressão no Brasil. No entanto, é apontada como uma das principais responsáveis por impactos ambientais, que ganham escala devido à crescente demanda por proteína animal. Assim, há um aumento na concentração da produção em áreas menores, logo é produzido grande volume de dejetos com elevada concentração de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio. Quando a produção desses efluentes excede a demanda local para uso como fertilizantes, se não manejados e tratados de forma correta, podem representar uma ameaça aos recursos naturais, à saúde animal e humana. Além disso, estudos apontam para um esgotamento das fontes de fósforo, portanto, são necessárias novas estratégias para recuperação e reutilização desse nutriente. Dentro deste contexto, com o intuito de mitigar os dois principais problemas que envolvem o fósforo, os processos para a remoção do mesmo de efluentes suinícolas têm sido amplamente estudados. A precipitação química tem ganhado maior atenção devido ao baixo custo, à elevada eficiência e rapidez do processo. Contudo, sua aplicação precisa ser avaliada em relação aos aspectos que envolvem a influência da qualidade do efluente sobre a eficiência do processo e a aplicação do sistema em maior escala. Diante disso, o presente estudo avaliou a remoção química do fósforo de águas residuárias da suinocultura pré-tratadas por diferentes processos biológicos, com o emprego de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como fonte de cálcio para precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, em escala de bancada e a aplicação em escala real.

Palavras-chave: extração de fósforo, hidróxido de cálcio, interferentes.

CHEMICAL REMOVAL OF PHOSPHORUS FROM SWINE EFFLUENT: OUTCOMES OF THE EFFLUENT QUALITY ON THE PROCESS EFFICIENCY

ABSTRACT

The swine production is one of the most important livestock activities in Brazil. On the other hand, it is also the main responsible for environmental impacts, which grow fast due to the high demand for animal protein. Thus, there is an increase on production concentration in smaller areas, which generates a large volume of manure with high concentration of nutrients, specially phosphorus and nitrogen. When the production of these effluents surpasses local demand to be used as fertilizers, if there are not well handled and treated, it may pose a threat to natural resources, to human and animal health. Furthermore, studies have already suggested a depletion of phosphorus sources, therefore, new strategies are needed for this nutrient recovery and reuse. Based on this context, in order to mitigate the two major issues involving phosphorus, the processes for its removal from swine wastewater have been widely studied. Chemical precipitation has gained greater attention due to its low cost, high efficiency and process speed. However, its application must be evaluated with regard to aspects involving the influence of effluent quality on the process and system efficiency in large scale. In this context, the present study aimed at evaluating the chemical removal of phosphorus from swine effluents treated by different nitrogen removal processes, using hydrated lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) as a calcium source to precipitate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in bench scale and full-scale application.

Keywords: phosphorus extraction, calcium hydroxide, interferers.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Fósforo e meio ambiente	16
3.2 A produção suinícola e o meio ambiente	18
3.2.1 Tecnologias para tratamento de dejetos de suínos	19
3.3 Remoção de fósforo de efluentes da suinocultura.....	22
3.3.1 Remoção de fósforo por processos químicos	23
3.3.1.1 Variáveis que interferem na remoção química de fósforo com Ca(OH)_2	24
3.4 Possibilidade de reuso do efluente quimicamente tratado e utilização do subproduto gerado como fertilizante.....	26
4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28
5 ARTIGO	
REMOÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO DE EFLUENTE SUINÍCOLA: IMPLICAÇÕES DA QUALIDADE DO EFLUENTE SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO.....	32
5.1 INTRODUÇÃO.....	34
5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
5.2.1 Escala laboratorial	36
5.2.1.1 Caracterização dos efluentes e desenho experimental	36
5.2.2 Escala real	37
5.2.3 Determinações analíticas.....	39
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.3.1 Escala laboratorial	39
5.3.2 Escala real	43
5.4 CONCLUSÕES.....	49
5.5 AGRADECIMENTOS.....	50
5.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 Valores das concentrações máximas permitidas para o P_{tot} em corpos d'água..... 18

ARTIGO

Tabela 1 Características físicas e químicas dos efluentes utilizados neste estudo. 36

Tabela 2 Resultados de volume de $Ca(OH)_2$, remoção de P_{sol} , razão molar Ca/P, volume de lodo gerado e porcentagem de fósforo no sólido, obtidos nos testes de remoção de fósforo dos diferentes efluentes deste estudo..... 41

Tabela 3 Características físicas e químicas do efluente da entrada do módulo de fósforo da Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil..... 43

Tabela 4 Caracterização do lodo gerado no Módulo P, da Estação de Tratamento de Dejetos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil..... 49

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 Estratégias para manejo e tratamento de efluentes animais.	20
Figura 2 Curva de distribuição do ácido carbônico em função do pH.....	25
Figura 3 Curvas de distribuição do NH_4^+ e NH_3 em função do pH.....	26

ARTIGO

Figura 1 Representação esquemática do Módulo de Fósforo (MP) localizado na Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS), da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.	38
Figura 2 Sedimentabilidade do material particulado visível contendo fósforo (lodo) em água destilada (a), efluente suinícola pré-tratado por reator UASB (b), reator biológico aerado (c), reator baseado no processo MLE (d) e reator DMX de configuração tipo EGSB (e).	40
Figura 3 Relação da concentração inicial de alcalinidade nos diferentes efluentes utilizados neste estudo e porcentagem de fósforo no sólido gerado, em base seca.	43
Figura 4 Volume teórico e real de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mL L^{-1}) para a concentração de P_{sol} (mg L^{-1}) presente no efluente da entrada do módulo de fósforo da Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.....	44
Figura 5 Razão Molar Ca/P em função da concentração de alcalinidade presente no efluente da entrada do Módulo P, da Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.....	45
Figura 6 Razão molar Ca/P em função da concentração de alcalinidade ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) no efluente da entrada do Módulo P (EMP), da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.....	45
Figura 7 Porcentagem de fósforo no sólido gerado em função da concentração de alcalinidade ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) no efluente da entrada do Módulo P (EMP), da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.	46
Figura 8 Razão molar Ca/P (a) e porcentagem de fósforo no sólido gerado (b) em função da concentração de N-NH_3 (mg L^{-1}) no efluente da entrada do Módulo P (EMP), da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.	47
Figura 9 Razão molar Ca/P (a) e porcentagem de fósforo no sólido gerado (b) em função da concentração de COT (mg L^{-1}) no efluente da entrada do Módulo P (EMP), da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.	47
Figura 10 Remoção de P_{sol} do efluente quimicamente tratado no Módulo P, da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.	48

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

APHA – do inglês *American Public Health Association*;

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente;

COT – Carbono Orgânico Total;

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;

ETDS – Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos;

LEAA – Laboratório de Experimentação e Análises Ambientais;

Módulo P – Módulo para remoção química de fósforo;

MS – Matéria seca;

$N-NH_4^+$ – Nitrogênio na forma de íon amônio;

$N-NH_3$ – Nitrogênio na forma de amônia;

$N-NO_2^-$ – Nitrogênio na forma de íon nitrito

$N-NO_3^-$ – Nitrogênio na forma de íon nitrato;

P_{tot} – Fósforo total;

P_{sol} – Fósforo solúvel;

RBA – Reator Biológico Aerado;

SPACs – Sistemas de Produção de Animais Confinados;

SST – Sólidos Suspensos Totais;

UASB – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com manta de lodo, do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as cadeias produtivas das mais diversas áreas vêm sofrendo pressão quanto aos impactos ambientais que causam. Apesar do papel de destaque no agronegócio, de extrema importância econômica e social, a suinocultura é apontada como uma das principais atividades da pecuária brasileira, responsável pelo impacto ambiental das águas superficiais e subterrâneas. Os problemas ambientais começaram a surgir na medida em que, para atender à crescente expansão do mercado nacional e internacional na busca por proteína de origem animal, precisou-se modificar o modo de produzir suínos. Foram, então, adotados os Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs), sistema que concentram grande número de animais em pequenas áreas. Assim, foram geradas grandes quantidades de efluentes com elevada concentração de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio.

Quando um grande volume de dejetos é eliminado em uma pequena área territorial sem o manejo correto, o resultado é a poluição do solo e das águas, devido à concentração de fósforo e nitrogênio, disponibilizados às plantas em quantidade maior do que estes organismos conseguem absorver. A maior parte do fósforo, quando aplicado no solo, fica retida em partículas como os coloides, e se acumula, com o tempo, na forma de fosfato inorgânico insolúvel. O solo saturado por fósforo pode ser erodido e com isso carregar junto a ele uma maior quantidade do elemento. O excedente é carregado para os corpos d'água, que pode desencadear problemas como a eutrofização.

Assim, o fósforo tem causado grande preocupação, pois além de estar presente em grandes concentrações nos efluentes, mais de 90% deste nutriente encontra-se na forma solúvel em água que, por conseguinte, agrava ainda mais os problemas ambientais, especialmente devido à excelente mobilidade daquele em corpos d'água.

Os processos para sua remoção têm sido amplamente estudados a fim de que surjam mais alternativas para mitigar o impacto ambiental gerado pelo fósforo, oriundo de dejetos da suinocultura, os quais podem ser baseados em três tipos: físicos, biológicos ou químicos. O tratamento químico para a remoção de fósforo com o uso da cal hidratada (Ca(OH)_2) vem ganhando espaço, visto que é um produto de custo relativamente baixo se comparado a outros reagentes (como o alumínio e o ferro, por exemplo). A cal hidratada pode remover, em condições otimizadas de uso, mais de 90% de fósforo total (P_{tot}) e solúvel (P_{sol}) do efluente. Além disso, a elevação do pH para a precipitação do fósforo também é fator que desencadeia a inativação de patógenos como vírus e bactérias.

Sendo assim, a maior vantagem deste processo é a geração de um efluente final com baixa concentração de carbono, nutrientes e patógenos. Deste modo, pode-se pensar na utilização das águas residuárias da suinocultura (pós-tratadas) como alternativa de

sustentabilidade ambiental, uma vez que podem ser usadas na agricultura (atividade que demanda grande quantidade de água doce) ou, em especial, na limpeza de instalações. O ganho ambiental com a economia de água de boa qualidade para este fim e a redução de pressão que ocorre sobre os recursos hídricos são indiscutíveis. Além disso, gera um subproduto que pode reduzir custos com fertilizantes minerais.

Para dar continuidade à pesquisa destinada à extração de fósforo de efluente suinícola e auxiliar na tomada de decisões para implantação do Sistema de Tratamento de Efluentes (SISTRATES), desenvolvido pela Embrapa Suínos e Aves e financiado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), o objetivo desta pesquisa foi avaliar a remoção química de fósforo de águas residuárias da suinocultura pré-tratadas por diferentes processos biológicos, através do emprego de cal hidratada (Ca(OH)_2), como fonte de cálcio para precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, em escala de bancada e em escala real.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar os fatores interferentes no processo de remoção química do fósforo, utilizando-se Ca(OH)_2 a 10% (m v^{-1}), de águas residuárias da suinocultura pré-tratadas por diferentes processos biológicos.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da presença de alcalinidade, nitrogênio amoniacal e carbono orgânico total na remoção química de fósforo;
- Estudar a precipitação química de fósforo, utilizando-se Ca(OH)_2 a 10% (m v^{-1}), proveniente de efluentes suínicos pré-tratados por processo de digestão anaeróbia, nitrificação, nitrificação/desnitrificação e desamonificação e comparar a eficiência de remoção de fósforo para cada efluente;
- Aplicar o processo de remoção química de fósforo em escala real, utilizando Ca(OH)_2 a 5% e 10% (m v^{-1}), após um reator biológico aerado, localizado em uma Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fósforo e meio ambiente

O fósforo é um dos nutrientes mais importantes para os seres vivos. Está presente em componentes estruturais das células e componentes metabólicos móveis armazenadores de energia (SCHMIDELL et al., 2007). É também de extrema importância para desenvolvimento agrícola e industrial (MORSE et al., 1998), por ser essencial para o crescimento de plantas, que o absorvem na forma de ortofosfato solúvel (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

É distribuído no meio ambiente pela ação antropogênica, através da emissão de efluentes industriais, urbanos e de animais, e uso de fertilizantes sintéticos, bastante aplicados em sistemas de produção agrícola (DIESEL; MIRANDA; PERDOMO, 2002).

Em águas residuárias, o fósforo ocorre quase que somente como fosfato, cujas principais formas são ortofosfatos (PO_4^{3-}), polifosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) e fosfato orgânico (SCHMIDELL et al., 2007). Encontra-se em maior concentração na forma de ortofosfato solúvel e não possuiu uma forma gasosa que possa ser eliminada do meio líquido (FERNANDES, 2008).

Em média, as concentrações de fósforo total (P_{tot}) em dejetos advindos da produção de leite, aves e suínos são de 9,3, 18, e 39 g kg^{-1} , respectivamente. O dejetos de animais ruminantes contém menores concentrações de P quando comparado ao dejetos de não ruminantes (suínos e aves), devido à presença natural da enzima fitase que hidrolisa o fósforo fítico, melhora o aproveitamento nutricional de tal nutriente por parte do animal e diminui sua excreção (KARUNANITHI et al., 2015).

Tavares (2012) realizou o levantamento da caracterização dos dejetos de suínos em fase de crescimento/terminação, o qual foi apresentado em diversas pesquisas ao longo dos últimos 30 anos. Os resultados do levantamento dos valores de concentrações mínimas e máximas de P_{tot} foram 0,32 e 2,50 g L^{-1} , respectivamente.

Como o fósforo é absorvido pelas plantas em pequenas quantidades, quando aplicado em excesso, além de não interferir no aumento da produtividade da planta, é capaz de reduzir a capacidade de absorção de outros elementos no solo e ocasionar saturação dos sítios de absorção (TOOR et al., 2004; BERWANGER et al., 2008). O excesso no solo juntamente com a grande mobilidade das suas formas orgânicas pode ocasionar impactos ambientais, gerar acúmulo na superfície bem como favorecer possíveis escoamentos superficiais (HU et al., 2007; GIROTTO et al., 2010).

O acúmulo do P no solo está relacionado com a quantidade do elemento que é adicionada ao solo, tempo de aplicação, quantidade aplicada, composição do dejetos, tipo de solo, e exportação deste elemento pelas culturas no sistema de produção (CERETTA et al.,

2003; CERETTA et al., 2010). As aplicações contínuas podem levar à ocupação da superfície de absorção, reduzir a energia de adsorção de P e aumentar sua dessorção e disponibilidade para as plantas (BOLLAND et al., 1996).

O processo de escoamento superficial auxilia no carreamento do P para os corpos hídricos, onde há o estímulo do crescimento das algas, processo chamado de eutrofização. Isso pode levar à proliferação excessiva de alguns organismos (algas, cianobactérias, plantas), os quais ao entrarem em decomposição deterioram a qualidade do corpo d'água. Logo, a água torna-se inviável para consumo, além de haver redução do oxigênio dissolvido, cuja consequência é a formação de um meio inadequado para os peixes e outros animais aquáticos (CROMWELL et al., 1993; RAST; THORNTON, 1996; CORREL, 1998; NOVAIS et., 2007). Neste sentido, são necessárias medidas que possam minimizar tais problemas para introduzir o modelo de desenvolvimento sustentável, além de estar de acordo com a Legislação vigente (FERNANDES, 2008).

No Paraná, a Resolução da Secretaria de Estado do Meio Ambiente (SEMA) nº 031, de 24 de agosto de 1998, define padrões de composição dos efluentes líquidos e dos resíduos sólidos. Quando não alcançados, a Resolução estabelece que os dejetos devam receber tratamento prévio e tratamento específico ou secundário, quando usados para aplicação no solo como fertilizante orgânico. Após receberem o tratamento adequado, os dejetos podem ser utilizados como fertilizante orgânico na lavoura, desde que se respeite a época, a forma de aplicação e a cultura recomendada. Ainda, determina-se a análise das características físicas e químicas do solo com o intuito de se verificar a aptidão do solo (SEMA, 2016).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de acordo com a Resolução Nº 430/2011, regulamenta os valores máximos de concentração dos constituintes de águas residuárias para o descarte em corpos d'água receptores, o que inviabiliza o descarte direto dos dejetos advindos da produção de suínos. Isto porque os dejetos somente poderão ser descartados direta ou indiretamente nos corpos d'água, após devido tratamento e obedecendo às condições, aos padrões e às exigências dispostas na referida resolução. Entretanto, para os parâmetros que não constam na resolução como metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado. Desta forma, se não há parâmetros para o fósforo no descarte do efluente tratado, deve-se levar em conta a classe em que se encontra o corpo d'água receptor. Na Tabela 1, são mostrados os valores das concentrações máximas permitidas para o P_{tot} , o qual o efluente tratado deve se enquadrar para que possa ser descartado.

Tabela 1 Valores das concentrações máximas permitidas para o P_{tot} em corpos d'água

Corpo Receptor	Classificação do corpo receptor ($mg L^{-1}$, P_{tot})			
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Água doce (Ambiente Léntico)	0,020	0,030	0,050	-
Água doce (Ambiente Intermediário)	0,025	0,050	0,075	-
Água doce (Ambiente Lótico)	0,100	-	0,150	-
Água salobra	0,124	0,186	-	-
Água salina	0,062	0,093	-	-

Água Doce: salinidade menor ou igual a 0,5%. Água Salobra: salinidade maior que 0,5 e menor que 30%. Água Salina: salinidade igual ou superior a 30%. Ambiente Léntico: água parada ou em movimento lento. Ambiente Lótico: águas continentais moventes.

A Lei Estadual SC 14.675/09 aponta que o limite é de $4 mg L^{-1}$ de concentração de fósforo total para lançamentos em trechos de lagoas, lagunas e estuários ou os sistemas de tratamento devem operar com a eficiência mínima de 75%.

Os valores das concentrações de fósforo permitidos nos corpos d'água são bastante baixos com relação aos valores geralmente encontrados em efluentes de suínos. Todavia, nem sempre tais valores são alcançados após o tratamento do dejetos suinícola, posto que é necessário o emprego de uma tecnologia capaz de reduzir o teor de P para níveis aceitáveis (Lei Federal Nº 9.433/97).

Aliados à preocupação ambiental, estudos apontam para o esgotamento das fontes de fósforo. Ao contrário da crise do petróleo, por exemplo, que pode ser resolvida com o uso de fontes alternativas de energia, uma crise de fósforo é difícil de se gerir, pois não há alternativas de origem natural. Assim, faz-se necessária a busca por novas estratégias para recuperação e reutilização desse nutriente (KARUNANITHI et al., 2015). Isto é mais um indício que comprova que a remoção de fósforo é uma atraente tecnologia a ser empregada como última etapa de tratamento de efluentes advindos da suinocultura, já que o lodo gerado será rico em fósforo (FERNANDES, 2008).

3.2 A produção suinícola e o meio ambiente

A suinocultura brasileira cresceu significativamente nos últimos anos, portanto ocupa lugar de destaque na matriz produtiva do País e se destaca como atividade de importância no âmbito econômico e social, devido ao crescente aumento do consumo de carne suína (GERVASIO, 2013).

De acordo com a ABIPECS (2016), o Brasil é o quarto maior produtor e exportador de carne suína do mundo, ficando atrás apenas da China, União Europeia e dos Estados Unidos. Em 2014, o País foi responsável por cerca de 3,344 milhões de toneladas da carne, das quais 85,8% foram vendidas no mercado interno e 14,2% foram exportadas (ABPA 2015). De acordo com ABPA (2015), o Paraná detém o terceiro maior rebanho nacional com

20,04% cabeças. Acima da produção suína do Paraná estão Rio Grande do Sul, com 22,31% do rebanho nacional, e Santa Catarina, com o maior rebanho nacional - 26,38%. Os estados do Sul são responsáveis por 69% da produção nacional de carne suína.

Segundo Demori (2012), a expansão da produção suinícola ocorreu pela intensificação do processo de criação dos animais. A implantação do regime de integração foi decisiva nos Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs). Neste modelo de criação, que combina espaço limitado e elevada densidade animal, há um aumento da escala de produção, e assim diminuem os custos de operação, logística e é possível maior controle do plantel (KUNZ et al., 2009).

Os sistemas mistos de produção conectam a atividade de produção animal às lavouras e, nesses sistemas, os produtores balanceiam o número de animais com a capacidade da terra em absorver os nutrientes de seus dejetos. No entanto, granjas de criação intensiva confinam grandes números de animais em uma área de terra desproporcionalmente pequena, quebrando a relação entre as lavouras e a produção animal (HSI 2010). Com isso, elevadas quantidades de dejetos são aplicadas sobre o solo, sem passar por qualquer tipo de tratamento ou estabilização e sem levar em consideração critérios agronômicos e legais (KUNZ et al., 2005). Isso pode ocasionar impactos ambientais, tais como: a emissão de gases nocivos à atmosfera, o risco à biodiversidade, a disposição sem um manejo adequado dos subprodutos da atividade no solo e a contaminação de ambientes aquáticos (KUNZ et al., 2009).

Nas regiões em que a geração de efluentes supera a capacidade de suporte do solo e/ou as recomendações dos órgãos de fiscalização ambiental, precisam ser adotadas alternativas de tratamento ou exportação de nutrientes (KUNZ et al., 2009).

Dessa forma, o desafio resulta em utilizar corretamente os dejetos e buscar estratégias de tratamento com capacidade de remover elevadas cargas de nutrientes, a fim de que se evitem possíveis contaminações no ambiente e cumpra-se a legislação vigente (Resolução N° 430/2011). Além disso, a busca pelo tratamento dos efluentes deve ser fundamentada também na reutilização do efluente tratado, com o objetivo de diminuir o consumo de água nos sistemas produtivos, buscando a sustentabilidade ambiental na atividade suinícola (BORTOLI, 2014).

3.2.1 Tecnologias para tratamento de dejetos de suínos

A poluição ambiental advinda da atividade suinícola é um problema que vem se agravando em virtude do grande volume de dejetos gerados sem manejo adequado. Em vista disso, antes de serem lançados ao ambiente, os dejetos devem ter tratamento correto. A escolha do método a ser adotado deverá atender à legislação ambiental vigente e

dependerá das características do resíduo, do local, da operação, dos recursos financeiros (DIESEL; MIRANDA; PERDOMO, 2002) e das necessidades e qualidade desejada do efluente final após tratamento (KUNZ, 2010).

No Brasil, existe uma gama de tecnologias que podem ser aplicadas para tal finalidade, cuja forma mais usual é o armazenamento do dejetos em esterqueiras ou em lagoas de estabilização e posterior aplicação no solo (KUNZ et al., 2004). No entanto, a emissão de gases durante a estocagem em lagoas de armazenamento e a sobrecarga de nutrientes e metais no solo devido à disposição inadequada são questões que têm limitado a utilização da técnica.

Tecnologias alternativas podem ser empregadas, porém, a integração de processos físicos, físico-químicos e biológicos é de fundamental importância para garantir a melhor qualidade do efluente tratado. A Figura 1 ilustra um possível modelo de manejo para efluentes suínícolas.

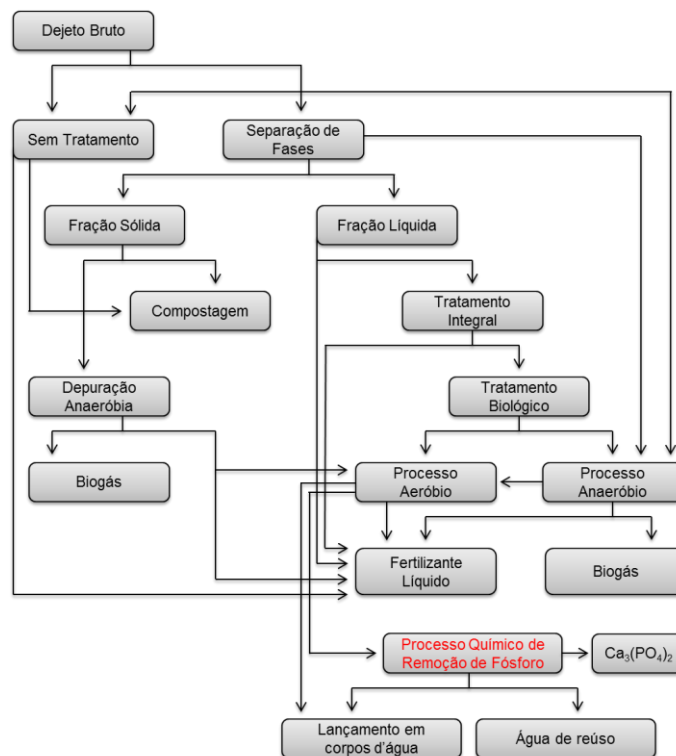


Figura 1 Estratégias para manejo e tratamento de efluentes animais (adaptado de KUNZ, 2010).

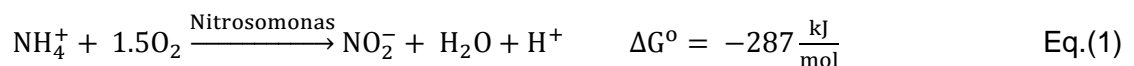
Seguindo a rota que visa à remoção do fósforo, a primeira etapa diz respeito à separação sólido/líquida, que se caracteriza pelo uso de sedimentação simples ou por peneiramento. Visando melhor eficiência na remoção de material em suspensão, podem-se empregar processos de coagulação e floculação a partir de substâncias químicas. Esta separação de fases permite que cada uma seja destinada ao tratamento e/ou armazenamento mais adequado (KUNZ et al., 2010).

Posterior à separação sólido-líquida, um dos possíveis tratamentos para redução da matéria orgânica é o emprego do processo de digestão anaeróbia (AMARAL et al., 2014). A configuração de reator como UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) suporta elevadas cargas orgânicas com baixa concentração de substrato e sólidos, muito recomendada no tratamento de águas residuárias da suinocultura (SCHIMELL, 2007).

Na sequência, ocorre o tratamento biológico do nitrogênio, nutriente encontrado nos dejetos de suínos de elevado potencial poluidor. Existem inúmeras alternativas na remoção de compostos nitrogenados, tanto biológicas como físico-químicas. Sabe-se que os processos biológicos normalmente são de baixo custo quando comparados aos processos físico-químicos e demandam menos mão de obra do que os demais (BORTOLI, 2014).

Segundo descrito por Kunz (2016), a forma convencional de eliminação do nitrogênio de água residuária consiste na nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica. O processo de nitrificação consiste na conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato; ocorre em aerobiose (o oxigênio é usado como aceptor de elétrons) pela mediação de bactérias específicas e é realizado em dois passos sequenciais. No primeiro, denominado nitritação, ocorre a oxidação da amônia a nitrito, frequentemente pela ação de bactérias do gênero *Nitrosomonas* (pertencentes ao grupo das BOA) (Equação 1). No segundo, denominado nitratação, ocorre a conversão do nitrito a nitrato, frequentemente por bactérias do gênero *Nitrobacter* (pertencentes ao grupo das BON) (Equação 2). Subseqüentemente, ocorre a desnitrificação devido à conversão do nitrato a nitrogênio gasoso (N₂) (Esquema 1) (METCALF & EDDY, 2003).

Nitritação



Nitratação



Desnitrificação



Novos processos de remoção de nitrogênio também estão sendo estudados. A Desamonificação (DMX) consiste na oxidação parcial da amônia a nitrito (pela atividade das BOA) sob condições de oxigênio limitado e, subseqüentemente, na conversão do nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso (pela atividade de bactérias ANAMMOX), com uma pequena produção de nitrato. A grande vantagem desse sistema reside na simplicidade de um único reator para a completa remoção de nitrogênio

via nitrito e na utilização do carbono inorgânico como fonte para o crescimento celular, o que torna o processo completamente autotrófico. Ainda, devido à lenta velocidade de crescimento das bactérias envolvidas no processo, o mesmo produz pouco volume de lodo, além de preservar parte do oxigênio durante a nitrificação parcial e resultar na redução dos custos com tratamento quando comparado ao processo convencional de nitrificação-desnitrificação (DE PRÁ, 2013).

Parte do fósforo contido nos efluentes pode ser eliminada no tratamento primário se este estiver presente na forma particulada, ou ainda, se o teor de cálcio no efluente for suficiente para provocar a precipitação de fosfatos de cálcio (SANT'ANNA, 2010). Porém, em efluentes advindos da criação de suínos, ainda é elevada a concentração de fósforo pós-tratamento biológico. Eis que surge a necessidade de implantação de um sistema que remova tal nutriente, minimize os problemas por ele causados e torne a atividade suinícola mais sustentável.

Seguindo esta linha de raciocínio, os sistemas de tratamentos para a remoção do fósforo de efluentes têm sido estudados, com o objetivo de melhorar a qualidade do efluente, para utilizá-lo posteriormente como água de reuso.

3.3 Remoção de fósforo de efluentes da suinocultura

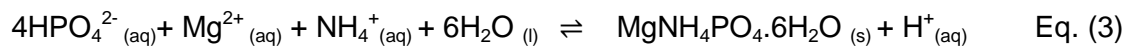
Em muitos países, a remoção total ou pelo menos uma boa redução de fósforo vem se tornando obrigatória, principalmente devido aos problemas ambientais que envolvem este elemento e seus compostos. Diante disso, nos últimos anos, pesquisadores empregam esforços no intuito de encontrar maneiras para remover o fósforo presente no efluente. Há vários processos amplamente utilizados e alguns ainda são estudados apenas em escala laboratorial (FERNANDES, 2008).

Os processos para remoção de fósforo em efluentes consistem em extrair o fósforo e convertê-lo em um produto que possa ser utilizado posteriormente como fertilizante. Em quase todos os processos, o fósforo removido é convertido em uma fração sólida, por processos de sedimentação, flotação ou filtração. Pode ser um sal insolúvel ou massa microbiológica no lodo ativado, uma biomassa em lagoas de tratamento ou também adsorvido em materiais sólidos que tenham alguma afinidade com os íons de fósforo (SHU et al., 2006).

Há diversas tecnologias para remoção de fósforo solúvel de efluentes da suinocultura e os mais empregados atualmente são: cristalização na forma de estruvita, remoção biológica e precipitação com o uso de sais metálicos (ferro, alumínio ou cálcio).

A cristalização da estruvita pode ser dividida em dois estágios: nucleação e crescimento. A nucleação ocorre quando os íons constituintes da estruvita combinam-se

para formar os primeiros cristais (nucleação primária). Posteriormente, pequenos fragmentos desses cristais podem transformar-se em novos núcleos (nucleação secundária). Depois de formado o núcleo, o cristal começa a crescer por incorporação de íons na estrutura cristalina. Logo, a cristalização ocorre quando a razão molar de $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ excede o produto de solubilidade da estruvita. A Equação 3 explica a formação do cristal de estruvita (LIRA, 2012):



A remoção biológica de fósforo é feita por microrganismos ou alguns tipos de plantas aquáticas. E pode ser feita por dois mecanismos independentes que envolvem a absorção direta de fósforo por células que crescem em suspensão ou aumentam a capacidade de estoque de fósforo como polifosfato na biomassa microbiana no lodo ativado (MAURER; BOLLER, 1999). Embora a remoção biológica seja muito eficiente, em efluentes com elevadas concentrações de P, este sistema torna-se inviável.

Por fim, a precipitação química com o uso de sais metálicos possui algumas vantagens se comparada com outros processos. Pode-se afirmar que o espaço requerido para instalação dos equipamentos geralmente é pequeno e de baixo custo, além de ser um processo rápido, previsível, de fácil controle e que tolera compostos tóxicos e mudanças de temperatura (FERNANDES, 2008).

3.3.1 Remoção de fósforo por processos químicos

A precipitação química em efluentes envolve a adição de reagentes químicos para alterar o estado físico de sólidos dissolvidos e suspensos, a fim de facilitar a remoção desses por precipitação/sedimentação. Os processos químicos somados às operações físicas têm sido frequentemente utilizados para complementar o tratamento secundário (após tratamento biológico) de efluentes, para remoção de compostos orgânicos, fósforo, dentre outros (METCALF e EDDY, 2003).

A remoção química de fósforo dependerá da composição do efluente (de seus constituintes solúveis e particulados). Geralmente, a remoção da maior parte do P_{sol} ocorre com a adição de reagentes químicos (FERNANDES, 2008).

Muitas partículas sólidas do efluente, micropoluentes e metais pesados são removidos com o processo químico de remoção de fósforo e o lodo formado pode ter alguma utilidade, principalmente como fertilizante. Além disso, quando utilizado reagente alcalino na remoção de fósforo, alguns microrganismos podem ser inativados se o pH de

trabalho for superior a 9,0 ou totalmente inativados em valores de pH superiores a 11,0 (VANOTTI et al., 2007).

As formas mais utilizadas de extração de fósforo de efluentes são através da precipitação e/ou coagulação com a adição de reagentes químicos que contém íons de Mg, Fe, Al ou Ca. Muitas vezes, polímeros orgânicos são adicionados juntamente com os reagentes desses elementos. Os processos que utilizam Fe e Al são pouco usados devido ao lodo formado ser de baixa qualidade para uso como fertilizante e ter pouco valor agregado (SZÖGI; VANOTTI; HUNT, 2006). Já os que utilizam Ca são usados com mais frequência, devido ao baixo custo, uma vez que a cal hidratada pode ser utilizada, além de proporcionar elevada eficiência do procedimento (METCALF & EDDY, 1991).

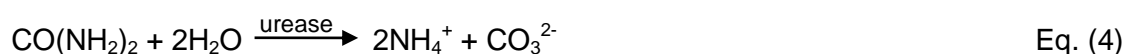
A utilização de cálcio na forma de cal hidratada (Ca(OH)_2) é eficaz para a remoção de fósforo e estudos relatam que as remoções de P_{tot} e P_{sol} são superiores a 96% a pH 9,0. Além disso, o processo atua na clarificação do efluente se o mesmo possuir material particulado passível de coagulação/floculação em pH alcalino (FERNANDES et al., 2012).

Os íons Ca^{2+} reagem com os íons PO_4^{3-} e formam, dependendo da composição do meio e do pH, diversos compostos, dentre os quais podem ser citados em ordem crescente de solubilidade, a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), fosfato octacálcico ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), fosfato dicálcico (CaHPO_4) e hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Além da formação desses compostos com estrutura cristalina, pode ser formado o fosfato de cálcio amorfo (de fórmula aproximada $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (ABBONA; MADSEN; BOISTELLE, 1986).

3.3.1.1 Variáveis que interferem na remoção química de fósforo com Ca(OH)_2

Os fatores que afetam a precipitação química de fósforo com Ca(OH)_2 são: o pH; a concentração de P; a presença em elevadas concentrações de NH_4^+ e a alcalinidade devido ao CO_3^{2-} (FERNANDES, 2008).

Sabe-se que o efluente proveniente da suinocultura é uma mistura muito complexa e contém grande quantidade de urina e fezes. Segundo Sommer e Husted (1995) mais de 55% do nitrogênio do efluente é excretado na urina, e cerca de 70% ou mais de nitrogênio é proveniente da ureia, que é hidrolizada pela enzima urease, e resulta em NH_4^+ e CO_3^{2-} , como descrito na Equação 4.

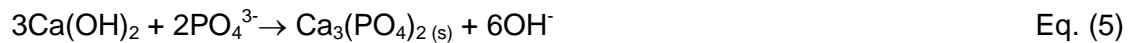


Grande parte do carbono inorgânico em dejetos líquidos é liberada durante a decomposição de compostos orgânicos. Embora os compostos orgânicos remanescentes

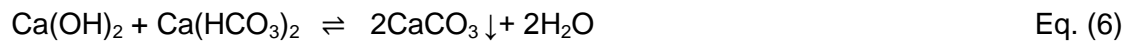
contribuam para a capacidade de tamponamento no dejetado líquido, alcalinidade e NH_4^+ são os componentes químicos mais importantes. Ambos contribuem para a capacidade de tamponamento na faixa de pH alcalino (KARUNANITHI, 2015).

Como a remoção química de fósforo, neste trabalho, baseia-se no uso do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH alcalino), estes componentes (NH_4^+ e CO_3^{2-}), se presentes, podem consumir o reagente utilizado, dificultar a elevação do pH e, conseqüentemente, a remoção de fósforo (FERNANDES, 2008).

Quando o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) é adicionado ao efluente, o cálcio (Ca^{2+}) reage com o fosfato (PO_4^{3-}) existente para formar o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Equação 5). Porém, dependendo do pH, o bicarbonato (HCO_3^-) e/ou o carbonato (CO_3^{2-}) podem competir com o PO_4^{3-} pelo Ca^{2+} e, por conseqüência, há maior consumo de reagente.



Devido ao fato de existir alcalinidade, geralmente com concentração superior a 100 mg L^{-1} (CaCO_3) no efluente, quando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é adicionado, forma primeiramente o CaCO_3 , sendo necessário neste caso, quantidade maior de reagente para remover o fósforo, conforme a Equação 6 (METCALF & EDDY, 1991).



Isto está em acordo com a distribuição das espécies $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ em função do pH da solução, conforme mostrado na Figura 2. Ou seja, na faixa de pH próximo a 7,0 (pH do efluente pós-tratamento biológico), há a predominância do HCO_3^- ($\text{pK}_{a1} = 6,4/\text{pK}_{a2} = 10,3$) (HARNEDH; DAVIS, 1943).

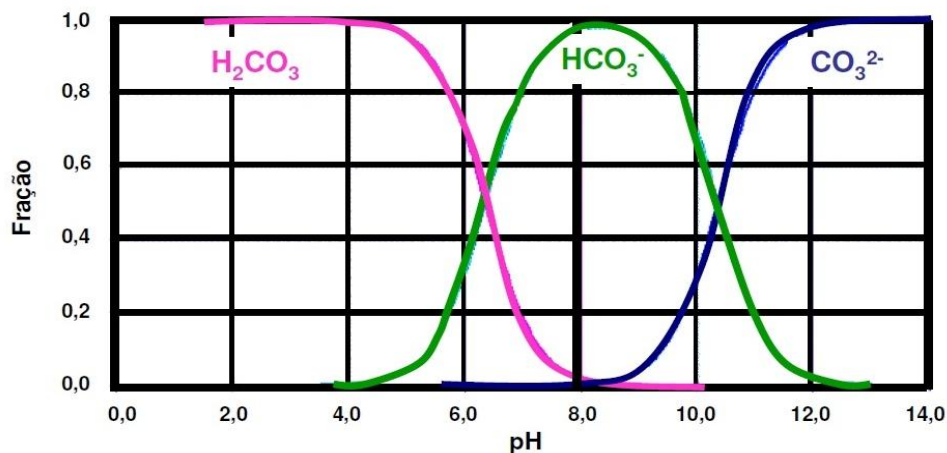
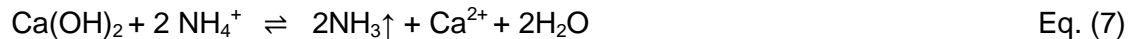


Figura 2 Curva de distribuição do ácido carbônico em função do pH (FERNANDES, 2008).

Em relação ao NH_4^+ , há o consumo dos íons hidroxilas, presentes no $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como mostrado na Equação 7.



Novamente, devido ao pH do efluente e à presença de considerável concentração de NH_4^+ , devido ao efeito tampão, é de se esperar um consumo maior de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para elevar o pH do efluente (SZÖGI; VANOTTI; HUNT, 2006). A distribuição destas espécies (pKa = 9,25) pode ser visualizada na Figura 3 e a reação mostrada na Equação 7.

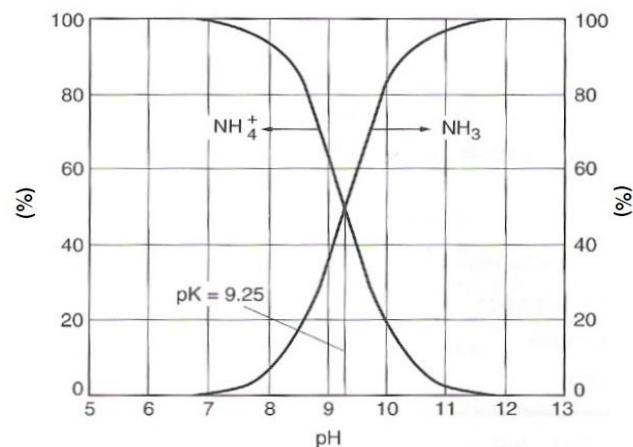


Figura 3 Curvas de distribuição do NH_4^+ e NH_3 em função do pH (METCALF & EDDY, 2003).

3.4 Possibilidade de reuso do efluente quimicamente tratado e utilização do subproduto gerado como fertilizante

A suinocultura demanda um enorme volume de água. Uma das causas é a utilização de água de boa qualidade para limpeza e desinfecção das instalações e o desperdício causado por vazamentos no sistema hidráulico (MARIANI, 2008).

Assim, uma alternativa para o uso racional da água na suinocultura é o reuso no sistema produtivo dos efluentes tratados. A prática do reuso já é utilizada no próprio processo produtivo e na agricultura para irrigação. Também, já são relatadas suas vantagens na possível recuperação de nutrientes, implicações socioeconômicas, redução da aplicação de fertilizantes e redução no lançamento de efluentes em corpos de água (BORTOLI, 2014).

Além disso, a dependência do Brasil por fertilizantes comerciais pode ser considerada um gargalo para o crescimento de produtividades e produções, e vale ressaltar a grande variação de preços nos mercados internacionais (ANDA, 2013). Um exemplo

dessa dependência é o fósforo, o qual é um elemento limitado na natureza, enquanto as rochas de fosfato que contêm fósforo são utilizadas para produção de fertilizantes comerciais. Há uma projeção de que nos próximos 60 a 130 anos essa fonte natural acabe (SOMMER, 2013). No período de 2007-2008, houve uma crise global no suprimento de rochas de fosfato e aumento na produção de fertilizantes, com isso o preço do fósforo aumentou 100%, demonstrando o desequilíbrio entre oferta e demanda pelo elemento (CORDELL et al., 2009). Segundo Rosamarin (2004), estima-se que aproximadamente 250 milhões de toneladas de fósforo foram retiradas desde 1950.

A partir dessa problemática, há a busca de alternativas tecnológicas para contribuir com a redução de consumo de água de boa qualidade bem como para resolver a dependência de fertilizantes. O processo de tratamento para a remoção do fósforo de efluentes, via precipitação química com adição de Ca(OH)_2 , poderia ser uma alternativa viável, pois o fósforo que é removido do efluente juntamente com o cálcio adicionado precipitam e formam um subproduto que poderá ser utilizado como fertilizante. Além disso, o efluente tratado pode ser utilizado como água de reuso para limpeza e desinfecção das instalações, assim reduzem-se os danos causados aos recursos hídricos (BORTOLI, 2014; FERNANDES, 2008; FERNANDES, 2012; VIANCELLI et al., 2015).

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBONA, F.; MADSEN, H. E. L.; BOISTELLE, R. The final phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentration. **J. Crystal Growth**, v. 74, n. 3, p. 581-590, 1986.

ABYPECS. **Produção Mundial de Carne Suína**. ABYPECS- Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína. Disponível em: <<http://www.abipecs.org.br/pt/estatisticas/mundial/producao-2.html>>. Acesso em: 08/06/2016.

ABPA. **Relatório Anual 2015**. Disponível em: <http://abpa-br.com.br/files/RelatorioAnual_UBABEF_2015_DIGITAL.pdf>. Acesso em: 19/06/16.

AMARAL, A. C.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; CANTELLI, F.; SCUSSIATO, L. A.; JUSTI, K. C. **Swine effluent treatment using anaerobic digestion at different loading rates**. Engenharia Agrícola, v. 34, p. 567-576, 2014.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. (ANDA). **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes 2013**. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/estatistica/comentarios.pdf>>. Acesso em: 17 jul. 2016.

BOLLAND, M. D. A.; GILKES, R. J.; BRENNAN, R. F.; ALLEN, D. G. Comparison of seven phosphorus sorption indices. **Australian Journal Soil Research**, v. 34, p. 81-89, 1996.

BORTOLI, M. **Desnitrificação em dejetos frescos de suínos com vistas ao reúso de efluentes da suinocultura**. 2014. 127f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRASIL. **Lei Federal Nº 9.433 de 08 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e altera o..., de 28 de dezembro de 1989. Diário Oficial da União, Brasília, DF, [] jan. 1997. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/imprensa>>. Acesso em 05 mai. 2016.

CERETTA, C. A.; DURINGON, R.; BASSO, C. J.; BARCELLOS, L. A. R.; VIEIRA, F. C. B. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suínos em pastagem natural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, p. 729-735, 2003.

CERETTA, C. A.; LORENSINI, F.; BRUNETTO, G.; GIROTTO, E.; GATIBONI, C.; LOURENZI, C. R.; TIECHER, T. L. Frações de fósforo no solo após sucessivas aplicações de dejetos de suínos em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, p. 593-602, 2010.

CONAMA (Brasil). Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 01 jun. 2016.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: global food security and food for through. **Global Environment Change**, v. 19, p. 292-272, 2005.

CORRELL, D. L. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. **Journal Environmental Quality**, Stanford, v. 27, n. 2, p. 261-266, 1998.

DEMORI, A. B.; LOVATTO, P. A.; ANDRETTA, I.; KIPPER, M.; LEHNEN, C. R.; REMUS, A. (2012). Criação intensiva de suínos em confinamento ou ao ar livre: estudo meta-analítico do desempenho zootécnico nas fases de crescimento e terminação e avaliação de carcaça e carne no *Longissimus dorsi*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 7, p. 1294-1299.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos. Embrapa. **Boletim Informativo**, 2002.

FERNANDES, G. W. **Avaliação de processos para remoção química de fósforo de efluente de suinocultura**. 2008. 82f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

FERNANDES, G. W.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. R.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. **Environmental Technology**, London, v. 33, n.14, p.1677-1683, 2012.

GIROTTO, E. CERETTA, C. A.; DOS SANTOS, D. R.; BRUNETTO, G.; ANDRADE, J. G.; ZALAMENA, J. Formas de perdas de cobre e fósforo em água de escoamento superficial e percolação em solo sob aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. **Ciência Rural**, v. 40, n. 9, p. 1860-1866, 2010.

HARNEDH, S., DAVIS, R.; The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 65, p. 2030-2037, 1943.

HU, J.; SHEN, Q.; LIU, Y. Mobility of different phosphorus pools in the sediment of Lake Dianchi during Cyanobacterial blooms. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 132, n. 1, p. 141-153, Oct. 2007.

KARUNANITHI, R, et al. Phosphorus recovery and reuse from waste streams. **Advances in Agronomy**, v. 131, p. 173-250, 2015.

KUNZ, A. Tecnologias de tratamento de efluentes da produção animal. In: **I Simpósio Produção Animal e Recursos Hídricos**. Concórdia, 2010.

KUNZ, A.; ALBINO, J.; MIELE, M.; BORTOLI, M. **SISTRATES**: suinocultura com sustentabilidade ambiental e geração de renda. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2011.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. **Cadernos de Ciência e Tecnologia – EMBRAPA**, v. 22, p. 651-665, 2005.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485-5489, 2009.

KUNZ, A.; MUKHTAR, S. Hydrophobic membrane technology for ammonia extraction from wastewaters. **Engenharia Agrícola** (Online), v. 36, p. 377-386, 2016.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; BORTOLI, M. Separação sólido-líquido em efluentes da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 11, p. 1220-1225, 14 jul. 2010.

KUNZ, A.; OLIVEIRA, P. A.; HIGARASHI, M. M.; SANGOI, V. Recomendações técnicas para uso de esterqueiras para a armazenagem de dejetos de suínos. **Comunicado Técnico**, Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, n. 361, p. 1-4, 2004.

LIRA, L. F. G. **Recuperação de fósforo por cristalização de estruvita**. 2012. 44f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária), UFRN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Natal, RN, 2012.

MARIANI, L. **Cadastro técnico multifinalitário aplicado à geração distribuída de energia a partir de biomassa residual de suinocultura**. 2008. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MAURER, M.; BOLLER, M. Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. **Wat. Sci. Tech**, v. 39, n. 1, p. 147-163, 1999.

METCALF & EDDY; **Wastewater Engineering: treatment disposal reuse**. 3rd ed., New York: McGraw Hill, 1991.

METCALF & EDDY; **Wastewater Engineering: treatment disposal reuse**. 4th ed., New York: McGraw Hill, 2003.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2^a ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p.

MORSE, G.; BRETT, S.; GUY, J.; LESTER, J. Phosphorus removal and recovery technologies. **Sci. Total Environ**, v. 212, n. 1, p. 69-81, 1998.

PRÁ, M. C. De. **Estabelecimento e estudo cinético do processo de desamonificação utilizando-se um reator único para remoção de nitrogênio à temperatura ambiente**. 2013. 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

RAST, W.; THORNTON, J. A. Trends in eutrophication research and control. **Hydrol. Process**, v. 10, p. 295-313, 1996.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE. (SEMA). **Licenciamento Ambiental**. 2016. Disponível em: <<http://www.meioambiente.pr.gov.br/>>. Acesso em: 30 jun. 2016.

SCHMIDELL, W. et al. **Tratamento biológico de águas residuárias**. Florianópolis: Gráfica Paper Print, 2007.

SHU, L. et al.; An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. Review paper, **Bioresour. Technol**, v. 97, n. 17, p. 2211-2216, 2006.

SZÖGI, A. A.; VANOTTI, M. B.; HUNT, P. G.; Dewatering of phosphorus extracted from liquid swine waste. **Bioresour. Technol**, v. 97, n. 1, p. 183-190, 2006.

SOMMER, S. G. Animal manure: from waste to raw materials and goods. In: SOMMER, S.G.; CHRISTENSEN, M.L.; SCHMIDT, T.; JENSEN, L.S. (Ed.). **Animal Manure Recycling**. [S.l.]: John Wiley and Sons Ltda., Cap. 1, p. 1-4, 2013.

SOMMER, S., HUSTED, S. The chemical buffer system in raw and digested animal slurry. **The Journal of Agricultural Science**, v. 124, p. 45-53, 1995.

TAVARES, J. M. R. **Consumo de água e produção de dejetos na suinocultura**. 2012. 230f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

TOOR, G. S.; CONDRON, L. M.; D. I, H. J.; CAMERON, K. C. Seasonal fluctuations in phosphorus loss by leaching from a grassland soil. **Soil Science Society of American Journal**, v. 68, p. 1429-1436, 2004.

VANOTTI, M. B.; et al. Development of environmentally superior treatment system to replace anaerobic swine lagoons in the USA. **Bioresour.Technol**, v. 98, 2007.

VANOTTI, M. B.; SZÖGI, A. A.; HUNT, P. G.; **Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater**. *Transactions of the ASAE* 46, v. 6, p. 1665-1674, 2003.

VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; FONGARO, G.; KICH, J. D.; BARARDI, C. R. M.; SUZIN, L. Pathogen inactivation and the chemical removal of phosphorus from swine wastewater. **Water, Air and Soil Pollution** (Print), v. 226, p. 263, 2015.

REMOÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO DE EFLUENTE SUINÍCOLA: IMPLICAÇÕES DA QUALIDADE DO EFLUENTE SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO

RESUMO: A busca por alternativas para mitigar o impacto ambiental gerado pelo fósforo oriundo de águas residuárias da suinocultura e novas estratégias para recuperação e reutilização deste nutriente, a remoção química com adição de Ca(OH)_2 tem sido estudada devido ao baixo custo, à alta eficiência e à rapidez do processo. Contudo, tal aplicação precisa ser avaliada em relação aos aspectos que envolvem a influência da qualidade do efluente sobre a eficiência do processo e a aplicação do sistema em maior escala. Diante disso, o presente estudo avaliou a remoção química de fósforo de águas residuárias da suinocultura pré-tratadas por diferentes processos biológicos, pelo emprego de cal hidratada (Ca(OH)_2), como fonte de cálcio para precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, em escala de bancada e real. Em escala de bancada, os ensaios de precipitação de fósforo foram realizados utilizando-se teste de jarro, em triplicata. O Ca(OH)_2 a 10% (m v^{-1}) foi adicionado ao efluente, sob agitação constante (210 rpm), até atingir pH 9,0. Posteriormente, a amostra tratada foi transferida para cone *Imhoff* graduado de 1 L e mantida em repouso durante 24 horas, para separação das fases líquida e sólida. Em escala real, um protótipo de Módulo de Fósforo foi acoplado ao decantador secundário de um reator biológico aerado, na Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos, da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil. Foi estudada a eficiência do processo utilizando Ca(OH)_2 a 5% (m v^{-1}) (Fase I) e a 10% (m v^{-1}) (Fase II). Em ambas as escalas, as principais análises realizadas foram fósforo e cálcio solúvel, alcalinidade total, N-NH₃ e carbono orgânico total no efluente, foi também quantificada a massa de fósforo no lodo gerado. Observou-se que a maior eficiência de remoção de fósforo ($93,49 \pm 0,22\%$) e a melhor razão molar Ca/P ($1,96 \pm 0,02$) foram obtidas no teste utilizando efluente suinícola pré-tratado por processo de nitrificação. Em escala real, o emprego de remoção de fósforo após processo de nitrificação também foi eficiente. Na fase I, a maior eficiência foi de 99,64% e a melhor razão molar Ca/P foi de 2,3. Na fase II, os parâmetros acima foram de 99,68% e 1,6, respectivamente. Foram obtidos resultados satisfatórios nas duas fases, porém, recomenda-se o uso de reagente mais concentrado, uma vez que há redução com o gasto de água para o preparo. Observa-se também que a qualidade do efluente tem implicações na remoção química de fósforo utilizando Ca(OH)_2 , principalmente a presença de alta concentração de alcalinidade, devido ao fato de o íon CO_3^{2-} consumir o íon Ca^{2+} , o qual é responsável pela formação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Portanto, para que se tenha razão molar Ca/P satisfatória, precipitado de boa qualidade e menor gasto com reagente, há a necessidade de um eficiente processo de remoção de nitrogênio antecedente ao processo de remoção química de fósforo. Além disso, se o efluente a ser tratado quimicamente for deficiente em cálcio, é necessário suplementá-lo com esse nutriente para que a boa eficiência seja alcançada.

Palavras-chave: extração de fósforo, hidróxido de cálcio, interferentes.

CHEMICAL REMOVAL OF PHOSPHORUS FROM SWINE EFFLUENT: OUTCOMES OF THE EFFLUENT QUALITY ON THE PROCESS EFFICIENCY

ABSTRACT: Searching alternatives to mitigate the environmental impact generated by phosphorus from swine wastewater, new strategies for recovery and reuse of this nutrient as well as chemical removal using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has been studied due to the low cost, high efficiency and readiness of the process. However, such application needs to be evaluated regarding aspects involving the influence of an effluent quality concerning the process efficiency the system application on a larger scale. Therefore, the present study has evaluated the chemical removal of phosphorus from swine wastewater pretreated by several biological processes, using hydrated lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) as a source of calcium to precipitate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, on bench and real scales. On bench scale, phosphorus precipitation assays were carried out using the jar test, in triplicate. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 10% (m v^{-1}) was added to the effluent under constant stirring (210 rpm) until it had reached pH 9.0. Subsequently, the treated sample was transferred to a 1 L graduated Imhoff cone and kept at rest for 24 hours to separate liquid and solid phases. In real scale, a prototype of a Phosphorus Module was coupled to the secondary decanter tank of an aerated biological reactor, at the Swine Waste Treatment Station from Embrapa - Swine and Poultry, in Concordia/SC/Brazil, where the efficiency of the process was studied using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 5% (m v^{-1}) (Phase I) and at 10% (m v^{-1}) (Phase II). In both scales, the most important analyses were phosphorus and soluble calcium, total alkalinity, N-NH₃ and total organic carbon in the effluent, and phosphorus mass was also quantified in the generated sludge. It was observed that the highest phosphorus removal efficiency ($93.49 \pm 0.22\%$) and the best Ca/P molar ratio (1.96 ± 0.02) were obtained from the test using swine effluent pretreated by nitrification process. In real scale, the application of phosphorus removal after nitrification process was also efficient. In phase I, the maximum efficiency was 99.64% and the best Ca/P molar ratio was 2.3. In phase II, those answers were 99.68% and 1.6, respectively. Plausible results were obtained in both phases, however, the use of more concentrated reagent is recommended, since there is a reduction in water amount for its preparation. It was also observed that the effluent quality has outcomes on phosphorus chemical removal when $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is used, especially the presence of high alkalinity concentration, due to the fact that CO_3^{2-} ion consumes Ca^{2+} ion, which is responsible for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ production. Therefore, in order to obtain a satisfactory Ca/P molar ratio, a precipitate with good quality and lower cost with reagent, there is a need for an efficient biological process of nitrogen removal prior to the chemical removal of phosphorus. Furthermore, if the effluent to be chemically treated is deficient in calcium, it is required to supplement it with this nutrient so that some good efficiency can be achieved.

Keywords: phosphorus extraction, calcium hydroxide, interferers.

5.1 INTRODUÇÃO

O fósforo, embora seja um dos nutrientes mais importantes para os seres vivos, quando está presente em componentes estruturais das células Schmidell et al., (2007) e não é eliminado dos efluentes advindos da suinocultura pode desencadear, em conjunto com o nitrogênio, a eutrofização no corpo receptor, com conseqüente redução de oxigênio dissolvido e mortandade de microrganismos (NUNES, 2001).

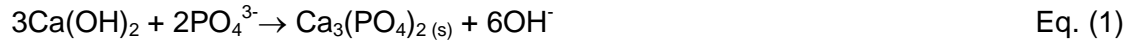
Dessa forma, em regiões onde a geração de efluentes supera a capacidade suporte do solo e/ou as recomendações dos órgãos de fiscalização ambiental, precisam ser adotadas alternativas de tratamento ou exportação de nutrientes. O grande desafio resulta em utilizar corretamente os dejetos e buscar tecnologias de tratamento com capacidade de remover elevadas cargas de fósforo, a fim de que se evitem possíveis contaminações no ambiente e cumpra-se a legislação vigente (Resolução N° 430/2011). Além disso, estudos apontam para um esgotamento das fontes deste nutriente, portanto, faz-se necessária a busca por novas estratégias para a recuperação e reutilização do fósforo (KARUNANITHI et al., 2015).

Os processos para tal remoção podem ser baseados em três tipos: físicos, biológicos ou químicos (CLARK; STEPHENSON; PEARCE, 1997). O tratamento químico que utiliza a cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) vem ganhando espaço, visto que é um produto de custo relativamente baixo se comparado com outros reagentes (como o alumínio e o ferro, por exemplo). Também pode remover, em condições otimizadas de uso, quantidade superior a 90% de fósforo solúvel (P_{sol}) do efluente (FERNANDES, 2012), cujo resultado é um produto que poderá ser utilizado como fertilizante posteriormente (SZÖGI; VANOTTI; HUNT, 2015). Outra possibilidade é processá-lo para produzir um concentrado de fósforo, ou ser utilizado como fonte de nutriente na alimentação animal, uma vez que não apresenta riscos microbiológicos e químicos (STEINMETZ et al., 2013). Além disso, com a elevação do pH para a precipitação do fósforo, ocorre a inativação de patógenos como vírus e bactérias (VIANCELLI et al., 2015).

Há também a geração do efluente final com baixa concentração de carbono, nutrientes e patógenos. Assim, pode-se pensar no reuso das águas residuárias do tratamento de dejetos da suinocultura como alternativa de sustentabilidade ambiental, uma vez que podem ser usadas na agricultura ou, em especial, na limpeza de instalações. O ganho ambiental com a economia de água de boa qualidade para este fim e a redução da pressão que ocorre sobre os recursos hídricos (BORTOLI, 2014; FERNANDES, 2008; FERNANDES, 2011; VIANCELLI et al., 2015).

Quando o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) é adicionado ao efluente, o cálcio (Ca^{2+}) reage com o fosfato (PO_4^{3-}) existente para formar o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Equação 1). Porém, dependendo do pH, o bicarbonato (HCO_3^-) e/ou o carbonato (CO_3^{2-}) podem competir com o

PO_4^{3-} pelo Ca^{2+} bem como o amônio (NH_4^+) pode consumir o hidróxido (OH). E a presença de NH_3 tem poder tampão. Desta forma, quanto maior for a concentração dessas espécies no efluente espera-se que ocorra maior consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (GONG; ZHAO, 2014; SZÖGI; VANOTTI; HUNT, 2006).



Outra variável importante no processo de remoção do fósforo é o carbono, visto que grande parte do carbono inorgânico em dejetos líquidos é liberada durante a decomposição de compostos orgânicos, o que pode contribuir para a capacidade de tamponamento no dejetos (KARUNANITHI, 2015). Além disso, há a possibilidade de coprecipitação do fósforo com uma fração da matéria orgânica, e a possível geração de um precipitado com mais carbono e mais impuro (FERNANDES, 2008).

Diante da contextualização supracitada, são necessários estudos mais aprofundados acerca da remoção química de fósforo com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de águas residuárias da suinocultura pré-tratadas por diferentes processos biológicos, pois cada processo gera efluente com características distintas.

Dentre os possíveis processos biológicos para tratamento de dejetos de suínos destaca-se a digestão anaeróbia, no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como o metano e o gás carbônico, cuja configuração do tipo UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) garante alto desempenho. A nitrificação autotrófica é formada basicamente por duas etapas (nitritação e nitratação) para oxidação do nitrogênio amoniacal (NH_4^+) até nitrato (NO_3^-). O sistema Ludzack-Ettinger Modificado (MLE) é composto por dois tanques, um aeróbio onde ocorre a nitrificação, e outro anóxico onde ocorre a desnitrificação. E por fim, a desamonificação (DMX), a qual combina o processo de nitritação parcial com o processo ANAMMOX quando opera em conjunto e em um mesmo reator, no qual o tipo EGSB (reator de leito granular expandido) apresenta alta eficiência (BORTOLI, 2010; DE PRÁ, 2013; KUNZ, 2016; METCALF & EDDY, 2003).

Neste contexto, o presente estudo objetivou avaliar a remoção química do fósforo de águas residuárias da suinocultura pré-tratadas por diferentes processos biológicos, a partir do emprego de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), como fonte de cálcio para precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, em escala de bancada e sua aplicação em escala real.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Escala laboratorial

5.2.1.1 Caracterização dos efluentes e desenho experimental

Os efluentes (Tabela 1) utilizados para precipitar quimicamente o fósforo foram coletados em reatores de uma Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS) e em reatores de bancada que estão em operação no Laboratório de Experimentação de Análises Ambientais (LEAA), ambos localizados na Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil. A ETDS consiste de uma unidade de separação sólido-líquido, um tanque de homogeneização, um tanque de decantação primário, um reator UASB, um reator aerado, e um tanque de decantação secundário (KUNZ, et al. 2009).

Tabela 1 Características físicas e químicas dos efluentes utilizados neste estudo

Efluente	pH	P _{sol} (mg L ⁻¹)	Ca _{sol} (mg L ⁻¹)	Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)
Controle	5,92±0,02	104,00±0,47	0,30±0,01	30,60±0,25	0,00±0,01	0,00±0,01
UASB	7,65±0,02	33,10±0,01	97,80±1,06	3221,70±0,90	822,10±5,34	636,80±2,26
MLE _{BE}	8,63±0,02	85,30±0,35	34,10±0,37	2601,40±0,76	321,40±3,12	215,60±7,00
MLE _{AE}	7,51±0,01	115,40±0,56	26,80±0,23	892,40±0,67	7,70±0,14	162,50±6,15
Nitrificante	7,00±0,03	98,00±0,41	204,00±1,12	428,50±0,54	159,80±2,50	153,90±4,91
Desamonificante	7,07±0,07	103,80±0,44	17,30±0,18	335,10±0,44	39,50±0,79	50,40±1,12

Os resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações por amostra; MLE_{BE} = efluente do reator Ludzack-Ettinger Modificado operando com Baixa Eficiência; MLE_{AE} = efluente do reator Ludzack-Ettinger Modificado operando com Alta Eficiência; P_{sol} = fósforo solúvel; Ca_{sol} = cálcio solúvel; N-NH₃ = nitrogênio na forma de amônia; COT = carbono orgânico total.

O efluente denominado “Controle” consiste de água destilada, utilizado com o intuito de avaliar o processo de remoção de fósforo sem interferentes. Devido à elevada concentração de nutrientes que são interferentes do processo, para realizar o segundo ensaio, optou-se por utilizar efluente sem tratamento prévio de remoção de nitrogênio. O efluente foi coletado na saída do reator UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*). O efluente “Nitrificante” foi coletado na saída do tanque de decantação secundário do reator biológico aerado. Ambos estão localizados na ETDS. O efluente “MLE_{BE}” foi coletado na saída do reator baseado no processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE), quando esse não operava adequadamente. Assim, o resultado foi um efluente contendo elevadas concentrações de alcalinidade, N-NH₃ e carbono orgânico total. Após a otimização do processo, quando realizada a segunda coleta, o efluente apresentou menores concentrações de N-NH₃ e alcalinidade (“MLE_{AE}”). O efluente “Desamonificante” foi coletado na saída de um biorreator

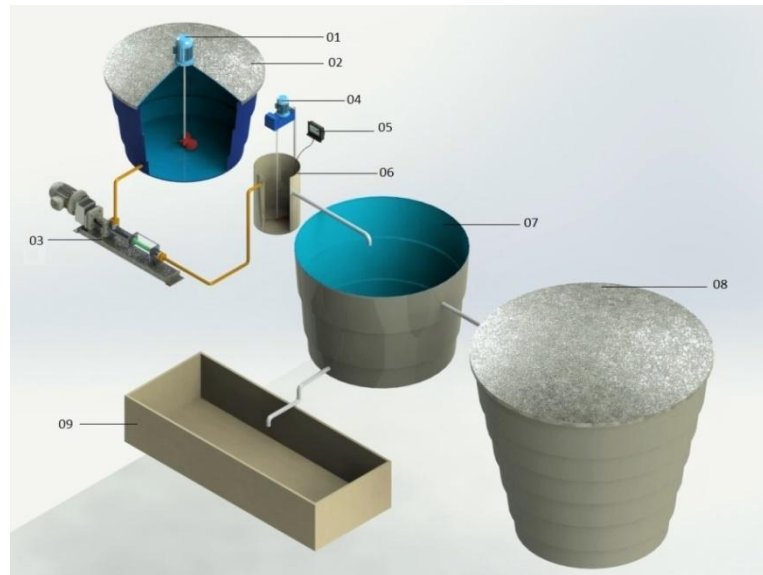
de configuração tipo EGSB (reator de leito granular expandido). Ambos estão em operação no LEAA.

Para cada ensaio foi realizada a coleta de 4 litros de efluente, em que 3 litros foram utilizados para precipitar quimicamente o fósforo e um litro foi usado para caracterização. Os ensaios foram realizados no LEAA, utilizando-se um litro de efluente da suinocultura (em triplicata) em um teste de jarro analógico três provas da marca Milan modelo JT102/3. O Ca(OH)_2 a 10% (m v^{-1}) foi adicionado à amostra, sob agitação constante (210 rpm), até atingir pH 9,0. Optou-se por trabalhar com este pH, pois em um estudo realizado por Fernandes (2008), no qual foi utilizada a suspensão de Ca(OH)_2 a 2% (m v^{-1}), foram verificadas eficiências de remoção P_{sol} do efluente superiores a 90% e também pela possibilidade de reaproveitamento do efluente sem a necessidade de neutralização. Posteriormente, a amostra tratada foi transferida para cone *Imhoff* graduado de um litro e mantida em repouso durante 24 horas, para separação das fases líquida e sólida.

Foram realizadas análises de fósforo e cálcio solúvel, alcalinidade total, N-NH_3 , carbono orgânico total (COT) tanto para a caracterização do efluente, como no efluente após o tratamento químico de remoção de fósforo. O lodo gerado também foi caracterizado, e quantificada a massa de fósforo.

5.2.2 Escala real

Na Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS), um protótipo de Módulo de Fósforo (MP) (Figura 1) foi acoplado ao decantador secundário de um reator biológico aerado (RBA), com o intuito de avaliar a remoção química do fósforo em maior escala. Este sistema é todo automatizado e o controle do processo é feito através do pH. A variação deste dentro de um limite pré-estabelecido (8,9 - 9,0) aciona uma bomba dosadora que libera Ca(OH)_2 e promove a precipitação do fósforo na forma de fosfato de cálcio em um sistema de mistura rápida seguindo, posteriormente, para um decantador e por fim para o leito de secagem (precipitado). Em seguida, o sobrenadante (efluente tratado) é encaminhado para um reservatório.



01 e 04 - Agitador mecânico; 02 - Tanque de preparo de solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 03 - Bomba dosadora; 05 - Controlador de pH; 06 - Unidade de mistura rápida; 07 - Separação de fases líquida e sólida; 08 - Reservatório de água de reúso; 09 - Leito de secagem do lodo.

Figura 1 Representação esquemática do Módulo de Fósforo (MP), localizado na Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS), da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.

Optou-se por trabalhar com pH 9,0, pois em um estudo realizado por Fernandes (2008), no qual foi utilizada suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 2% (m v^{-1}), foram verificadas eficiências de remoção P_{sol} do efluente superiores a 90% e também pela possibilidade de reaproveitamento do efluente sem a necessidade de neutralização. Durante o estudo foram utilizadas duas concentrações de solução: 5% (Fase I) e 10% (m v^{-1}) (Fase II), mais concentradas do que a sugerida por Fernandes (2008), devido ao fato de o experimento ser em maior escala, portanto, necessitar de maior volume de solução. Em estudo prévio realizado em laboratório, foi possível alcançar 93% de eficiência de remoção de fósforo de efluente pré-tratado por processo de nitrificação, utilizando-se concentração de solução a 10% (m v^{-1}).

O monitoramento do MP foi realizado durante 51 dias e coletou-se efluente na saída do decantador secundário, denominada entrada do Módulo de Fósforo (EMP), após a precipitação química, chamada de saída Módulo de Fósforo (SMP), e do fósforo precipitado (lodo gerado). Ao longo de cada dia de operação do MP, foram realizadas três coletas em cada ponto, e o resultado foi uma amostra homogênea. Foram utilizados três cones *Imhoff* graduados de um litro e um becker de quatro litros para coleta do efluente da SMP. As amostras foram mantidas em repouso durante 24 horas para separação das fases líquida e sólida, e posterior coleta do efluente final e do lodo gerado, respectivamente.

Com o objetivo de analisar a eficiência do processo, foram realizadas análises de fósforo e cálcio solúvel, alcalinidade total, N-NH_3 e COT do efluente antes e após a remoção de fósforo. Com o intuito de avaliar o lodo gerado, também foram realizadas análises de fósforo, cálcio, potássio, magnésio, sódio, zinco, cobre, carbono e nitrogênio.

5.2.3 Determinações analíticas

Todas as análises foram realizadas segundo procedimentos descritos em APHA (2012), com exceção de carbono e nitrogênio do lodo gerado. Esses foram determinados pelo analisador elementar (CHNS-O) Flash 2000, marca Thermo Scientific, de acordo com as recomendações do fabricante do equipamento.

O fósforo foi quantificado por colorimetria (método do molibdovanadato), com espectrofotômetro UVVis Cary50. Cálcio, magnésio e zinco foram quantificados por absorção atômica, por espectrômetro VarianSpectr AA 220. Sódio e potássio foram quantificados por fotometria de chama (B-462, Micronal). Alcalinidade foi determinada pelo método de titulação (T-Titronic200 semiautomático) e expressa em $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. A concentração de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) foi determinada com base em um método colorimétrico usando um sistema de análise por injeção em fluxo (FIALab - 2500). As análises de carbono do efluente foram realizadas pelo equipamento de análise elementar Multi Elementar Analytic® Multi C/N 2100 marca AnalytikJena. A análise de sólidos suspensos do efluente foi realizada pelo método gravimétrico utilizando papel filtro e membrana Milipore de $0,45 \mu\text{m}$. E, para determinação de turbidez, foi utilizado um turbidímetro Hach Model 2100P *Portable Turbimeter*, com medidas de turbidez de 0,01 a 1000 NTU. Os valores de pH foram medidos potenciométricamente (HI 8424, HANNA).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Escala laboratorial

Como pode ser observado na Figura 2, todo o material particulado visível contendo o fósforo (lodo) precipita em menos de cinco minutos. Porém, como este estudo foi realizado concomitantemente com Viancelli e colaboradores (2015), que estudaram a inativação de patógenos (*Escherichia coli*, *Salmonella entérica* serovar *typhymurium* e Circovírus Suíno Tipo 2) nas frações líquida e sólida, geradas após elevação do pH pela adição de Ca(OH)_2 em águas residuárias da suinocultura expostas por 3 e 24 horas, foi adotado o padrão de repouso da amostra tratada em 24 horas por medidas de segurança.

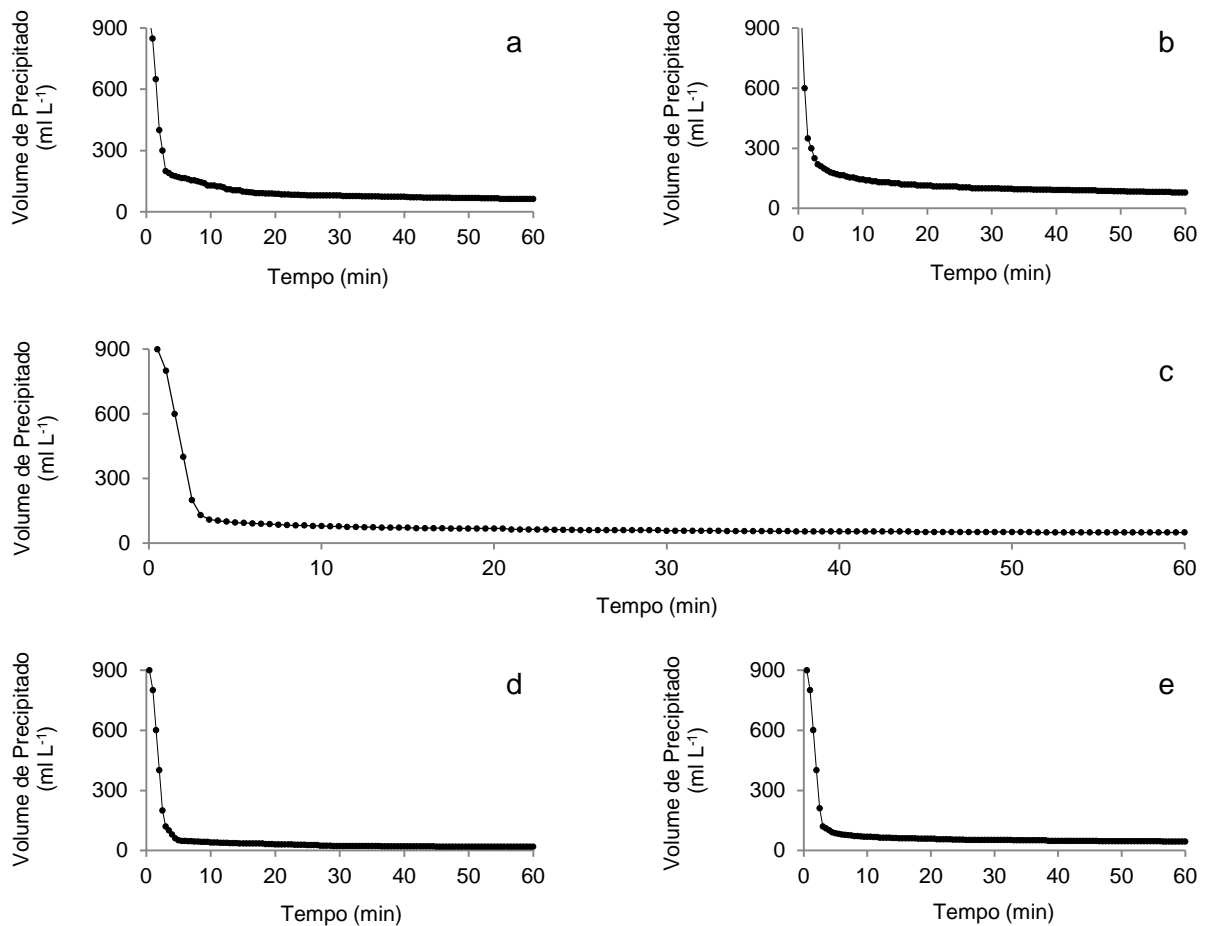


Figura 2 Sedimentabilidade do material particulado visível contendo o fósforo (lodo) em água destilada (a), efluente suínico pré-tratado por reator UASB (b), reator biológico aerado (c), reator baseado no processo MLE (d) e reator DMX de configuração tipo EGSB (e).

Estequiometricamente, são necessários aproximadamente 4 mL L^{-1} de solução de Ca(OH)_2 a $10\% (\text{m v}^{-1})$ para tratar 100 mgL^{-1} de fósforo, considerando pureza de 92% da cal hidratada. Conforme pode ser observado na Tabela 2, o volume de solução gasto para elevar o pH do efluente a 9,0 no teste de remoção de P de água destilada, considerado o teste controle por não possuir interferentes, foi de 2 mL L^{-1} , metade do que deveria ter sido utilizado para reagir com todo o P presente. Consequentemente, sua eficiência foi de 47%. Porém, a razão molar Ca/P foi de 1,5. Como não havia concentração inicial de cálcio e a fonte deste nutriente foi apenas a solução de Ca(OH)_2 , uma vez que foi necessária apenas metade do volume teórico para atingir o pH de trabalho, não havia cálcio suficiente para reagir com todo o fósforo presente. Por isso, houve precipitação apenas da metade do fósforo. Caso fosse usado o volume teórico, o pH de trabalho seria maior do que o utilizado no estudo.

Tabela 2 Resultados de volume de Ca(OH)_2 , remoção de P_{sol} , razão molar Ca/P, volume de lodo gerado e porcentagem de fósforo no sólido, obtidos nos testes de remoção de fósforo dos diferentes efluentes deste estudo

Efluente	Volume teórico Ca(OH)_2	Volume real Ca(OH)_2	Remoção de P_{sol}	Razão molar teórica	Razão molar real	Volume de lodo gerado	P no Sólido
	(mL L^{-1})	(mL L^{-1})	(%)	(Ca/P)	(Ca/P)	(mL L^{-1})	(%, base seca)
Controle	4,06±0,03	2,00±0,00	46,92±3,53	1,5	1,49±0,04	43,33±3,06	15,27±0,48
UASB	1,29±0,01	24,00±0,00	74,53±6,60	1,5	39,88±3,55	41,33±4,62	0,16±0,01
MLE _{BE}	3,33±0,02	7,27±0,81	36,23±2,23	1,5	8,96±0,56	19,67±0,58	3,76±0,66
MLE _{AE}	4,50±0,03	3,57±0,12	38,65±2,21	1,5	2,96±0,06	15,67±1,15	7,87±0,32
Nitrificante	3,82±0,02	4,60±0,00	93,49±0,22	1,5	1,96±0,02	82,67±1,15	8,28±0,61
Desamonificante	4,05±0,02	3,10±0,26	53,31±2,87	1,5	2,26±0,03	36,67±6,11	9,80±0,29

Os resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações por amostra; MLE_{BE} = efluente do reator Ludzack-Ettinger Modificado operando com Baixa Eficiência; MLE_{AE} = efluente do reator Ludzack-Ettinger Modificado operando com Alta Eficiência.

No teste em que se utilizou efluente da saída de um reator UASB, foram gastos 24 mL L^{-1} de solução de Ca(OH)_2 para elevar o pH do efluente a 9,0, aproximadamente 18 vezes maior do que o volume teórico. O efluente continha cálcio suficiente para reagir com todo o fósforo presente, porém, houve remoção de apenas 75% de P e obteve-se razão molar Ca/P de 39,9 (26 vezes maior do que a teórica). Como a remoção química de fósforo, neste trabalho, baseia-se no uso do Ca(OH)_2 (pH alcalino), os componentes CO_3^{2-} e NH_4^+ podem consumir o reagente utilizado. E isso dificultou a elevação do pH, consequentemente, a remoção de fósforo. De acordo com os constituintes do efluente a serem tratados, relacionados na Tabela 1, espera-se que haja consumo de Ca(OH)_2 maior do que o esperado para a remoção de fósforo devido à neutralização e reação de formação de CaCO_3 e de NH_3 . Além disso, há a possibilidade de coprecipitação do carbono orgânico total. Deste modo, pode-se perceber a inviabilidade de remover fósforo de efluente sem tratamento prévio de nitrogênio, pois além de maior custo de processo devido ao elevado consumo de solução, gera-se um subproduto impuro e de baixa valorização.

Visto a inviabilidade de remover fósforo de efluente com elevadas concentrações de interferentes do processo, foram realizados testes de precipitação em efluentes pré-tratados por remoção biológica de nitrogênio. Um processo utilizado para tal finalidade é o sistema Ludzack-Ettinger Modificado (MLE) (BORTOLI, 2010). A primeira coleta foi realizada quando o reator não estava operando adequadamente, resultando em efluente (MLE_{BE}) com elevadas concentrações de alcalinidade e N-NH₃. Desta forma, houve consumo de 7,3 mL L^{-1} de reagente para elevar o pH do efluente a 9,0 e apenas 36% do fósforo foram removidos, no que acarretou em razão molar Ca/P seis vezes maior do que a teórica (9,0). Após a otimização do reator, quando realizada a segunda coleta, o efluente (MLE_{AE})

apresentou menores concentrações de alcalinidade e N-NH₃. Isso resultou na redução de duas vezes no consumo de solução para elevar o pH do efluente a 9,0 e de três vezes na razão molar Ca/P (3,0). Apesar disso, a razão molar real ainda foi duas vezes maior do que a teórica, e persistiu a baixa eficiência de processo (39%). As baixas remoções de fósforo podem ser explicadas pela falta de cálcio no efluente inicial, assim, não foi possível a reação com o fósforo tampouco a precipitação do Ca₃(PO₄)₂.

Estudo realizado por Fernandes e colaboradores (2012) mostrou que é possível remover quantidade superior a 90% de fósforo solúvel de efluente suinícola, em condições otimizadas de uso. Isso pode ser constatado no teste com água residuária da suinocultura pré-tratada por um reator biológico aerado (efluente nitrificante), em que houve 93% de eficiência. Neste teste, devido às concentrações dos interferentes serem menores do que dos efluentes mencionados anteriormente, foi consumido um volume apenas 18% maior do que o teórico. Por consequência, apresentou razão molar Ca/P satisfatória.

No ensaio utilizando efluente desamonificante, o volume real foi 26% mais baixo do que o teórico devido às baixas concentrações de interferentes do processo. Nessas condições (Tabela 1), se houvesse mais cálcio inicial disponível, a remoção de fósforo teria sido maior do que a obtida (53%) e a razão molar Ca/P seria mais satisfatória.

Aumentar o pH de trabalho para que se tenha mais cálcio disponível para reagir com o fósforo não é a melhor estratégia a ser adotada para aumentar a eficiência de remoção deste nutriente. E sim, o efluente a ser tratado deve conter mais cálcio inicial. Pois, se aumentar o pH de trabalho, aumentará a razão molar Ca/P, o que é indesejável no processo.

Como a concentração de cálcio inicial era baixa na maioria dos efluentes, neste caso, deve-se levar em consideração o valor da razão molar Ca/P obtida para afirmar que o processo de remoção química de fósforo foi eficiente. No teste utilizando efluente desamonificante, mesmo com as menores concentrações de interferentes do processo, a eficiência de remoção de fósforo foi baixa (53%), porém a razão molar Ca/P é considerada satisfatória (2,3). Isso comprova que uma remoção prévia de cálcio prejudica o processo de remoção de fósforo e este deve ser aplicado preferencialmente em efluentes que contenham o íon Ca²⁺, como é o caso do efluente nitrificante.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, em efluente com baixa concentração de alcalinidade e NH₄⁺, espera-se que haja um consumo adequado de Ca(OH)₂, pois não há resistência nas variações de pH, competição do carbonato pelo cálcio presente no Ca(OH)₂ para formação de CaCO₃ insolúvel e da hidroxila para formar NH₃. Porém, em elevadas concentrações, espera-se que haja um consumo maior do que o esperado de solução. Consequentemente, o processo terá razão molar Ca/P indesejada e a qualidade do lodo gerado será comprometida.

Em relação à pureza do fósforo gerado, essa depende diretamente da concentração da alcalinidade inicial do efluente, como pode ser visualizado na Figura 3. O aumento da concentração de CO_3^{2-} pode causar a remoção de cálcio solúvel do efluente pela precipitação deste elemento como CaCO_3 . Deste modo, a remoção de P como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ seria menor (FERGUSON & MCCARTY, 1971).

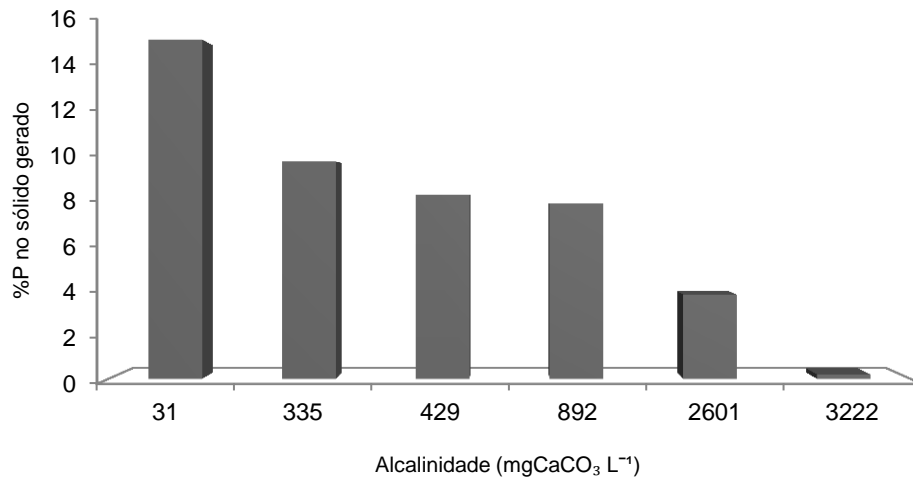


Figura 3 Relação da concentração inicial de alcalinidade nos diferentes efluentes utilizados neste estudo e porcentagem de fósforo no sólido gerado, em base seca.

5.3.2 Escala real

O efluente da saída do decantador secundário da ETDS (EMP) foi caracterizado em função de carbono orgânico total, N-NH₃, alcalinidade total, sólidos suspensos totais, turbidez, fósforo e cálcio solúvel. As variações das concentrações são em função do tipo de dejetos que era tratado bem como a eficiência da ETDS. Na Tabela 3, podem ser observados os valores obtidos.

Tabela 3 Características físicas e químicas do efluente da entrada do módulo de fósforo da Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil

Parâmetros		Médias	Máx.	Mín.
COT	(mg L ⁻¹)	113,22 ± 26,36	186,50	64,05
N-NH ₃	(mg L ⁻¹)	89,33 ± 71,55	343,53	7,07
Alcalinidade	(mgCaCO ₃ L ⁻¹)	248,00 ± 280,87	1514,00	29,50
SST	(g L ⁻¹)	0,29 ± 0,26	1,27	0,05
Turbidez	(NTU)	153,65 ± 154,48	664,67	17,33
P _{sol}	(mg L ⁻¹)	80,91 ± 37,30	168,75	17,19
Ca _{sol}	(mg L ⁻¹)	115,89 ± 48,22	229,50	34,40

Os resultados representam a média, o desvio padrão, o maior e o menor número de 51 amostras; COT = carbono orgânico total; SST = sólidos suspensos totais; P_{sol} = fósforo solúvel; Ca_{sol} = cálcio solúvel.

Estequiometricamente, para o tratamento de 100 mg L^{-1} de fósforo são necessários aproximadamente $8,0 \text{ mL L}^{-1}$ de solução de Ca(OH)_2 a 5% (m v^{-1}) e $4,0 \text{ mL L}^{-1}$ de solução de Ca(OH)_2 a 10% (m v^{-1}), considerando a pureza de 92% da cal hidratada. E a razão molar Ca/P é de 1,5. Como pode ser observado na Figura 4, o volume de Ca(OH)_2 gasto para elevar o pH do efluente a 9,0 foi superior ao volume teórico. Isso se deve à presença de elevadas concentrações dos interferentes do processo, principalmente à alcalinidade e ao nitrogênio amoniacal, no efluente a ser tratado quimicamente. Quanto maiores forem tais concentrações, espera-se que haja maior consumo de solução e, por consequência, menos satisfatória será a razão molar Ca/P alcançada, e menor será a pureza do lodo gerado em relação ao fósforo.

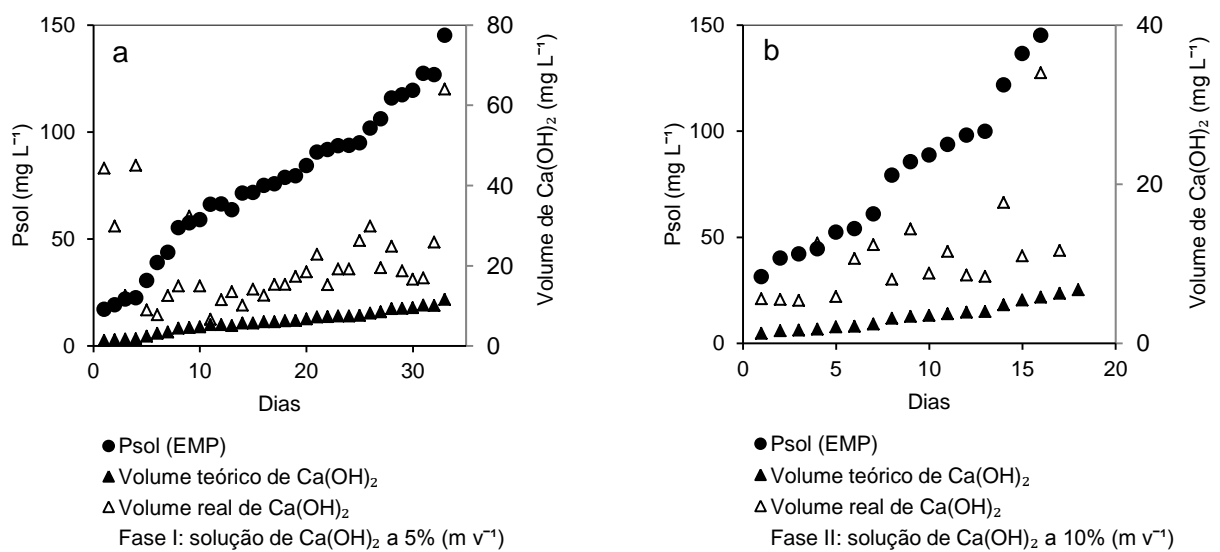


Figura 4 Volume teórico e real de Ca(OH)_2 (mL L^{-1}) para a concentração de P_{sol} (mg L^{-1}) presente no efluente da entrada do módulo de fósforo (EMP) da Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil, Fase I (a) e Fase II (b).

Segundo Fernandes (2008), a interferência principal na remoção química de fósforo com Ca(OH)_2 é a presença de alcalinidade na amostra *in natura*, principalmente devido ao fato do íon CO_3^{2-} consumir o íon Ca^{2+} , o qual é responsável pela formação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, enquanto o íon NH_4^+ consome somente os íons hidroxila e, conseqüentemente, interfere de forma menos pronunciada. Como pode ser observado na Figura 5, quanto maior a concentração de alcalinidade presente no efluente, menos satisfatória é a razão molar Ca/P.

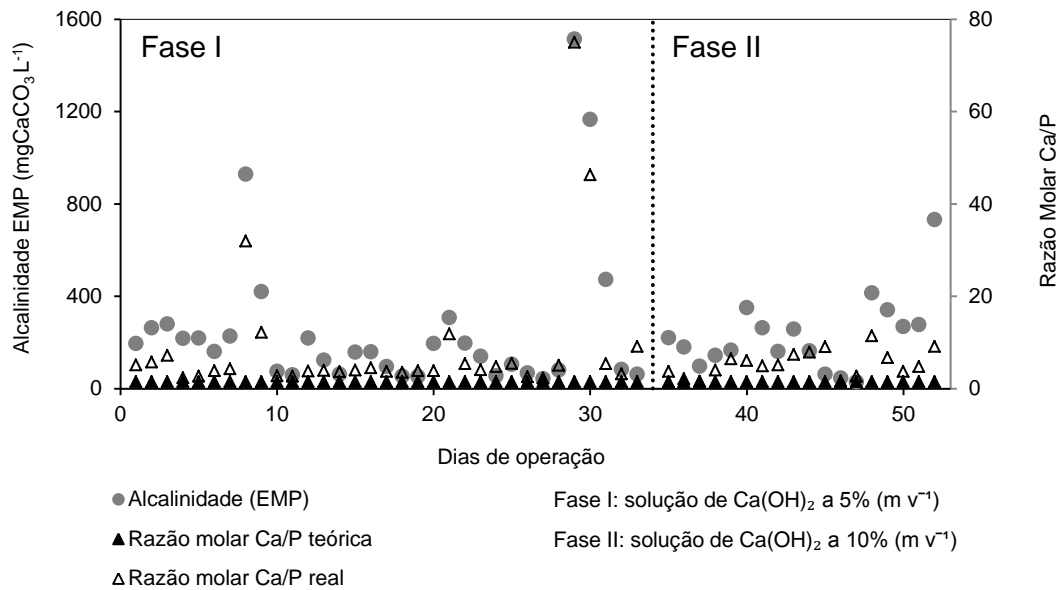


Figura 5 Razão Molar Ca/P em função da concentração de alcalinidade presente no efluente da entrada do Módulo P, da Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.

Para melhor visualizar o efeito que a alcalinidade tem sobre a razão molar Ca/P, todos os dados de alcalinidade do efluente da entrada do Módulo P e razão molar Ca/P obtida após o processo de remoção de fósforo foram avaliados de forma conjunta, em ordem crescente, independente da concentração de Ca(OH)₂ utilizada. Como pode ser visualizado na Figura 6, conforme a concentração de alcalinidade aumenta, maior é a razão molar Ca/P alcançada. Os resultados de razão molar Ca/P variaram de 1,6 quando o efluente continha alcalinidade de 97 mgCaCO₃ L⁻¹, até 75,0 quando o efluente continha alcalinidade de 1514 mgCaCO₃ L⁻¹.

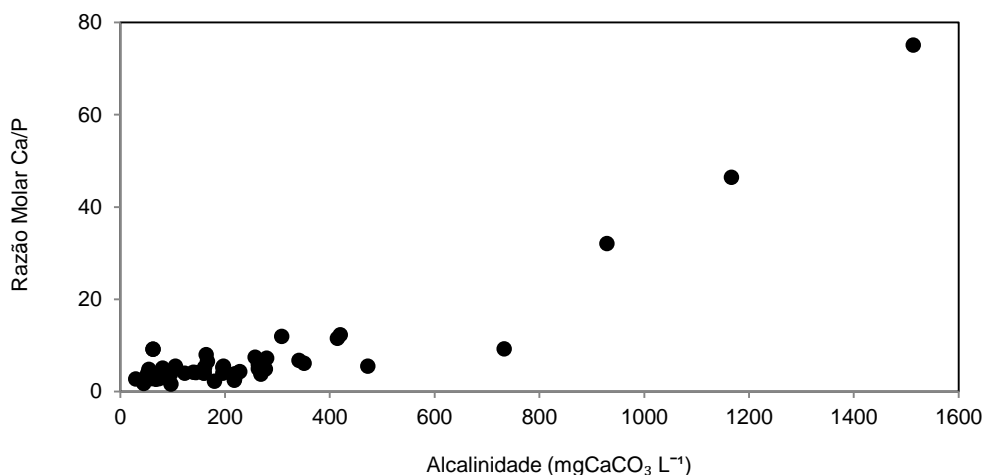


Figura 6 Razão molar Ca/P em função da concentração de alcalinidade (mgCaCO₃ L⁻¹) no efluente da entrada do Módulo P (EMP), da Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.

O mesmo foi realizado em relação à pureza do lodo gerado. Foi verificado que quanto maior a concentração de alcalinidade no efluente da entrada do Módulo P, menor é a pureza do lodo gerado em relação à porcentagem de fósforo (Figura 7). Os resultados variaram de 0,9% de P no sólido quando o efluente continha 1514 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ de alcalinidade até 8,3% de P quando o efluente continha 55 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ de alcalinidade. Fernandes e colaboradores (2012), em experimento de bancada e ao trabalharem em pH 9,0, utilizaram a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 2% (m v^{-1}) e obtiveram 9,3% de P no lodo gerado.

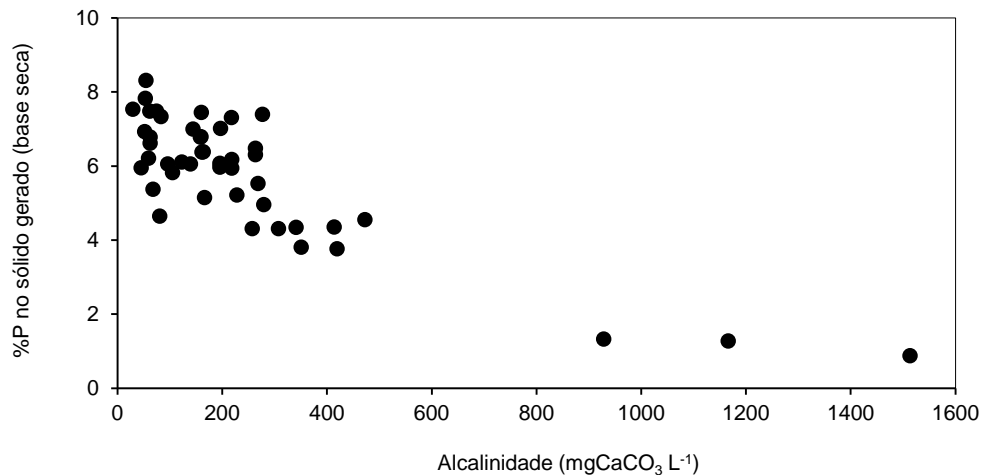


Figura 7 Porcentagem de fósforo no sólido gerado em função da concentração de alcalinidade ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) no efluente da entrada do Módulo P (EMP), da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.

Portanto, é primordial que o processo de remoção de nitrogênio que antecede o processo químico de remoção de fósforo seja o mais eficiente possível, para que o efluente contenha menores concentrações de alcalinidade e o processo possa atingir razão molar Ca/P e pureza de lodo, satisfatórias.

A interferência de N-NH_3 no processo de remoção química de fósforo com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ deve-se ao poder tampão da amônia que ocorre na faixa de pH próximo a 9,3 (pka 9,25). Mas, como neste estudo o pH de trabalho é 9,0, não houve interferência pronunciada em relação à razão molar Ca/P e à pureza do lodo gerado (porcentagem de fósforo) como ocorreu com a alcalinidade (Figura 8). Os pontos discrepantes da Figura 8a se devem à presença de elevada concentração de alcalinidade e não devido à presença de N-NH_3 (veja Figura 6).

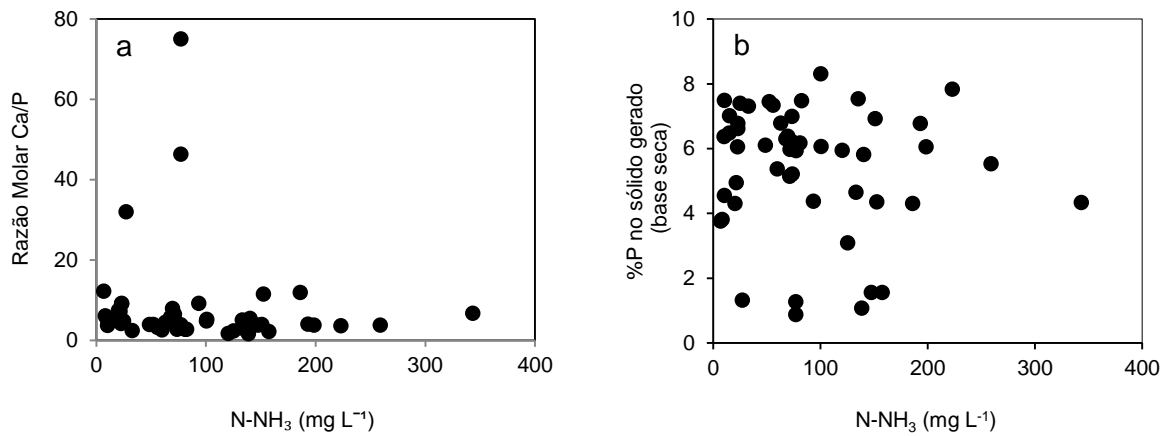


Figura 8 Razão molar Ca/P (a) e porcentagem de fósforo no sólido gerado (b) em função da concentração de N-NH₃ (mg L⁻¹) no efluente da entrada do Módulo P (EMP), da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.

Em relação ao COT, como pode ser visualizado na Figura 9, também não houve interferência pronunciada na razão molar Ca/P e na pureza do lodo gerado (porcentagem de fósforo). Da mesma forma, os pontos discrepantes se devem à concentração elevada de alcalinidade no efluente (veja Figura 6). Neste estudo, o carbono interfere de forma negativa devido à coprecipitação, que gera volume maior de lodo e subproduto mais impuro.

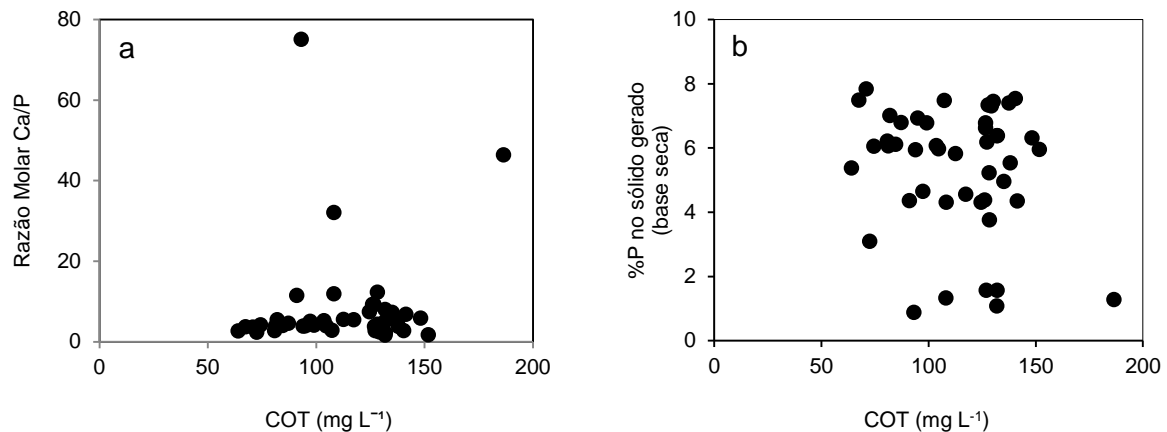


Figura 9 Razão molar Ca/P (a) e porcentagem de fósforo no sólido gerado (b) em função da concentração de COT (mg L⁻¹) no efluente da entrada do Módulo P (EMP), da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.

Estudo realizado por Vanotti et al. (2007) em uma granja com 4000 matrizes em uma Unidade de Produção de Suínos, trabalhou com pH 10,5, cujos resultados apresentaram 94% de eficiência do processo. O Módulo P deste estudo, em relação à remoção de P_{sol}, obteve 95 ± 7% de eficiência utilizando solução de Ca(OH)₂ a 5% (m v⁻¹) e 92 ± 7% de eficiência utilizando solução de Ca(OH)₂ a 10% (m v⁻¹). Como pode ser visualizado na Figura 10, praticamente todo o P_{sol} encontra-se em concentrações iguais ou abaixo de 5 mg L⁻¹. Teoricamente, após o efluente passar por um tratamento microbiológico, no qual a matéria orgânica é degradada e removida, a maior parte do fósforo orgânico e certa quantidade de

polifosfatos são convertidas em P_{sol} , principalmente na forma de PO_4^{3-} . Assim, pode-se considerar que 75% do fósforo removido no tratamento químico estão na forma de PO_4^{3-} solúvel (FERNANDES, 2008). Desta forma, os valores obtidos neste trabalho estão de acordo com os padrões de lançamento de P, regulamentados na Lei Estadual SC 14.675/09, que diz o limite para lançamentos em trechos de lagoas, lagunas e estuários é de 4 mg L^{-1} fósforo total ou que os sistemas de tratamento devem operar com a eficiência mínima de 75%. Em apenas cinco dias, obteve-se resultado insatisfatório, cuja causa foi a presença de concentrações elevadas de alcalinidade total.

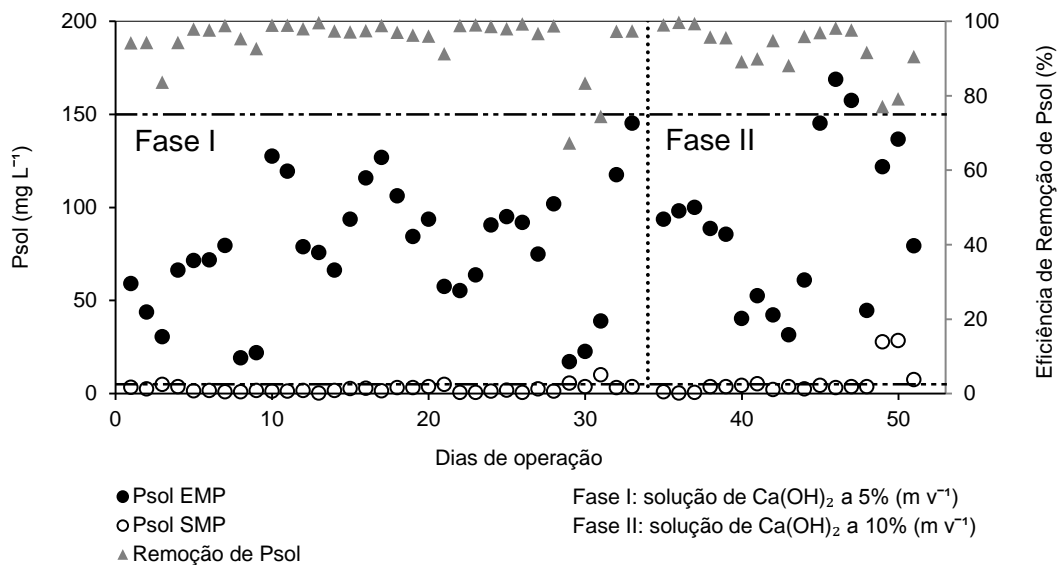


Figura 10 Remoção de P_{sol} do efluente quimicamente tratado no Módulo P, da Estação de Tratamento de Desejos de Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil.

Segundo Fernandes (2008), o uso de cal hidratada atua na clarificação do efluente se o mesmo possuir material particulado passível de coagulação/floculação bem como condições de pH e alcalinidade adequadas. Sendo assim, foram realizadas análises de SST e turbidez do efluente, com $62 \pm 27\%$ de remoção de SST e $77 \pm 23\%$ de remoção de turbidez a partir da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $5\% (\text{m v}^{-1})$ e $65 \pm 23\%$ de remoção de SST e $70 \pm 30\%$ de remoção de turbidez com solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $10\% (\text{m v}^{-1})$.

Em relação ao lodo gerado, os resultados obtidos após as determinações analíticas estão apresentados na Tabela 4 para MS (matéria seca), P, Ca, razão molar Ca/P, K, Mg, Na, Zn, Cu, C e N. Os resultados demonstram que, desde que utilizado com critério, o lodo gerado é uma alternativa potencial de adubação orgânica e reposição nutricional para as plantas, pois é rico em fósforo e cálcio e contém macro e micronutrientes essenciais para o desenvolvimento de culturas e obtenção de boa produtividade e apresenta baixa quantidade de carbono e metais pesados (Cu e Zn). Outra possibilidade viável é o uso na compostagem para agregar valor ao composto final, ou ainda, como demonstrado por Steinmetz e colaboradores (2013), ser utilizado como uma fonte de nutriente na ração por não

apresentar riscos microbiológicos e químicos. Nas duas fases foram obtidos resultados satisfatórios, porém, recomenda-se o uso de reagente mais concentrado, uma vez que há redução com o gasto de água para seu preparo.

Tabela 4 Caracterização do lodo gerado no Módulo P, da Estação de Tratamento de Dejetos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC/Brasil

Parâmetros (%, base seca, m m ⁻¹)	Ca(OH) ₂ - 5 (Fase I)	Ca(OH) ₂ - 10 (Fase II)
MS*	4,86 ± 2,62	3,90 ± 1,26
P	5,68 ± 1,87	5,71 ± 1,24
Ca	27,92 ± 4,43	30,01 ± 6,44
Razão molar Ca/P	5,38 ± 6,00	4,59 ± 1,59
K	1,52 ± 0,60	1,70 ± 0,52
Mg	2,01 ± 0,77	2,47 ± 0,82
Na	0,35 ± 0,13	0,39 ± 0,12
Zn	0,10 ± 0,07	0,08 ± 0,09
Cu	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
C	0,03 ± 0,05	0,02 ± 0,01
N	0,003 ± 0,003	0,002 ± 0,001

*(m v⁻¹); Os resultados representam a média e o desvio padrão de 33 amostras da Fase I: solução de Ca(OH)₂ a 5% (m v⁻¹) e de 18 amostras da Fase II: solução de Ca(OH)₂ a 10% (m v⁻¹); MS = matéria seca; P = fósforo; Ca = cálcio; K = potássio; Mg = magnésio; Na = Zn = zinco; Cu = cobre; C = carbono; N = nitrogênio.

5.4 CONCLUSÕES

A maior eficiência de remoção de fósforo e a melhor razão molar Ca/P foram do teste que utilizou efluente suínola pré-tratado por processo de nitrificação. Em escala real, o emprego de remoção de fósforo após processo de nitrificação também foi eficiente. Foram obtidos resultados satisfatórios nas duas fases, porém, recomenda-se o uso de reagente mais concentrado, uma vez que há redução com o gasto de água para seu preparo.

A qualidade do efluente tem implicações na remoção química de fósforo utilizando Ca(OH)₂, principalmente a presença de elevada concentração de alcalinidade, devido ao fato de que o íon CO₃²⁻ consome o íon Ca²⁺, o qual é responsável pela formação de Ca₃(PO₄)₂. Portanto, para que se tenha razão molar Ca/P satisfatória, precipitado de boa qualidade e menor gasto com reagente, há a necessidade de um eficiente processo de remoção de nitrogênio antecedente ao processo de remoção química de fósforo.

Os impactos ambientais e socioeconômicos positivos podem ser visualizados quando a remoção química do fósforo é aplicada em efluente de qualidade, pois além de remover um contaminante ambiental com efeitos prejudiciais bem definidos, ao mesmo tempo oferece ao produtor água de reuso e subproduto que pode reduzir custos com fertilizantes minerais.

5.5 AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel) e ao PGEAGRI (Pós-Graduação em Engenharia Agrícola).

5.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA & WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22^a ed. Washington, DC: American Public Health Association. 2012.

BORTOLI, M. **Desnitrificação em dejetos frescos de suínos com vistas ao reúso de efluentes da suinocultura**. 2014. 127f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

BORTOLI, M. **Partida, operação e otimização de um sistema denitrificação/desnitrificação visando à remoção de nitrogênio de efluente da suinocultura pelo processo Ludzack-Ettinger modificado**. 2010. 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

CONAMA (Brasil). Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> >. Acesso em 01 jun. 2016.

CLARK, T.; STEPHENSON, T.; PEARCE, P. A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. **Wat. Res**, v. 31, n. 10, p. 2557-2563.35, 1997.

FERGUNSON, J. F.; MCCARTY, P. L. Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation. **Environ. Sci. Technol**, v. 5, n. 6, p. 534-540, 1971.

FERNANDES, G. W. **Avaliação de processos para remoção química de fósforo de efluente de suinocultura**. 2008. 82f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

FERNANDES, G. W; KUNZ, A; STEINMETZ, R. R; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. **Environmental Technology**, London, v. 33, n. 14, p. 1677-1683, 2012.

GONG, Y.; ZHAO. D. Physical-chemical processes for phosphorus removal and recovery. **Earth Systems and Environmental Sciences**. p. 196-222, 2014.

KARUNANITHI, R, et al. Phosphorus recovery and reuse from waste streams. **Advances in Agronomy**, v. 131, p. 173-250, 2015.

KUNZ, A., MIELE, M., & STEINMETZ, R. L. R. (2009). Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485-5489, 2009.

KUNZ, A.; SCHIERHOLT NETO, G. F.; BORGES, M. S.; MENOZZO, G. F.; BORTOLI, M.; RAMME, M.; AGNES, I. B.; COSTA, R. **Estação de tratamento de dejetos de suínos (ETDS) como alternativa para redução do impacto ambiental da suinocultura**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2006 (Comunicado Técnico, 452).

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment disposal reuse**. 4th ed., New York: McGraw Hill, 2003.

NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 3^a edição revista e ampliada – Aracaju: Gráfica e Editora Triunfo Ltda., 2001. p. 183, 2001.

SCHMIDELL, W. et al. **Tratamento biológico de águas residuárias**. Florianópolis: Gráfica PaperPrint, 2007.

STEINMETZ, R. L. R.; TAVERNARI, F. C.; MELLO, P. A.; DRESSLER, V. L.; KUNZ, A. **Prospecção de contaminantes inorgânicos em fosfatos recuperados de dejetos de suínos**. In: III International Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management, 2013, São Pedro-SP. Anais do Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais. Concórdia-SC: Sociedade Brasileira de Especialistas em Resíduos das Produções Agropecuária e Agroindustrial, 2013.

SZÖGI, A. A.; VANOTTI, M. B.; HUNT, P. G. Dewatering of phosphorus extracted from liquid swine waste. **Bioresour. Technol**, v. 97, n. 1, 2006.

SZÖGI, A. A.; VANOTTI, M. B.; HUNT, P. G. Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application. **Journal of environmental management**. v. 157, p. 1-7, 2015.

VANOTTI, M. B.; SZOGI, A. A.; and HUNT, P. G. **Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater**, Trans. ASAE, v. 46, n. 6, p. 1665–1674, 2003.

VANOTTI, M. B. et al. Development of environmentally superior treatment system to replace anaerobic swine lagoons in the USA. **Bioresour. Technol**, v. 98, p. 3184-3194, 2007.

VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; FONGARO, G.; KICH, J. D.; BARARDI, C. R. M.; SUZIN, L. Pathogen inactivation and the chemical removal of phosphorus from swine wastewater. **Water, Air and Soil Pollution (Print)**, v. 226, p. 263, 2015.