



UFSM

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS PARA REMOÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO DE
EFLUENTE DE SUINOCULTURA**

Gabriela Wendler Fernandes

PPGQ

Santa Maria, RS – Brasil

2008

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS PARA REMOÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO DE EFLUENTE DE SUINOCULTURA

por

Gabriela Wendler Fernandes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal
de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do
grau de **Mestre em Química**

Orientador: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler (UFSM, RS)

Co-orientador: Dr. Airton Kunz (EMBRAPA Suínos e Aves, SC)

Santa Maria, RS – Brasil

2008

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química**

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS PARA REMOÇÃO QUÍMICA DE
FÓSFORO DE EFLUENTE DE SUINOCULTURA**

elaborada por

Gabriela Wendler Fernandes

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

Comissão Examinadora:

Dr. Valderi Luiz Dressler - Orientador (UFSM-RS)

Dr. Airton Kunz (EMBRAPA Suínos e Aves-SC)

Dr. José Neri Gottfried Paniz (UFSM-RS)

Santa Maria, 17 de janeiro de 2008.

Dedico este trabalho

Aos meus pais Amilton e Jane, e a minha irmã Manoela, que sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida e por sempre acreditarem em meu potencial, pelo incentivo, carinho, amor e pela compreensão durante o período de ausência. Ao meu companheiro, Julio Cezar, pelo incentivo e por acreditar em meu potencial, pelas contribuições a este trabalho, carinho e amor durante todo tempo.

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de execução deste trabalho.

À **EMBRAPA Suínos e Aves**, que viabilizou a execução deste trabalho, permitindo a interação entre as instituições.

Ao **Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**, pela orientação, ensinamentos, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, além do exemplo de pesquisador e professor.

Ao **Prof. Dr. Airtton Kunz**, pela orientação, pela atenção dedicada a este trabalho, incentivo, ensinamentos e também como exemplo de pesquisador e professor.

Ao **Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz**, pelos conhecimentos transmitidos e pela valiosa contribuição para o enriquecimento deste trabalho e participação na banca examinadora do Exame de Qualificação e de Defesa de Dissertação, e pelo exemplo de dedicação ao ensino e a pesquisa científica.

Ao **Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin**, pelos conhecimentos transmitidos e pela participação como banca examinadora do Exame de Qualificação e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho, e pelo exemplo de dedicação ao ensino e a pesquisa científica.

Ao **Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**, pelos ensinamentos, e pelo exemplo de pesquisador e professor.

Ao **MSc. Ricardo Luis Radis Steinmetz**, pela amizade, pelas valiosas contribuições e pela incansável ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de análises físico-químicas da Embrapa Suínos e Aves, Guilherme (Polenta), Ronnis, Marcelo Bortoli, Daniane, Deise, Laerte, Marcelo Vivan e Tiago pela divertida convivência e pela colaboração prestada.

Aos colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental, que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho, pelo apoio e convívio diário.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	<i>viii</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>x</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	<i>xi</i>
RESUMO.....	<i>xiii</i>
ABSTRACT.....	<i>xiv</i>
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
3.1. Suinocultura brasileira.....	05
3.1.1. Resíduos gerados e o impacto ambiental.....	06
3.2. Fósforo no meio ambiente.....	08
3.2.1. A legislação e o reuso de águas residuárias.....	10
3.3. Remoção de fósforo.....	12
3.3.1 Remoção de fósforo por processos físicos.....	13
3.3.2 Remoção de fósforo por processos biológicos.....	14
3.3.3 Remoção de fósforo por processos químicos.....	15
3.3.3.1 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Mg.....	17
3.3.3.2 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Fe e Al.....	18
3.3.3.3 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Ca.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1. Amostras.....	22
4.1.1. ETDS e coleta do efluente.....	22
4.1.2. Efluente sintético.....	23
4.2. Instrumentação.....	24
4.3. Reagentes.....	27
4.4. Materiais diversos.....	29
4.5. Metodologias utilizadas.....	29

4.5.1. Tratamento químico para remoção de fósforo da amostra.....	29
4.5.2. Decomposição da amostra <i>in natura</i> , do sobrenadante da amostra tratada e do lodo gerado após tratamento para remoção química de fósforo.....	30
4.5.3. Tratamento do lodo.....	31
4.5.3.1. Remoção de água do lodo.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1. Caracterização da amostra <i>in natura</i>.....	34
5.2. Escolha da concentração da suspensão de Ca(OH)_2.....	38
5.3. Influência do pH na remoção química de fósforo com Ca(OH)_2, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.....	40
5.4. Escolha do pH de trabalho utilizando suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v).....	44
5.5. Caracterização da amostra após tratamento de remoção química de fósforo com suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v).....	44
5.5.1. Análise da fração líquida da amostra após tratamento.....	45
5.5.2. Parâmetros relevantes no tratamento de remoção química de fósforo da amostra <i>in natura</i> comparando-se o pH 9,0 e 9,5.....	46
5.5.3. Comparação entre efluente real e sintético quanto ao consumo de Ca(OH)_2 e eficiência de remoção química de fósforo...	49
5.5.4. Análise do lodo.....	52
5.5.4.1. Remoção de água do lodo gerado no tratamento de remoção química de fósforo com Ca(OH)_2	56
6. CONCLUSÕES.....	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Formas potenciais de poluição resultante da atividade suinícola (adaptado da ref. 15).....	06
Figura 2.	Esquema da dinâmica do fósforo no solo (adaptado da ref. 22).....	09
Figura 3.	Eutrofização de um ambiente lêntico no oeste do estado de Santa Catarina.....	10
Figura 4.	Diagrama de solubilidade dos fosfatos de Ca, Fe e Al em função do pH da solução (adaptado da ref. 54).....	17
Figura 5.	Representação da ETDS da Embrapa Suínos e Aves (adaptado da ref. 74).....	23
Figura 6.	Fluxograma mostrando os procedimentos empregados neste trabalho.....	33
Figura 7.	Curvas de distribuição do ácido carbônico em função do pH (adaptado da ref. 80).....	36
Figura 8.	Curvas de distribuição do NH_4^+ e NH_3 em função do pH (adaptado da ref. 81).....	37
Figura 9.	Cromatograma da amostra <i>in natura</i> após filtração em filtro com 0,45 μm de diâmetro de poro.....	38
Figura 10.	Volume de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumido por 100 mL de amostra <i>in natura</i> em função da sua concentração. O volume de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para cada ensaio corresponde a remoção de fósforo superior a 95%.....	39
Figura 11.	Eficiência de remoção química de P_{tot} e P_{sol} em função do pH para tratamento com (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e (c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 2% (m/v).....	41
Figura 12.	Aspecto da amostra (a) <i>in natura</i> , (b) 2 minutos após o tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v), pH 10,5 e (c) após 30 minutos da adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v).....	43
Figura 13.	Consumo de reagente em função da concentração de NH_4^+ e CO_2^{3-}	51
Figura 14.	Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 105 °C, após tratamento da amostra <i>in natura</i> com suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v) em pH 9,0.....	54

- Figura 15.** Espectro de difração de raios-X do resíduo calcinado a 550 °C, após tratamento da amostra *in natura* com suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v) no pH 9,0..... 55
- Figura 16.** Ensaio de secagem do lodo obtido após tratamento para remoção química de fósforo da amostra *in natura* (n = 3)..... 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros físico-químicos da ETDS (adaptado da ref. 13).....	07
Tabela 2.	Valores das concentrações máximas permitidas para o P_{tot} em corpos d'água (adaptado da ref. 27).....	11
Tabela 3.	Condições operacionais para a determinação de fósforo, Ca e Mg por ICP OES, na amostra (177,495 e 178,287; 315,887 e 285,213 nm, respectivamente).....	25
Tabela 4.	Características físico-químicas do efluente na saída do decantador secundário (n = 5).....	34
Tabela 5.	Caracterização da amostra <i>in natura</i> e da amostra após tratamento de remoção de fósforo com suspensão de $Ca(OH)_2$ 2% (m/v) em pH 9,0 e 9,5.....	45
Tabela 6.	Resultados dos ensaios de recuperação de analito na amostra, antes da decomposição e filtração (n = 3).....	46
Tabela 7.	Parâmetros relevantes na remoção de fósforo da amostra <i>in natura</i> com $Ca(OH)_2$ em pH 9,0 e 9,5.....	47
Tabela 8.	Ensaio executados para verificar a influência da concentração do NH_4^+ e do CO_3^{2-} em função do consumo de reagente e da remoção química de fósforo do efluente sintético. Os ensaios foram feitos empregando 100 mL de efluente sintético. Em pH aproximadamente 7,0.....	50
Tabela 9.	Comparação de alguns parâmetros entre o efluente sintético e a amostra <i>in natura</i>	52
Tabela 10.	Comparação da concentração de P_{tot} , fósforo inorgânico, Ca e Mg no lodo seco após tratamento da amostra com suspensão de $Ca(OH)_2$ 2% (m/v) no pH 9,0 e secagem a 105 °C, com os resultados obtidos por Vanotti e colaboradores ⁷² na média dos quatro valores de pH 9,0; 9,5; 10,0 e 10,5.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. APHA, do inglês *American Public Health Association*
2. ATP, adenosina tri-fosfato
3. cm, centímetro(s)
4. CNRH, Conselho Nacional de Recursos Hídricos
5. CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente
6. °C, graus *Celsius*
7. DBO, demanda bioquímica de oxigênio
8. DQO, demanda química de oxigênio
9. d.i., diâmetro interno
10. EBPR, aumento biológico para remoção de fósforo, do inglês *Enhanced biological phosphorus removal*
11. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
12. ETDS, estação de tratamento de dejetos de suínos
13. FIA, análise por injeção em fluxo, do inglês *Flow Injection Analysis*
14. g, grama
15. HCl, ácido clorídrico
16. HNO₃, ácido nítrico
17. H₂SO₄, ácido sulfúrico
18. ICP OES, espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
19. L, litro(s)
20. m, metro(s)
21. mg, miligrama
22. min, minuto(s)
23. mL, mililitro(s)
24. mm, milímetros(s)
25. m/v, relação entre massa da substância e volume da solução
26. nm, nanômetro(s)
27. N_{tot}, nitrogênio total

28. OD, oxigênio dissolvido
29. pH, potencial hidrogeniônico
30. P_{sol}, fósforo solúvel
31. P_{tot}, fósforo total
32. RBA, reator biológico aerado – sistema de lodos ativados
33. rpm, rotações por minuto
34. SC, Santa Catarina
35. SST, sólidos suspensos totais
36. UASB, digestor anaeróbio de fluxo ascendente, do inglês *upflow anaerobic sludge blanket*
37. USDA, Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América, do inglês *United States Department of Agriculture*
38. U.S. EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency*
39. v/v, relação entre volume da substância e volume da solução
40. µm, micrometro(s)

RESUMO

Avaliação de processos de remoção química de fósforo de efluente de suinocultura

Com o aumento das exportações, os produtores de suínos têm buscado novas tecnologias visando um aumento da produtividade com redução de custos, adotando principalmente um sistema de confinamento de animais. Desta forma, dejetos de suínos estão sendo gerados em volume cada vez maior e com alta carga de poluentes, onde se encontram vários elementos, entre eles o fósforo, danosos ao meio ambiente. Sendo assim, é necessário um manejo adequado dos dejetos de suínos e de sistemas de tratamento que reduzam seu poder poluente de forma rentável e ambientalmente sustentável. Neste trabalho foi feito um estudo para a remoção química de fósforo de efluente de suínos através do emprego de cal hidratada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, como fonte de Ca para a precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Os resultados foram comparados com os obtidos a partir do tratamento do efluente com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, sendo que a melhor eficiência de remoção de fósforo foi obtida utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para isso, foi avaliada a eficiência de remoção de fósforo em função do pH e da presença do CO_3^{2-} e NH_4^+ . Foi observado que em pH 9,0 a remoção de P_{tot} e P_{sol} é superior a 96%. Porém, é possível obter remoções maiores de fósforo, contudo o custo é mais elevado. Quanto a presença de íons CO_3^{2-} e NH_4^+ , foi verificado que a maior interferência é devido ao íon CO_3^{2-} , sendo que 750 mg L^{-1} de CO_3^{2-} e 500 mg L^{-1} de NH_4^+ , aumenta o consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em 27% se comparados com 570 mg L^{-1} de CO_3^{2-} e 130 mg L^{-1} de NH_4^+ existentes no efluente utilizado neste trabalho. O lodo gerado, de aspecto coloidal, possui elevado teor de água (cerca de 95%), que, dependendo do processo de disposição, deve ser previamente secado. O produto da precipitação do tratamento proposto foi caracterizado por difração de raios-X, sendo concluído que as possíveis estruturas dos compostos de fósforo (predominantemente, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) são preponderantemente amorfas. O uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ proporcionou a remoção de fósforo no efluente de suíno, mas ainda não permitiu o seu enquadramento à legislação brasileira vigente para descarte diretamente em corpos de água receptores. Entretanto, o reuso em sistemas de irrigação e nas próprias instalações de estações de tratamento de dejetos de suínos pode ser uma boa alternativa.

ABSTRACT

Evaluation of processes for chemical removal of phosphorus from swine wastewater

The increasing of swine growing in confinement area have forced the application of new technologies to increase production and costs reduction. Large amount of manure containing pollutants is generated as a consequence. Therefore, it is necessary to develop and establish good practices and methodologies of swine manure that are of low cost and capable to reduce environmental pollution. Phosphorus is present in high concentration in the swine manure and is potentially harmful to the environment. A methodology for chemical removal of phosphorus from swine effluent using hydrated lime [$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] was evaluated in the present work. Phosphorus is separated by precipitation as $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. The phosphorus removal efficiency was compared to those obtained using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, it was observed that the best performance was obtained using $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The main parameters that can influence on phosphorus (P_{tot} or P_{sol}) removal efficiency were evaluated. The pH, CO_3^{2-} and NH_4^+ influence were studied, whereas it was observed at pH 9.0 the removal of P_{tot} and P_{sol} is higher than 96%. Even higher phosphorus removal can be achieved, but the cost is much higher. It was observed the ions CO_3^{2-} and NH_4^+ influence markedly on the phosphorus removal; when the CO_3^{2-} concentration is 750 mg L^{-1} and that of NH_4^+ is 500 mg L^{-1} , the consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ increases in 27%, if compared to $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ consumption by an effluent containing 570 mg L^{-1} of CO_3^{2-} and 130 mg L^{-1} of NH_4^+ . The sludge generated from the treatment using $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has a gelatinous aspect, where the water content is about 95%. Analysis by X-ray diffraction revealed that the main phosphorus compound present in the precipitate is amorphous $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$. Therefore, depending on the desired disposal, the sludge must be dried. It was concluded that the $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ addition reduces the concentration of phosphorus in the swine effluent, but it is still not possible to discard the effluent directly in water receivers in view of the current Brazilian legislation. However, the reuse of the treated effluent in irrigation systems can be a good alternative.

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por produtos de origem animal pela população mundial, ocorreu uma maior ocupação de terras e intensificação da atividade produtiva, transformando as granjas produtoras de animais em verdadeiras fábricas de proteína animal.

Neste contexto, a suinocultura representa um setor de grande importância econômica e social, responsável por crescentes exportações de carne e seus derivados industrializados e, também, pela geração de empregos. No Brasil observa-se uma expansão deste setor para os estados do sudeste e do centro-oeste e uma concentração e aumento de escala de produção nos estados do sul do país, principalmente no oeste do estado de Santa Catarina.

No entanto, a suinocultura passou por profundas transformações nas últimas décadas, tornando-se um sistema de produção de alta tecnologia. Este sistema emprega as mais modernas técnicas de produção, no que se refere à seleção genética, ao manejo do plantel e ao padrão sanitário, adotando um sistema intensivo de confinamento do animal, visando com isso, principalmente o aumento da produtividade e a redução dos custos de produção.

Devido ao aumento da quantidade de animais e do sistema intensivo de confinamento destes animais em pequena área, o volume de dejetos aumentou, causando grandes problemas ambientais nas regiões produtoras, principalmente pela disposição direta desses dejetos no solo (sendo utilizado principalmente como fertilizante). Isto porque o dejetos suíno possui uma alta concentração de matéria orgânica, nutrientes, como o fósforo e o nitrogênio, metais pesados, microorganismos patogênicos, gases tóxicos, entre outros.

Quando uma grande quantidade de dejetos é eliminada sem o manejo correto em pequena área territorial, acaba por poluir o solo e as águas, devido a grande quantidade de fósforo e nitrogênio disponíveis para a absorção pelas plantas, os

quais não são totalmente absorvidos. Desta forma, o excesso de fósforo e nitrogênio é fácil e rapidamente transportado para os recursos hídricos causando vários problemas ambientais, tais como a eutrofização.

Cabe ressaltar que o dejetos de suínos pode ser utilizado como fertilizante desde que este uso seja feito com cuidado utilizando alguns parâmetros e cálculos tais como, a capacidade de suporte do solo da região, a quantidade de nitrogênio e fósforo existente no dejetos com relação à capacidade de extração pela planta, entre outros. Isto porque, quando uma pequena quantidade deste dejetos é descartada em uma área territorial relativamente grande pode não ocasionar impacto ambiental como quando o contrário ocorre.

No Brasil, por exemplo, o estado de Santa Catarina tem recebido bastante atenção devido à intensiva criação de suínos que existe no oeste do estado, onde o dejetos é descartado, na maioria das vezes, diretamente ao solo (pequena região territorial) sem o devido tratamento, o que tem colaborado para a poluição dos solos e águas superficiais e subterrâneas da região. Com este quadro de degradação ambiental, a legislação e a conscientização ambiental têm evoluído nesta região, o que resultou na implementação de um Termo de Compromisso de Ajustamento de Condutas,¹⁻⁴ envolvendo órgãos de licenciamento ambiental, suinocultores e agroindústrias. Neste termo ficou estabelecido que um período de tempo viável seria proporcionado para que os suinocultores possam adequar à atividade ao que estabelece a legislação ambiental e sanitária, devendo cumprir uma série de obrigações que permitam melhorar o manejo dos dejetos e reduzir os riscos de poluição.

Diante disto, verifica-se a necessidade de pesquisas em busca de um manejo adequado dos dejetos de suínos e de sistemas de tratamento que assegurem e promovam benefícios na redução do seu poder poluente. Isto porque, na sua maior parte, o dejetos encontra-se na forma líquida, sendo objeto de preocupação e discussão quando o assunto refere-se aos recursos hídricos. Deve-se levar em conta, que os sistemas de tratamento de dejetos de suínos ainda não são uma realidade brasileira.

Um dos componentes dos dejetos (e conseqüentemente o efluente tratado) de suínos que tem causado grande preocupação é o fósforo, que além de estar presente em elevadas concentrações nos efluentes tratados, mais de 90% deste elemento encontra-se na forma solúvel em água, o que acaba por agravar ainda

mais os problemas ambientais, principalmente devido a grande mobilidade deste em corpos d'água superficiais e subterrâneos.

Tendo em vista estes problemas, sistemas de tratamento químicos, físicos e biológicos para a remoção de fósforo de efluentes têm sido investigados, a fim de reduzir a quantidade deste elemento nas águas residuárias e também para que um futuro descarte seja feito sem que o ecossistema seja prejudicado.

Sistemas de tratamento para remoção química de fósforo vêm sendo bastante discutidos, visto que é um processo eficiente, rápido, tolerante a compostos tóxicos e à variação de temperatura. Atualmente, alguns reagentes químicos necessários para efetuar remoção química de fósforo em efluentes, possuem um preço acessível. O tratamento químico para a remoção de fósforo utilizando a cal hidratada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, vem ganhando bastante espaço, visto que é um produto de custo relativamente baixo, podendo este remover, em condições de uso otimizadas, uma quantidade superior a 95% de fósforo total (P_{tot}) e solúvel (P_{sol}) do efluente, resultando em um produto que poderá ser utilizado como fertilizante posteriormente, ou ser processado para produzir um concentrado de fósforo.

Assim, uma vez que houver engajamento dos produtores com respeito ao manejo ambientalmente correto dos dejetos de suínos, pode-se pensar na utilização das águas residuárias do tratamento dos dejetos como uma alternativa de sustentabilidade ambiental. A utilização das águas residuárias, proveniente de estações de tratamento de efluentes não é um conceito novo e vem ganhando importância, uma vez que, pode evitar a ocorrência da redução de disponibilidade de recursos hídricos de boa qualidade.

O uso das águas residuárias de estações de tratamento de dejetos de suínos na agricultura pode ser destacada como uma alternativa interessante, visto que, a agricultura é uma das atividades que demanda maior quantidade de água doce no mundo.^{5,6} Esta prática permite também o aproveitamento dos nutrientes (com a concentração adequada) para o crescimento das plantas, de uma forma menos poluente evitando o desperdício pelo uso de água de boa qualidade para irrigação. Além de reduzir os custos relacionados com o uso da água e contribuir para a preservação dos aquíferos subterrâneos, pode suprir a necessidade de água de algumas regiões áridas e semi-áridas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo principal avaliar a eficiência da remoção química de P_{tot} e P_{sol} do efluente da suinocultura após passar por uma estação de tratamento de dejetos de suínos (ETDS – Embrapa Suínos e Aves/SC), através da aplicação de reagente químico de baixo custo e viabilizar o reaproveitamento das águas residuárias. Com esta finalidade, a eficiência de remoção de fósforo através do emprego de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como fonte de Ca para a precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, foi investigada.

As variáveis associadas ao desempenho deste reagente na remoção deste elemento tais como: concentração da suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH, influência da presença de CO_3^{2-} e de NH_4^+ na remoção de fósforo através do preparo de um efluente sintético com composição majoritária inorgânica similar ao efluente real, a concentração de P_{tot} e P_{sol} e a espécie química de P_{sol} predominante no efluente, foram estudadas. Além disso, foi feita uma comparação entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na eficiência de remoção química de fósforo.

Complementarmente, o precipitado (lodo) obtido após o tratamento químico com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi caracterizado a fim de fazer o balanço de massa para o fósforo e, também, para obter informações sobre a natureza dos possíveis compostos presentes no mesmo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Suinocultura brasileira

Nos últimos anos, o Brasil vem se destacando como o quarto maior produtor mundial de carne suína, tendo abatido no ano de 2006, 25,5 milhões de suínos, 8,7% a mais que no ano de 2005.^{7,8} A região Sul do Brasil concentra mais de 40% do rebanho suíno nacional, sendo que, a área dessa região perfaz 6,8% do território nacional.⁹ Nesse contexto, o Estado de Santa Catarina possui a suinocultura mais importante do país com aproximadamente 380 mil matrizes produtivas, que geraram 7,3 milhões de abates no ano de 2006.^{7,10} A suinocultura catarinense é um setor que contribui, de maneira significativa, com a economia estadual, apresentando importância econômica, social e cultural, muito grande em regiões com tradição nesta atividade.¹¹

Devido à oportunidade de ampliação das exportações, do crescimento do consumo de carne de suínos e de seus produtos industrializados, juntamente com os avanços tecnológicos da atividade suinícola, esta tem evoluído e se transformado, passando de uma atividade de subsistência para uma atividade empresarial.¹² Desta forma, os sistemas produtivos, visando a redução dos custos de produção e logística entre produção e a industrialização dos produtos, passaram a adotar um sistema intensivo de confinamento de animais com aumento de escala de produção.¹³

Com o desenvolvimento desses sistemas de alta produtividade e com a instalação de uma agroindústria competitiva nos cenários nacional e internacional, ocorreu um apreciável aumento do volume de dejetos produzidos e na demanda por um manejo sustentável da sua cadeia de produção. Estes resíduos, se manejados inadequadamente, podem afetar a qualidade das águas, do ar e do solo, causando a

degradação do ambiente das regiões produtoras e alterando ciclos biogeoquímicos conforme ilustrado na Figura 1.^{14,15}

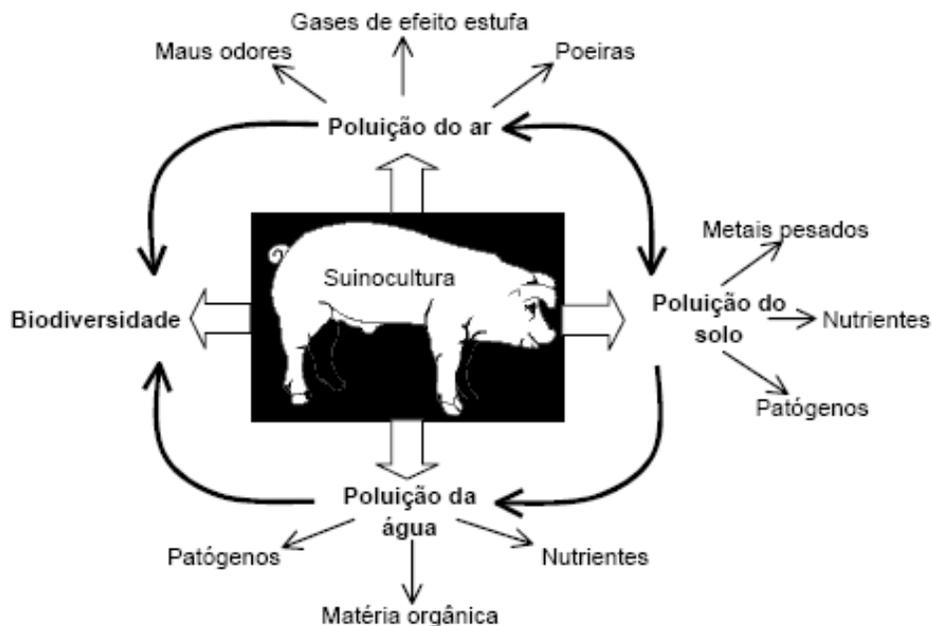


Figura 1: Formas potenciais de poluição resultante da atividade suinícola.¹⁵

3.1.1. Resíduos gerados e o impacto ambiental

O volume de dejetos produzidos diariamente, por animal pode variar de 10 a 115 litros, conforme o número de animais, a etapa de produção (maternidade, crescimento ou terminação), ou do tipo de tecnologia utilizada para a criação dos animais.¹⁶ A constituição dos dejetos é bastante complexa e geralmente as concentrações de alguns componentes são muito altas. Como exemplos, na Tabela 1, são listados alguns parâmetros físico-químicos dos dejetos de suínos antes e após passar pela estação de tratamento de dejetos de suínos (ETDS – ver Figura 5 do item 4.1.1.) da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Suínos e Aves.¹³

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da ETDS.¹³

Parâmetros	Dejeto Bruto	Entrada do Flotodecantador	Entrada UASB	Entrada RBA	Saída do decantador
pH	-	-	7,4 ± 0,1	7,2 ± 0,5	NI
DQO (mg L ⁻¹)	17567 ± 6301	16483 ± 5933	9617 ± 4692	5654 ± 3198	547
N _{tot} (mg L ⁻¹)	1844 ± 392	1720 ± 301	1415 ± 246	1326 ± 321	439 ± 286
P _{tot} (mg L ⁻¹)	498 ± 110	392 ± 106	167 ± 142	138 ± 54	71 ± 30
DBO (mg L ⁻¹)	9153 ± 2799	8086 ± 2568	5748 ± 2604	3235 ± 2155	246
OD (mg L ⁻¹)	NI	NI	NI	2,7 ± 1,9	NI
SST (mg L ⁻¹)	NI	NI	NI	2375 ± 1260	NI

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DQO: Demanda química de oxigênio

NI: Valor não informado

N_{tot}: Nitrogênio total

OD: Oxigênio dissolvido

RBA: Reator biológico aerado – sistema de lodos ativados

SST: Sólidos suspensos totais

UASB: Digestor anaeróbio de fluxo ascendente

A forma mais comum e de menor custo de armazenamento e tratamento dos dejetos feito pelos suinocultores é através de esterqueiras, bioesterqueiras ou lagoas para posterior uso direto como fertilizante no solo. Além disso, muitas vezes ocorre uma diluição excessiva dos dejetos pelo manejo inadequado da água nas instalações (bebedores e limpeza) gerando problemas no armazenamento e no transporte para áreas adjacentes à matriz.¹⁴

Esta prática sem tratamento prévio, pode acarretar na lixiviação e/ou percolação dos resíduos para corpos d'água superficiais e subterrâneos, devido ao excesso de componentes que são lançados no solo (metais, nutrientes, entre outros) que não são totalmente aproveitados.¹⁷ Os problemas ambientais são agravados ainda, devido ao fato da maior parte dos poluentes nos dejetos ser solúvel em água, tais como o fósforo e o nitrogênio (nutrientes), podendo assim serem facilmente transportados para recursos hídricos causando a eutrofização.¹⁸

A poluição provocada pelo manejo inadequado dos dejetos de suínos cresce em importância, principalmente devido a necessidade de viabilizar soluções tecnológicas adequadas de tratamento e que sejam, ao mesmo tempo, compatíveis com as condições econômicas dos produtores, atendendo às exigências legais e que possam ser de fácil operacionalização.¹⁹

3.2. Fósforo no meio ambiente

O fósforo é um dos nutrientes mais importantes para os seres vivos, estando presente em componentes estruturais das células, como nos ácidos nucleicos e fosfolipídios das biomembranas, e também em componentes metabólicos móveis armazenadores de energia, como a adenosina tri-fosfato (ATP). É distribuído no meio ambiente pela ação antropogênica, através da emissão de efluentes industriais, urbanos e de animais, bem como devido ao uso de fertilizantes sintéticos, bastante aplicados em sistemas de produção agrícola.²⁰

A quantidade de fósforo aplicada ao solo através do uso de dejetos de suínos, geralmente é maior do que a quantidade que a planta necessita absorver. Isto é explicado pela baixa capacidade de absorção de fósforo pela planta, que pode variar de 5 a 25% do teor de P_{tot} no solo, sendo função das características físico-químicas dos solos.²¹ A Figura 2 mostra que a disponibilidade de P_{sol} para as plantas está diretamente ligada à concentração de fósforo na solução do solo, que está em equilíbrio com o fósforo fracamente ligado às partículas do solo (P lábil) e com o fósforo orgânico que não mineralizou e foi incorporado em materiais orgânicos estáveis (P estável) tornando-se parte do solo.^{22,23}

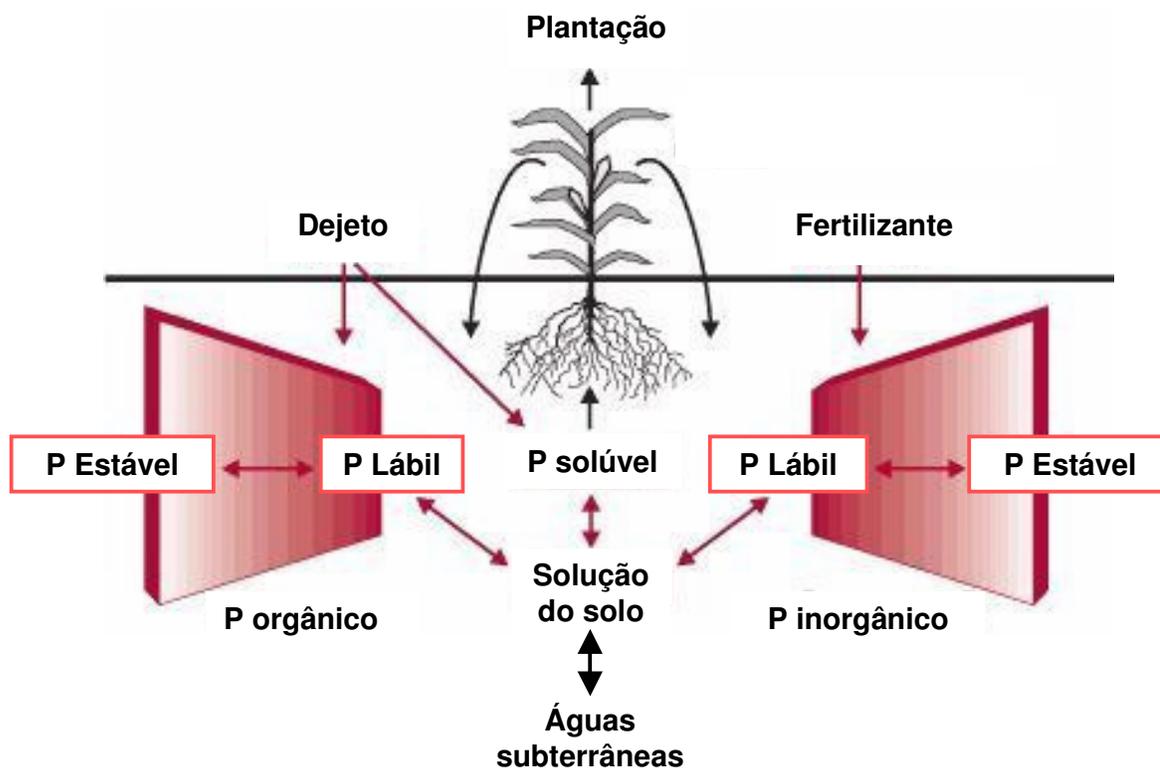


Figura 2. Esquema da dinâmica do fósforo no solo.²²

Quando o excesso de fósforo atinge as águas, somado a outros fatores pode causar a eutrofização. Este fenômeno é causado pelo excesso de nutrientes (como o fósforo e o nitrogênio) num corpo d'água, levando à proliferação excessiva de alguns organismos (algas, cianobactérias, plantas), reduzindo o oxigênio dissolvido e que ao entrarem em decomposição, levam ao aumento de microorganismos e à conseqüente deterioração da qualidade do corpo d'água, inviabilizando seu uso para consumo e levando outros organismos a morte.²⁴ Na Figura 3 é mostrado um exemplo de eutrofização, causada pelo aporte de nutrientes em um ambiente lântico no oeste do estado de Santa Catarina.



Figura 3. Eutrofização de um ambiente lântico no oeste do estado de Santa Catarina.

Do mesmo modo, o consumo dessa água com a qualidade deteriorada, pode levar a alguns problemas graves para a saúde humana e de outros animais, tais como efeitos neuro e hepatotóxicos. Existe também a possibilidade da proliferação de alguns microorganismos, como a *Pfiesteria piscicida*, que produz uma toxina, matando toda cadeia alimentar de crustáceos a peixes. Esta toxina pode afetar também os humanos, causando náuseas, dores de cabeça, feridas na pele e problemas de memória.²⁵ Neste sentido, algumas medidas que possam minimizar estes problemas vêm sendo adotadas, visando introduzir o modelo de desenvolvimento sustentável. Neste modelo, o meio ambiente passa a ser visto como uma fonte esgotável e finita de recursos, devendo haver uma exploração racional dos recursos naturais pela nossa sobrevivência e a de gerações futuras.²⁶

3.2.1. A legislação e o reuso de águas residuárias

Visando a redução dos impactos ambientais e a melhoria da qualidade de vida, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução N° 357/2005 regulamenta os valores máximos de concentração dos constituintes de águas residuárias para o descarte em corpos de água receptores, o que inviabiliza o descarte direto dos dejetos 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, padrões e exigências dispostas nesta resolução (Art. 24.). 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 (Art. 28. parágrafo 3º). Desta forma, não existindo parâmetro 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 2, 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.²⁷

Tabela 2. Valores das concentrações máximas permitidas para o P_{tot} em corpos d'água.²⁷

Corpo receptor	Classificação do corpo receptor ($mg L^{-1}$, P)			
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Água doce (Ambiente Lêntico)	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 Lêntico: água parada ou em movimento lento

Ambiente Lótico: águas continentais moventes

Como se pode ver, os valores das concentrações de fósforo permitidos nos corpos d'água são bastante baixos com relação aos valores geralmente encontrados em efluentes de suínos, sendo que, nem sempre estes valores são alcançados após o tratamento de dejetos de suínos. No entanto, a reutilização da água residuária vem sendo cada vez mais difundida em função do grande aumento por sua demanda, bem como a degradação crescente dos corpos hídricos. A reutilização da água residuária pode ser considerada como um recurso hídrico complementar a ser explorado, possibilitando o uso de águas de melhor qualidade para fins mais nobres.²⁸

As práticas agrícolas representam uma significativa porcentagem na demanda total de água doce utilizada na irrigação. Uma alternativa para reduzir este grande volume utilizado nesta atividade, seria o reuso de águas residuárias, porém com a qualidade controlada. Desta forma, a Agência de Proteção Ambiental dos

Estados Unidos (U.S. EPA), recomenda certo cuidado com a utilização de águas residuárias na irrigação agrícola quando o fósforo está presente em elevadas concentrações, devido aos problemas citados anteriormente.²⁹

Sendo assim, o emprego de técnicas de tratamento dos dejetos vem tornando-se cada vez mais necessário, para a adequação da atividade produtora de suínos aos moldes da legislação ambiental. O Manual de Boas Práticas na utilização de tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos oferece à sociedade (principalmente produtores), caminhos para o emprego de tecnologias visando o tratamento e disposições dos resíduos da produção suinícola, bem como o planejamento e a recuperação de áreas de proteção permanente, que sejam compatíveis com as exigências ambientais em vigor.³⁰

3.3. Remoção de fósforo

As formas mais comuns de fósforo encontradas em soluções aquosas são os ortofosfatos, polifosfatos e fosfatos orgânicos. Os ortofosfatos H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , são as formas disponíveis para o metabolismo biológico sem a necessidade de ruptura da molécula. Os polifosfatos são as moléculas que possuem mais de dois átomos de fósforo ligados à átomos de oxigênio e, em alguns casos, átomos de hidrogênio combinados à moléculas mais complexas. Os polifosfatos ainda podem sofrer hidrólise em solução aquosa, que geralmente é muito lenta, convertendo-se em ortofosfatos. Já os fosfatos orgânicos são importantes constituintes de lodos de águas residuárias.³¹ A maior parte do fósforo encontrado no dejetos bruto de suínos está na forma orgânica ou como polifosfatos, sendo que após passar por tratamentos com microorganismos aeróbios e anaeróbios, onde a matéria orgânica é decomposta em subprodutos, a maior parte do fósforo dessas frações é transformada a ortofosfatos solúveis.³²

Em muitos países, a remoção total ou pelo menos uma significativa redução de fósforo vem se tornando obrigatória, principalmente devido a problemas ambientais envolvendo este elemento e seus compostos. Existem vários processos de remoção de fósforo, que se encontra em maior concentração na forma de ortofosfato solúvel, de efluentes da suinocultura, industriais e urbanos sendo utilizados em larga escala e alguns ainda vêm sendo estudados apenas em laboratórios.

Os processos para remoção de fósforo de efluentes consistem em extrair o fósforo e convertê-lo em um produto que possa ser utilizado posteriormente como, por exemplo, fertilizante. Em quase todos os processos, o fósforo removido é convertido em uma fração sólida, por processos de sedimentação, flotação ou filtração, podendo ser um sal insolúvel, ou uma 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. Entretanto, a partir destes processos o fósforo não é obtido puro e sim misturado com os produtos que são formados com outros compostos existentes no efluente.³³

Os processos para a remoção de fósforo de efluentes podem ser baseados em três tipos, físicos, biológicos ou químicos. Os processos físicos são geralmente caros e algumas vezes pouco eficientes na remoção de fósforo, e, nos processos biológicos pode ocorrer uma alta variação na eficiência de remoção de fósforo, pois existem muitas dificuldades operacionais neste tratamento. Os processos baseados no tratamento químico do efluente com sais de Ca, Fe e Al são seguros e já bem estabelecidos.³⁴

3.3.1. Remoção de fósforo por processos físicos

Vários processos para a remoção de fósforo vêm sendo propostos, entre os quais os de remoção física. Entretanto, esses processos às vezes não possuem um princípio de remoção de fósforo bem definido. Muitos materiais sólidos têm sido investigados a fim de avaliar a sua capacidade para a remoção de fósforo, pois a adsorção de fósforo depende da granulometria, porosidade e comportamento hidráulico do material. Entre os adsorventes testados para remoção de fósforo estão a escória de indústria metalúrgica, óxidos de Al e Fe, zeólitas, silicatos, carvão, entre outros. Porém, poucos destes materiais têm sido aplicados em unidades de tratamento de efluente.³⁵ Outra forma de remoção física de fósforo é por ultrafiltração ou osmose reversa, que são processos muito caros e devido a isso, pouco utilizados.³²

Geralmente, o mecanismo que rege um processo físico deste tipo é a adsorção de sólidos solúveis ou gases em uma superfície sólida ou, mais raramente em uma superfície líquida. As interações formadas entre o soluto e a superfície adsorvedora podem ser covalentes ou por forças de Van der Waals.³⁶

Alguns pesquisadores³⁷⁻³⁹ fizeram estudos para remoção de fósforo utilizando a escória de diferentes misturas de óxidos de metais da indústria metalúrgica. Foi verificada boa taxa de remoção de fósforo, a ocorrência de saturação do material e a falta de clara fundamentação dos mecanismos de adsorção e, em outros casos, foi observada a ocorrência de precipitados. Sendo assim, estes materiais poderiam não só atuar de maneira física na remoção de fósforo, mas também de maneira química. Com a escória, a remoção de fósforo é prejudicada em função da quantidade de matéria orgânica, sólidos e outras impurezas presentes no efluente.

Estudos utilizando zeólitas sintéticas, silicatos contendo íons de Al ativados, óxido de Fe, entre outros materiais foram feitos por diversos pesquisadores, os quais verificaram que, vários cuidados deveriam ser tomados para uma boa eficiência de remoção de fósforo. Estes envolvem o ajuste de pH, temperatura, superfície de contato, regeneração do adsorvente e também o custo, pois alguns materiais ainda são muito caros.^{40,41}

Em muitos estudos não foi comentado o possível destino dos materiais após o uso, o que ainda é um problema nos tratamentos de remoção de fósforo de efluentes usando materiais sólidos adsorventes. Provavelmente, a utilização deste processo ainda não seja a solução adequada para atender todos os parâmetros ambientais. Outro fator que pode limitar a utilização deste processo na remoção de fósforo na suinocultura, é que a maior parte dos estudos foi feita com soluções sintéticas ou com efluentes urbanos que possuem concentração de fósforo (inferior a 25 mg L⁻¹) menor que o efluente da suinocultura (na faixa de 70 mg L⁻¹ de fósforo ou superior a este valor no efluente de suínos tratado).

3.3.2. Remoção de fósforo por processos biológicos

A remoção biológica de fósforo é feita por microorganismos ou alguns tipos de plantas aquáticas. Esta remoção pode ser feita por dois mecanismos independentes que envolvem a absorção direta de fósforo por células crescendo em suspensão ou aumentando a capacidade de estoque de fósforo como polifosfato na biomassa microbial no lodo ativado. Estudos feitos utilizando bactérias e enriquecimento com bactérias selecionadas acumuladoras de polifosfatos inorgânicos (*Enhanced biological phosphorus removal* – EBPR), microalgas, compartimentos contendo algumas espécies de plantas aquáticas (*Wetland*), entre outros, vem demonstrando

bom potencial para a remoção de fósforo.^{31,42} Entretanto, alguns parâmetros podem afetar a eficiência do processo, tais como pH, DQO, fósforo, Mg, Ca, K, tempo de incubação, tempo de retenção do lodo, temperatura, aeração (tempo e volume de ar injetado), limitação de nutriente, excesso de NO_3^- no reator anaeróbio, competição entre microorganismos, entre outros.⁴³⁻⁴⁵

3.3.3. Remoção de fósforo por processos químicos

Muitas vezes é necessário recorrer a processos de remoção química de fósforo como etapa complementar ao tratamento de remoção biológica de fósforo, quando há parâmetros que interferem no processo (Item 3.3.2.).

Como um exemplo de remoção biológica de fósforo, complementado por um processo químico, pode ser citado o estudo feito por Pastor e colaboradores,⁴⁶ que removeram fósforo através da formação de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em um sistema EBPR mantendo o pH do efluente em 8,7 através da adição de NaOH. A eficiência do processo foi superior a 80%.

A precipitação química em efluentes envolve a adição de reagentes químicos para alterar o estado físico de sólidos dissolvidos e suspensos, para facilitar a sua remoção por precipitação/sedimentação. Os processos químicos somados a operações físicas têm sido freqüentemente utilizados para complementar o tratamento secundário (após tratamento biológico) de efluentes, para remoção de compostos orgânicos, fósforo, entre outros.³²

O tratamento químico de remoção de fósforo vem ganhando bastante atenção devido a algumas vantagens se comparado com outros processos de remoção de fósforo. Entre as principais vantagens, pode-se afirmar que é um processo rápido, previsível, de fácil controle, pode ser automatizado, tolera compostos tóxicos e mudanças de temperatura. Além disso, a montagem da estrutura física da estação é flexível a mudanças estruturais, geralmente o espaço requerido para instalação dos equipamentos é pequeno e o custo é inferior se comparado com os outros processos de tratamento.⁴⁷⁻⁴⁹

A remoção química de fósforo irá depender da composição do efluente (de seus constituintes solúveis e particulados). Geralmente, com a adição de reagentes químicos, ocorre remoção da maior parte do P_{sol} , sendo que o fósforo residual encontra-se, em maior parte, como fósforo orgânico e polifosfatos.

Com o processo químico de remoção de fósforo, muitas partículas sólidas do efluente, micro poluentes e metais pesados são removidos, e o lodo formado pode ter alguma utilidade, principalmente como fertilizante. Além disso, quando utilizado reagente alcalino na remoção de fósforo, alguns microorganismos podem ser inativados se o pH de trabalho for superior a 9,0 ou totalmente inativados em valores de pH superiores a 11.⁵⁰

Atualmente, as formas de remoção de fósforo em efluentes mais utilizadas 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 são adicionados juntamente com os reagentes destes elementos. Os processos que utilizam compostos de Fe e Al estão sendo pouco utilizados devido ao lodo formado, que apresenta um baixo valor agregado e uma baixa qualidade para posterior utilização como fertilizante, devido à presença de Fe e Al.⁵¹ Nos últimos anos, tem-se investigado o efeito do Ca e Mg, tanto na precipitação química de fósforo como na clarificação de efluentes em pH alcalino.⁵²

De acordo com os produtos de solubilidade em água, as reações ácido-base e a formação de complexos dissolvidos, curvas de solubilidade dos fosfatos em função do pH podem ser construídas, conforme mostrado na Figura 4. Entretanto, os cálculos de solubilidade em água não são suficientes para descrever os mecanismos de formação de fosfatos em um efluente, tendo em vista que estes mecanismos são complexos. Isto porque, no efluente, pode existir uma combinação variada de processos de precipitação, redissolução, adsorção e coagulação/floculação, principalmente, devido a complexidade do sistema.^{31,53}

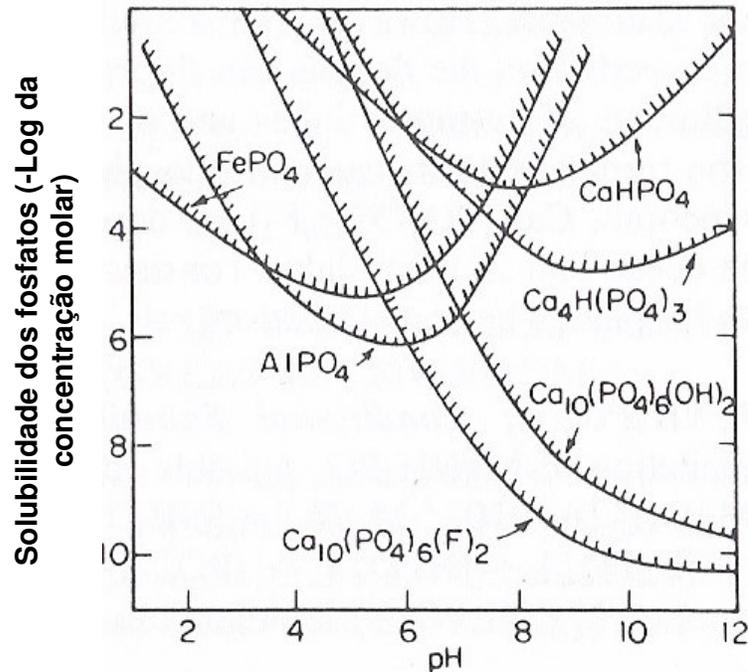


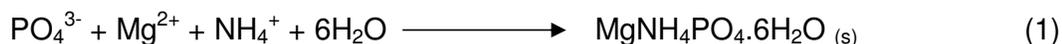
Figura 4. Diagrama de solubilidade dos fosfatos de Ca, Fe e Al em função do pH da solução.⁵⁴

3.3.3.1. Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Mg

Os compostos contendo o Mg são utilizados, principalmente, para a formação intencional da $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, que remove NH_4^+ e PO_4^{3-} e que será discutida posteriormente. Entretanto, já foi reportado o uso de $Mg(OH)_2$ puro ou misturado com $Ca(OH)_2$ em tratamento de efluentes urbanos, pelos autores Dubose⁵⁵ e Idelovitch⁵⁶ que verificaram, além da remoção de fósforo, remoção de sólidos suspensos e carbono orgânico total com elevada eficiência.

A maior parte dos estudos feitos para a remoção de fósforo encontrados na literatura, estão relacionados à remoção de fósforo na forma de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (Equação 1).⁵⁷ Além da remoção de fósforo, a formação de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ promove também a remoção de nitrogênio do efluente. Entretanto, para formação deste mineral são necessárias condições especiais tais como elevadas concentrações de P_{sol} e do NH_4^+ , baixas concentrações de sólidos suspensos e pH superior a 7,5. Além disso, a razão molar $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ deve ser em torno de 1:1:1 sendo, muitas vezes, necessário fazer a adição de Mg pois este, geralmente, está em menor concentração no efluente. Cabe ressaltar que, a formação de

MgNH₄PO₄.6H₂O pode levar de horas a dias dependendo destas condições. Além do mais, estudos também estão sendo feitos para a aplicação deste mineral como fertilizante.^{58,59}



Suzuki e colaboradores⁶⁰ fizeram um estudo de remoção de fósforo na forma de MgNH₄PO₄.6H₂O em efluente da suinocultura. O processo foi feito em um reator de cristalização para a remoção de fósforo com a adição de solução de MgCl₂ a 30% (m/v). Nas melhores condições (pH 8,0), conseguiram uma redução de 79% do P_{tot} e 73% do P_{sol}. Nelson e colaboradores⁶¹ removeram fósforo de efluente suíno de lagoa anaeróbica, após a adição de MgCl₂. Obtiveram a melhor formação de MgNH₄PO₄.6H₂O entre o pH 8,90 e 9,25, com uma eficiência de remoção de fósforo entre 91 e 96%.

3.3.3.2. Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Fe e Al

Os compostos mais utilizados de Fe e Al para tratamentos de água e efluentes são FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄ e Al₂(SO₄)₃. Os íons de Fe e Al, são utilizados principalmente como coagulantes, isto é, por serem positivamente carregados formam ligações com os átomos de oxigênio, podendo coordenar até seis moléculas de água, liberando os átomos de hidrogênio e reduzindo o pH da solução, processo conhecido como hidrólise.⁵² Devido a este processo, estes compostos são na maioria das vezes aplicados para a remoção de material particulado, onde ocorre a coagulação/floculação. Porém, também pode ocorrer a remoção de fósforo na forma de FePO₄ ou AlPO₄ insolúvel. Na equação 2 pode ser observada a reação de formação do FePO₄ e do AlPO₄.^{32,62}



Teoricamente, a mínima solubilidade do AlPO₄ ocorre em pH 6,3 e do FePO₄ ocorre em 5,3, entretanto, testes práticos já demonstraram boas eficiências de

remoção de fósforo em valores de pH diferentes (4,5; 7,5; entre outros) para estes reagentes.³²

Neste sentido, Fytianos e colaboradores⁶³ estudaram a remoção de PO_4^{3-} em águas e efluentes urbanos utilizando FeCl_3 . Com este processo obtiveram 63% de remoção de PO_4^{3-} para a razão molar entre Fe e fósforo de 1:1 em pH 4,5, usando excesso de FeCl_3 para que a remoção de fósforo atingisse 100%.

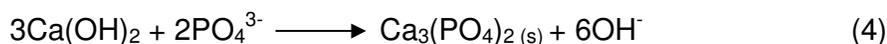
Özacar e colaboradores⁶⁴ compararam a eficiência da remoção de PO_4^{3-} com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e mistura de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com tanino, polímeros sintéticos e argila em um efluente sintético. Observaram que para uma remoção aceitável de PO_4^{3-} com o uso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, um excesso de Al era necessário ser adicionado no efluente sintético, principalmente quando o PO_4^{3-} está presente em concentrações na ordem de 1 mg L^{-1} . Além disso, concluíram que quando o PO_4^{3-} está em baixa concentração (em torno de 1 mg L^{-1}), este era removido por adsorção em partículas coloidais de $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado no processo de coagulação. Porém, quando o PO_4^{3-} está presente em concentrações da ordem de 20 mg L^{-1} , o processo de remoção envolveria a precipitação na forma de AlPO_4 . A remoção de PO_4^{3-} foi da ordem de 95% apenas com o uso do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH 7,5, porém, com a adição dos outros coagulantes, a remoção de PO_4^{3-} ocorre na presença de menores concentrações de Al.

A baixa remoção de fósforo com os compostos de Fe e Al em baixos valores de pH pode ser explicada através da formação de várias espécies químicas em solução com estes íons. Takács e colaboradores,⁵³ descreveram um modelo para precipitação de PO_4^{3-} utilizando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Neste modelo foi proposto que há a formação do íon Fe (III) (solúvel), de um complexo de solúvel ($\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$), de um complexo sólido ($\text{Fe}_{1,6}\text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3,8}$) e de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (sólido), os quais são dependentes do pH para se formarem.

3.3.3.3. Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Ca

A precipitação de fósforo com compostos de Ca vem sendo utilizada devido ao baixo custo do processo, uma vez que a cal hidratada pode ser utilizada, sendo neste caso um processo viável para o tratamento de efluentes. Além da remoção de fósforo, o uso da cal hidratada atua na clarificação do efluente, se este possuir material particulado passível de coagulação/floculação, bem como condições de pH

e alcalinidade adequadas. Devido ao fato de existir uma alcalinidade, geralmente com concentração superior a 100 mg L^{-1} (CaCO_3) no efluente, quando Ca(OH)_2 é adicionado, forma primeiramente o CaCO_3 , sendo necessário neste caso, de uma quantidade maior de reagente para remover o fósforo (Equações 3 e 4).³²



A precipitação de minerais de Ca e de PO_4^{3-} de soluções aquosas tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, devido à importância destes compostos em diferentes campos tais como geoquímica, mineralogia de sedimentação, fertilizantes, indústria alimentícia e saúde. A reação do Ca com o PO_4^{3-} pode levar a formação de diversos compostos, entre os quais se pode citar 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 destes compostos com estrutura cristalina, um composto amorfo pode ser formado que é conhecido como fosfato de cálcio amorfo (de fórmula aproximada $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, similar ao fosfato tricálcico).⁶⁵

A $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é o mineral mais estável, porém, tem sido estabelecido que um certo número de espécies atuam como precursores da precipitação da $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e, entre elas, o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, o $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sendo significativamente afetados pelo pH, pela concentração de Ca e Mg, bem como pela concentração de CO_3^{2-} e matéria orgânica presente, com o tempo, estas espécies vão se convertendo em $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Entretanto, considerando a formação dos compostos $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que é relativamente rápida, o crescimento da $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ será muito lenta até se converter em um mineral, podendo demorar de meses a anos.⁶⁶⁻⁶⁸

O Mg, no entanto, é a impureza principal que afeta a formação de minerais de Ca e PO_4^{3-} , retardando o crescimento destes minerais provavelmente pela adsorção em sítios ativos de crescimento do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Resultados de experimentos com precipitação deste composto, têm sugerido que os íons de Mg inibem cineticamente

a nucleação e o subsequente crescimento da $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, competindo pela malha de sítios com os íons de Ca.^{69,70}

A partir de investigações desse processo, pode-se concluir que em soluções supersaturadas contendo Ca, Mg e fósforo, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são compostos que precipitam primeiramente, com $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitando em pH abaixo de 7,0 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precipitando em pH mais elevado. Fatores como o elevado pH, alta força iônica, alta razão molar $\text{HCO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$, certas proteínas e a falta de elementos para a formação de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ também estabilizam o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Devido a estes fatores, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pode ser esperado precipitar em efluentes que contenham estas características.⁷¹

Neste sentido, Vanotti e colaboradores⁷² utilizaram cal hidratada para precipitar $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em um efluente de suínos, após este passar por um tratamento de desnitrificação biológica, onde o NH_4^+ e o CO_3^{2-} foram reduzidos em aproximadamente 96% e 69%, respectivamente. Com isso, o consumo de reagente foi reduzido com uma remoção de P_{sol} de 68, 88, 95 e 97% nos valores de pH 9,0; 9,5; 10,0 e 10,5, respectivamente. Weaver e Ritchie⁷³ também utilizaram cal hidratada para a remoção de P_{tot} e P_{sol} de efluente da suinocultura. Neste trabalho, fizeram uma comparação entre dois tipos de cal, a hidratada e a cal de forno (misturada com outras substâncias). Foi removido mais de 95% de P_{tot} e a cal hidratada foi mais eficiente, porém a cal de forno tem um custo menor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras

4.1.1. ETDS e coleta do efluente

O efluente estudado é proveniente da ETDS, localizada no Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves da Embrapa em Concórdia, Santa Catarina. O afluente que é recebido na ETDS é oriundo de duas granjas de criação de suínos, sendo este proveniente de todas as fases da cadeia produtiva (gestação, maternidade, creche, crescimento e terminação), que tem capacidade de produção conjunta de 3800 animais e geração diária de 36 m³ de dejetos.

Os dejetos provenientes das instalações de criação de suínos são coletados em sistemas de calhas e, posteriormente, enviados por gravidade ao sistema de tratamento. Na ETDS o afluente passa por uma peneira rotatória para a separação de sólidos grosseiros e, após, o efluente é enviado para um homogeneizador e então para o flotodencantador (onde é tratado com agentes coagulantes e floculantes biodegradáveis). Posteriormente, o efluente é enviado às unidades de tratamento anaeróbio (tipo UASB) e aeróbio (RBA) passando, por fim, a um decantador secundário (saída da ETDS). Neste ponto foram feitas as coletas do efluente usado neste trabalho. O dejetos sólido separado na peneira rotatória é encaminhado para um biodigestor e posteriormente para um sistema de lagoas. A Figura 5 mostra esquematicamente a ETDS.

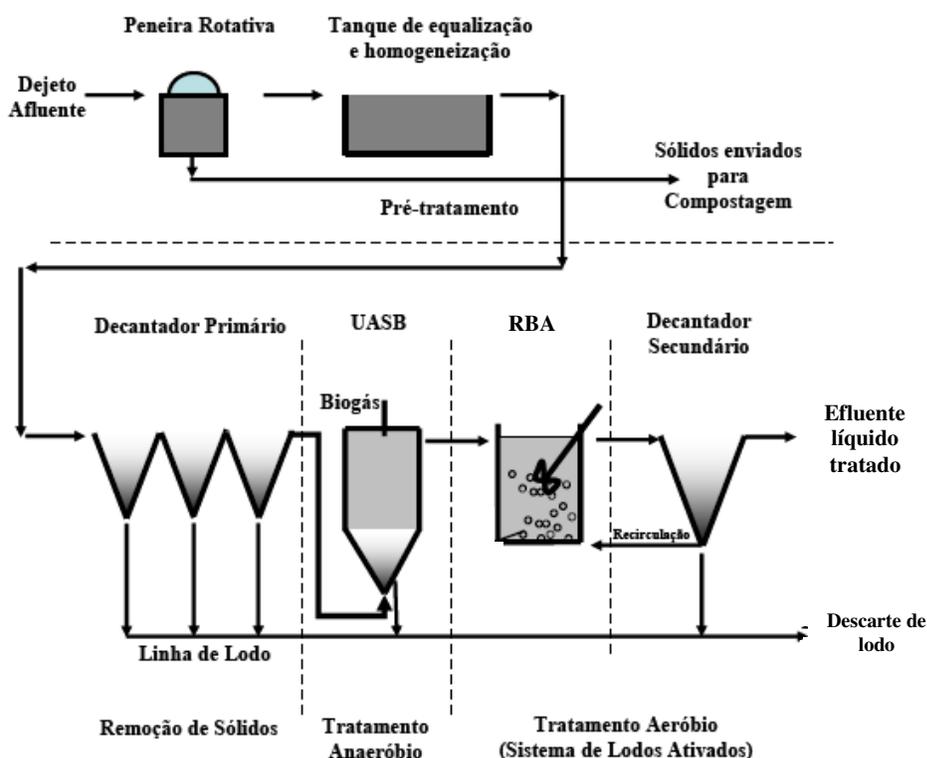


Figura 5. Representação da ETDS da Embrapa Suínos e Aves.⁷⁴

As coletas do efluente usado para posterior tratamento para remoção química de fósforo, foram feitas entre abril de 2006 e outubro de 2007, com intervalos de tempo aleatórios. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas refrigeradas a 4°C por um período máximo de uma semana. Período no qual eram feitos os ensaios para remoção química de fósforo.

4.1.2. Efluente sintético

Devido ao fato da amostra investigada ser bastante complexa quanto à composição química, o que dificulta a avaliação das variáveis que influenciam na remoção química de fósforo, efluente sintético simulando o efluente de suínos foi preparado, conforme descrito por Song e colaboradores.⁷⁵ Assim, a composição do efluente sintético contém os componentes majoritários da amostra usada neste trabalho, tais como: NH_4^+ , CO_3^{2-} , Ca, Mg e fósforo, permitindo, desta forma, a comparação entre os resultados obtidos. Para estes ensaios, as concentrações de

fósforo, Ca e Mg foram mantidas constantes a 130, 100 e 60 mg L⁻¹, respectivamente. As concentrações de NH₄⁺ e CO₃²⁻ foram variadas entre 50 e 500 mg L⁻¹ e entre 50 e 750 mg L⁻¹, respectivamente. As concentrações destes componentes foram variadas de maneira a verificar a correlação entre as concentrações destas espécies químicas com o consumo de reagente para a remoção química de fósforo, bem como com a própria eficiência da remoção de fósforo.

4.2. Instrumentação

Para a medição do pH das amostras antes e após o tratamento para remoção química de fósforo, foi utilizado um potenciômetro digital modelo 640 pH-Meter (*Knick*, Alemanha, www.knick.de), equipado com eletrodo de vidro combinado. As amostras, os reagentes e as soluções tampão de calibração do potenciômetro foram homogeneizados com um agitador-aquecedor magnético modelo ARED (*Velp Scientifica*[®], Itália, www.velp.com).

A amostra foi filtrada a vácuo antes e após o tratamento, através de filtros de nitrato de celulose (*Sartorius*, Alemanha, www.sartorius.com) com diâmetro médio de poro de 0,45 µm usando um sistema de filtração tipo Sterifil[®] Aseptic System (*Millipore*, Estados Unidos da América, www.millipore.com).

A determinação da concentração de PO₄³⁻ na amostra filtrada foi feita por cromatografia de íons. Para esta determinação, foi utilizado um sistema cromatográfico da Metrohm (*Modular IC Systems, Metrohm Ion Analysis*, Suíça, www.metrohm.com), composto por um amostrador automático, um detector de condutividade, um módulo de supressão química, uma bomba de alta pressão, uma coluna de troca aniônica (Metrosep A Supp 5, 150 x 4 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula, *Metrohm*) e uma coluna guarda (Metrosep A Supp 4/5 Guard, 5 x 4 mm d.i., 4,5 µm de diâmetro de partícula, *Metrohm*).

Para a decomposição da amostra de efluente *in natura* e tratada e do lodo gerado após tratamento para remoção de fósforo, foi utilizado um sistema com frasco aberto, com refluxo em bloco de aquecimento modelo Dk 42 (*Digesters Dk, Velp Scientifica*[®]) com capacidade para 42 tubos de vidro (26 x 300 mm d.i.).

A determinação do fósforo foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES modelo Spectro Ciros CCD, *Spectro Analytical Instruments*, Alemanha, www.spectro.com), equipado com nebulizador pneumático do tipo “cross-flow” (*Spectro Analytical Instruments*), câmara de nebulização de duplo passo tipo *Scott* (*Spectro Analytical Instruments*) e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (*Glass Expansion*, Austrália, www.geicp.com). O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, *White Martins*, Brasil, www.whitemartins.com.br). As linhas de emissão selecionadas para a determinação do fósforo, foram 177,495 e 178,287 nm, as quais correspondem às linhas mais intensas para a medição desse elemento. Ambos os comprimentos de onda foram simultaneamente monitorados para a verificação de possíveis interferências espectrais durante a quantificação do analito.

Para as determinações das concentrações de Ca e Mg, empregou-se um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES modelo Optima 4300 da *PerkinElmer*, Estados Unidos da América, www.perkinelmer.com). Foram utilizados nebulizador modelo GemCone[®] e câmara de nebulização ciclônica de vidro (*PerkinElmer*). As leituras foram feitas no modo de visualização axial do plasma, nos comprimentos de onda 315,887 e 285,213 nm para Ca e Mg, respectivamente. O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, *White Martins*). Na Tabela 3, são mostradas as condições operacionais do instrumento de ICP OES para a determinação do fósforo, Ca e Mg na amostra.

Tabela 3. Condições operacionais para a determinação de fósforo, Ca e Mg por ICP OES, na amostra (177,495 e 178,287; 315,887 e 285,213 nm, respectivamente).

Parâmetro	Condição para determinação de fósforo	Condição para determinação de Ca e Mg
Potência do gerador de radiofrequência, W	1550	1300
Vazão de argônio principal, L min ⁻¹	12,5	16,0
Vazão de argônio auxiliar, L min ⁻¹	1,0	0,2
Vazão de argônio do nebulizador, L min ⁻¹	0,90	0,60

As condições operacionais mencionadas acima, para a determinação de fósforo, Ca e Mg, foram adotadas conforme as especificações sugeridas pelos fabricantes dos instrumentos.

O lodo gerado após tratamento para remoção química de fósforo foi centrifugado em centrífuga de bancada modelo NT 810 (*Nova Técnica*, Brasil, www.novatecnica.com.br). A secagem do lodo foi feita em uma estufa convencional Orion[®] modelo 515/4-C (*Fanem*, Brasil, www.fanem.com.br) e a calcinação do lodo seco foi feita em uma mufla do tipo MR 170E (*Heraeus*, Alemanha, www.heraeus.de). Para o procedimento de pesagem, antes e após secagem do lodo, foi utilizada uma balança analítica modelo AY220 (*Shimadzu*, Brasil, www.shimadzu.com.br), com resolução de 0,001 g e carga máxima de 220 g. A fim de observar alguma possível formação mineral no lodo, foram feitos espectros de difração de raios-X, no lodo seco a 105 °C e calcinado a 550 °C, num difratômetro XD-7A (*Shimadzu*).

Para a remoção de água do lodo foi utilizada uma centrífuga de bancada modelo NT 810 (*Nova Técnica*), uma estufa convencional Orion[®] modelo 515/4-C (*Fanem*) e uma bolsa de deságüe e retenção de lodo (*AmbientalBag*[®]) fabricada com geotecido (uma forma têxtil polimérica flexível) que possui trama especial, de permeabilidade ou percolação direcionada e classificatória para sólidos. Este procedimento visa o desaguamento máximo no menor tempo, no limite de retenção de partículas sólidas que permanecem no interior da bolsa. Foram utilizadas duas bolsas com permeabilidades diferentes. A bolsa (1) com permeabilidade de $4,67 \text{ L s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e a bolsa (2) com permeabilidade de $5,81 \text{ L s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Para a caracterização da amostra, também foram feitas análises complementares, entre elas a DQO, alcalinidade (quanto a CaCO_3), nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), N-NO_2^- e N-NO_3^- . As decomposições para determinação de DQO foram realizadas em sistema fechado, sob refluxo, com aquecimento em bloco modelo Dry Block MA 4005 (*Marconi*, Brasil, www.marconi.com.br), sendo que a determinação da DQO foi feita por colorimetria utilizando um colorímetro modelo DR/2000 (*HACH*, Estados Unidos da América, www.hach.com). A determinação da alcalinidade foi feita por titulação potenciométrica, utilizando potenciômetro digital modelo 640 pH-Meter (*Knick*), equipado com eletrodo de vidro combinado.

Para determinar a concentração de nitrogênio amoniacal foi utilizado um conjunto para destilação modelo TE-036/1 (*Tecnal*, Brasil, www.tecnallab.com.br),

um potenciômetro modelo B474 (*Micronal*, Brasil, www.micronal.com.br) e um titulador digital modelo Titronic T-200 (*Schott*, Alemanha, www.schott.com).

Para a determinação de N-NO_3^- e N-NO_2^- foi utilizado um sistema de análise por injeção em fluxo modelo Multicanal FIALab[®]-2500 (*FIALab*, Estados Unidos da América, www.flowinjection.com), com cabos de fibra ótica tipo SMA 200 mm que fazem a interface entre a célula de reação e o espectrofotômetro modelo S2000 (*Ocean-Optics*, Estados Unidos da América, www.oceanoptics.com).

4.3. Reagentes

A água utilizada nos procedimentos do presente trabalho foi previamente destilada e deionizada em coluna de troca iônica (condutividade máxima de $0,6 \mu\text{S cm}^{-1}$) e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q[®] modelo *Gradient System* (*Ultrapure Water Purification Systems*, *Millipore*) obteve-se assim água com resistividade final de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. O ácido nítrico concentrado p.a. (65%, $1,4 \text{ kg L}^{-1}$, *Merck*, Alemanha, www.merck.de) utilizado para a decomposição das amostras em sistema aberto e o ácido clorídrico p.a. (37%, $1,186 \text{ kg L}^{-1}$, *Carlo Erba*, Itália, www.carloerbareagenti.com) utilizado como solução a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para a extração de fósforo, Ca e Mg do lodo seco, foram bidestilados abaixo de seu ponto de ebulição, em destilador de quartzo modelo *duoPUR* (*Subboiling Distillation System*, *Milestone*, Itália, www.milestonesci.com).

Para a preparação das soluções de calibração para a determinação de PO_4^{3-} por cromatografia de íons, foi utilizado KH_2PO_4 (*Merck*, 1000 mg L^{-1} de PO_4^{3-} em água). Na_2CO_3 p.a. (*Merck*) e NaHCO_3 p.a. (*Merck*) foram utilizados para a preparação da fase móvel. Ácido sulfúrico p.a. (*Synth*, $1,84 \text{ kg L}^{-1}$, Brasil, www.synth.com.br) foi utilizado na regeneração da coluna supressora (solução a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$).

As soluções de referência para a determinação do fósforo por ICP OES, foram feitas através da diluição de uma solução estoque (*Spex CertiPrep*[®], 1000 mg L^{-1} de fósforo em água, Estados Unidos da América, www.spexcsp.com) em HNO_3 5% (v/v).

Para a determinação de Ca e Mg por ICP OES, foi empregada solução de referência multielementar *Merck IV* (*Merck Certipur*[®], 1000 mg L^{-1} de Ca e Mg em HNO_3). As soluções foram preparadas em HNO_3 5% (v/v).

Para os ensaios de remoção química de fósforo da amostra, foi preparada suspensão a 2% (m/v) de Ca(OH)_2 p.a. (*Riedel-de Haën*, Alemanha, www.riedeldehaen.de). Soluções a 2% (m/v) de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ p.a. (*Merck*) e de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ p.a. (*Allied Chemical*, Estados Unidos da América, www.alliedchemical.com) também foram preparadas e utilizadas para a remoção química de fósforo. O efluente sintético foi preparado a partir de NH_4Cl p.a. (*Merck*), KH_2PO_4 p.a. (*Reagen*, Brasil, www.quimibras.com.br), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. (*Merck*), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. (*Riedel-de Haën*) e NaHCO_3 p.a. (*Vetec*, Brasil, www.vetecquimica.com.br). Para a comparação quanto ao consumo de reagente Ca(OH)_2 a 2% (m/v) para a remoção de fósforo, utilizou-se o Ca(OH)_2 de grau analítico, o Ca(OH)_2 e o CaO de pureza inferior ao p.a. (produto “comercial”, cal hidratada e cal virgem, respectivamente).

Para as determinações da DQO foram empregadas soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a. e de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a., previamente padronizadas. Ambos reagentes foram da *Merck*.

Para a determinação da alcalinidade foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (*Carlo Erba*), também previamente padronizada.

Os reagentes necessários para a determinação de nitrogênio amoniacal foram: H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ (*Vetec*), solução mista de HBO_3 -indicador vermelho de metila (*Nuclear*, Brasil), verde de bromocresol (*Merck*), HBO_3 (*Vetec*) e NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (*Vetec*), todos devidamente misturados e homogeneizados.

A determinação de N-NO_3^- foi feita por espectrofotometria utilizando-se uma coluna recheada com 5 g de Cd 40-60 mesh (*Alfa Aesar*, Estados Unidos da América, www.alfa.com), solução tampão de NH_4Cl (*Proquimios*, Brasil, www.proquimios.com.br), EDTA (Ácido etilenodiaminotetracético) sal dissódico (*Nuclear*) e solução preparada com sulfanilamida (*Vetec*), H_3PO_4 (*Vetec*) e N-1-naftiletilenodiamina dihidracloreto (*Sigma-Aldrich*, Estados Unidos da América, www.sigmaaldrich.com). As soluções de referência para a determinação de N-NO_3^- foram preparadas através da diluição de uma solução estoque (*Merck*, 1002 mg L^{-1} de N em água [$225,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$]) em água.

A determinação de N-NO_2^- foi feita utilizando-se uma solução preparada com sulfanilamida (*Vetec*), H_3PO_4 (*Vetec*) e N-1-naftiletilenodiamina dihidracloreto (*Sigma-Aldrich*). As soluções de referência para a determinação de N-NO_2^- foram preparadas através da diluição de uma solução estoque a 1000 mg L^{-1} de N-NO_2^- em

água (*Ricca Chemical Company*, Estados Unidos da América, www.riccachemical.com).

4.4. Materiais diversos

Vidraria e os demais materiais de uso comum em laboratório também foram utilizados no trabalho, os quais foram lavados com água deionizada e descontaminados por imersão em HNO_3 10% (v/v) (exceto para aqueles materiais utilizados para a determinação de NO_3^- , que foram descontaminados por imersão em HCl 10% (v/v)) durante 24 horas e, posteriormente, enxaguados com água deionizada.

4.5. Metodologias utilizadas

Para a determinação da alcalinidade foi utilizado o método 2320B, segundo APHA (*American Public Health Association*) 1995. O método 4500-NH₃ B, segundo a APHA 1995, foi utilizado para a determinação de nitrogênio amoniacal. Para a determinação de N- NO_3^- e N- NO_2^- foi utilizado o método colorimétrico 4500- NO_3^- F e 4500- NO_2^- B, respectivamente, segundo APHA 1995. Foi utilizado um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA - *Flow Injection Analysis*) seguindo as especificações do fabricante. A determinação da DQO foi feita conforme o método 5220D da APHA 1995.⁷⁶

4.5.1. Tratamento químico para remoção de fósforo da amostra

Os ensaios para a remoção química de fósforo foram feitos empregando-se volumes variados (100, 200 e 500 mL) de amostra *in natura*. Alíquotas entre 0,5 e 5 mL de suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 2% (m/v) foram adicionadas separadamente à amostra *in natura* em intervalos de 1 min, sob agitação constante de aproximadamente 300 rpm (tanto para a amostra como para o reagente químico). A influência do pH na remoção do fósforo foi avaliada na faixa de 8,5 a 10,5.

Após atingir o pH desejado, a amostra tratada foi deixada em repouso por 30 min, tempo necessário para promover a coagulação, floculação, precipitação e, conseqüentemente, a obtenção de uma eficiente separação entre líquido e sólido.

A amostra *in natura* e o sobrenadante da amostra tratada foram filtrados a vácuo através de filtro de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 μm , segundo o método 4500-P (APHA, 1995).⁷⁶ Esta filtração foi feita para a separação entre o P_{tot} e o P_{sol} . A fração líquida que passa através do filtro é considerada a fração que possui P_{sol} . As concentrações do P_{tot} e P_{sol} foram determinadas para a avaliação da eficiência dos tratamentos investigados.

O efluente sintético (100 mL) foi submetido ao mesmo tratamento da amostra *in natura*. Para a determinação de fósforo o efluente sintético foi somente diluído em HNO_3 5%. A composição química exata da fração sólida não foi investigada.

Para efeitos comparativos de custo, também foram testadas suspensões a 2% m/v de Ca(OH)_2 e CaO preparadas a partir de um produto de pureza inferior ao p.a. (produto “comercial”), para a remoção química de fósforo com eficiência acima de 96%.

Os ensaios de remoção química com o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foram feitos da mesma forma que os procedimentos citados acima e a eficiência de remoção de fósforo foi avaliada na faixa de pH de 4,0 a 6,0. No entanto, não foi feita nenhuma análise química da fração sólida resultante do tratamento. Estes ensaios foram feitos para efeitos de comparação entre a eficiência de cada reagente [Ca(OH)_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] na remoção química de fósforo.

4.5.2. Decomposição da amostra *in natura*, do sobrenadante da amostra tratada e do lodo gerado após tratamento para remoção química de fósforo

Procederam-se os ensaios de decomposição da amostra *in natura* e do sobrenadante da amostra tratada (com e sem filtração), em sistema aberto, sob refluxo, com aquecimento em bloco utilizando tubos de vidro. Para os tubos foram transferidos 5,0 mL de amostra *in natura* (antes e após filtração) oriunda do decantador secundário da ETDS (demonstrado na Figura 5 do item 4.1.1) e do sobrenadante da amostra tratada (antes e após filtração) e adicionados 2,5 mL de HNO_3 concentrado. O sistema foi aquecido a 140°C por 2 h. Em seguida a solução foi transferida quantitativamente para frasco de polipropileno de 50 mL de capacidade e diluídas até 15 mL com água deionizada. Para avaliação dos procedimentos utilizados para a determinação de fósforo foram feitos testes de recuperação do analito, onde foi adicionada uma concentração conhecida de fósforo

(60 mg L⁻¹) ao efluente antes de ser decomposto, de forma a obter uma concentração final na solução a ser analisada de aproximadamente 120 mg L⁻¹ de fósforo (neste caso, o efluente *in natura* continha cerca de 60 mg L⁻¹ de P_{tot}). Como branco analítico foram usados 5 mL de água deionizada e 2,5 mL de HNO₃ concentrado. Para o lodo gerado, o procedimento de decomposição foi o mesmo, sendo utilizados cerca de 100 mg de amostra, previamente seca a 105 °C e cominuída.

4.5.3. Tratamento do lodo

O lodo, obtido após tratamento para remoção química de fósforo, foi centrifugado e seco a 105 °C para a determinação de sólidos totais, segundo procedimento descrito no método 2540B (APHA 1995)⁷⁶, e para fazer o balanço de massa para o fósforo (determinação dos constituintes, descrita no item 4.2 e decomposição, descrita no item 4.5.2).

Para a determinação de fósforo, Ca e Mg o material sólido proveniente do processo de centrifugação e secagem em estufa a 105 °C foi tratado com HCl 1,0 mol L⁻¹ a frio, e deixado em repouso durante um dia. Este material sólido também foi seco a 105 °C e calcinado a 550 °C (segundo o procedimento descrito no método 2540E APHA, 1995)⁷⁶ e analisado por difração de raios-X para identificação de possíveis estruturas minerais.

4.5.3.1. Remoção de água do lodo

Também foi feito um estudo de perda de água do lodo em função do tempo, para observar a viabilidade da secagem a temperatura ambiente, visando a aplicação na ETDS. Para isso, foram feitos três ensaios. No primeiro ensaio, após decantação e separação da fração líquida, o lodo foi secado e pesado. No segundo ensaio, o lodo decantado foi separado do sobrenadante, filtrado (filtro *Selecta, Carl Schleicher & Schüll*, Nr. 589³, Alemanha), secado e pesado. No terceiro procedimento, o lodo decantado foi separado do sobrenadante, centrifugado e posto para secar. Em todos os ensaios, o lodo foi colocado sob um vidro de relógio para secagem à temperatura ambiente. O material foi pesado diariamente, até peso

constante. Posteriormente o material seco à temperatura ambiente foi secado em estufa a 105 °C até peso constante.

Para o processo utilizando as bolsas de deságüe de lodo, a amostra foi tratada para a remoção de fósforo utilizando Ca(OH)_2 2% (m/v) comercial (não de grau analítico) em um recipiente de 10 L até atingir pH 9,0. Após 30 min, a fração líquida foi separada e o lodo foi despejado nas bolsas para avaliação da retenção do lodo.

Na Figura 6 está mostrado um fluxograma geral dos procedimentos empregados para a remoção e determinação do fósforo na amostra utilizada neste trabalho.

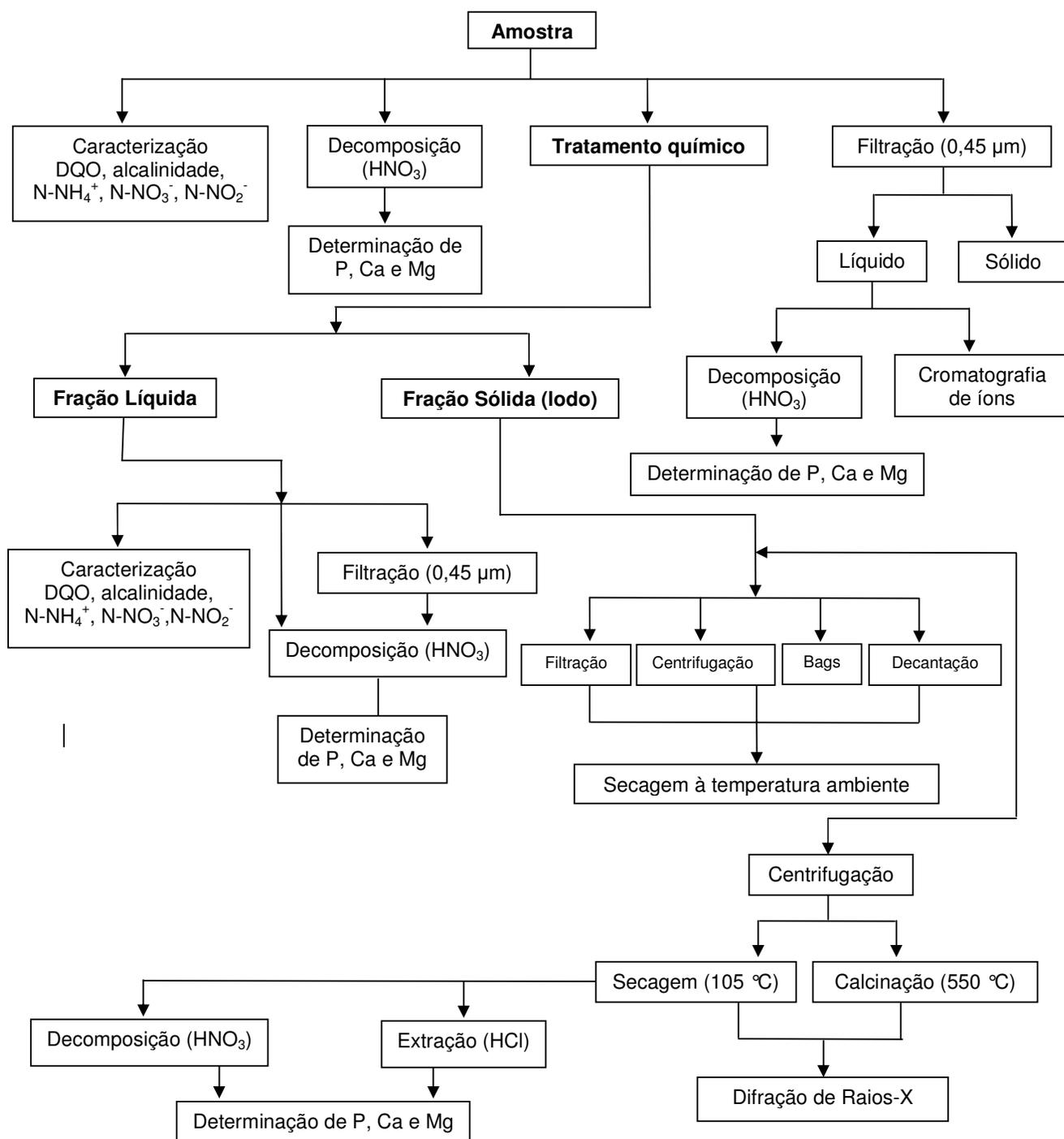


Figura 6. Fluxograma mostrando os procedimentos empregados neste trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da amostra *in natura*

Inicialmente, o efluente da saída do decantador secundário da ETDS foi caracterizado em função da DQO, alcalinidade, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, P_{tot} e P_{sol} e pH. Essa caracterização foi feita no sentido de se verificar alguma possível alteração destes componentes após o tratamento de remoção química de fósforo utilizando Ca(OH)₂. Na Tabela 4 podem ser observados os valores obtidos.

Tabela 4: Características físico-químicas do efluente na saída do decantador secundário (n = 5).

Parâmetro	Valor determinado
pH	6,70 ± 0,01
DQO (mg L ⁻¹)	389 ± 12
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	569 ± 6
P _{tot} (mg L ⁻¹)	129 ± 2
P _{sol} (mg L ⁻¹)	119 ± 1
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	133 ± 3
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	7,4 ± 0,2
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	259 ± 6

Essa caracterização também se torna importante, pois a presença em elevadas concentrações, tanto do NH₄⁺ quanto da alcalinidade devido a CO₃²⁻, são potenciais interferentes no tratamento para remoção química de fósforo com Ca(OH)₂ em pH alcalino.

Sabe-se que o efluente proveniente da suinocultura é uma mistura muito complexa, contendo grande quantidade de urina e fezes. Segundo Sommer e Husted⁷⁷ mais de 55% do nitrogênio do efluente é excretado na urina, e cerca de

70% ou mais de nitrogênio é proveniente da uréia, que é hidrolizada pela enzima urease, resultando em NH_4^+ e CO_3^{2-} , como descrito na equação 5.



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, dificultando a elevação do pH e, conseqüentemente, a remoção de fósforo.

Quando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é adicionado ao efluente, três reações principais podem ocorrer. Uma delas é a formação de CaCO_3 , como se pode observar na equação 6.⁷⁸



De acordo com os constituintes do efluente a ser tratado, relacionados na Tabela 4, é de se esperar que haverá um consumo considerável de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a neutralização do HCO_3^- e formação de CaCO_3 insolúvel, conforme equação 6. 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 7. Ou seja, na faixa de pH próximo de 7,0 (pH da amostra) há a predominância do HCO_3^- ($\text{pK}_{a1} = 6,4/\text{pK}_{a2} = 10,3$).⁷⁹

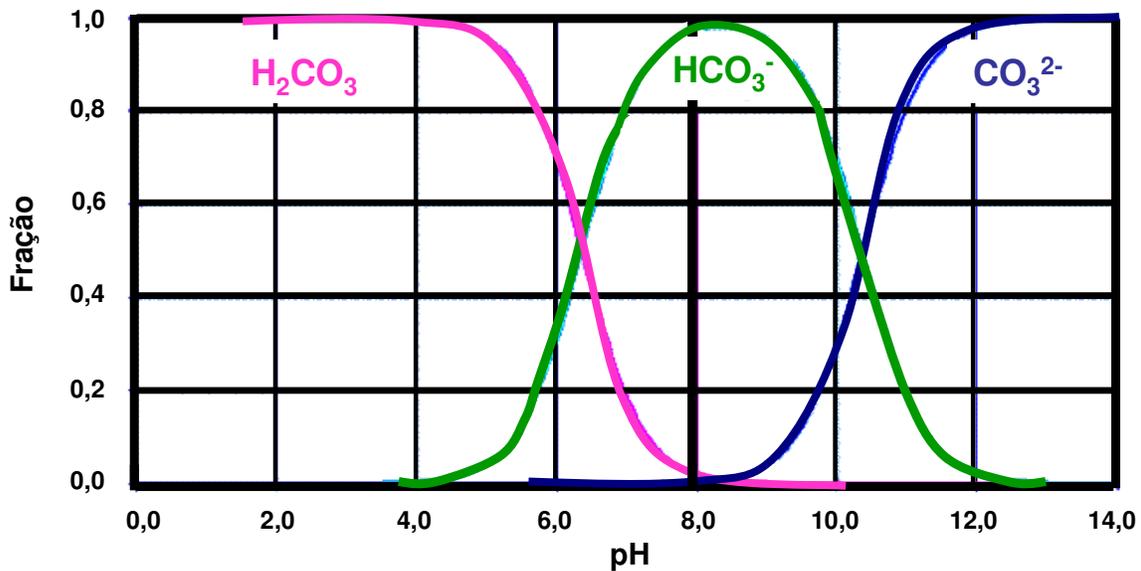


Figura 7. Curvas de distribuição do ácido carbônico em função do pH.⁸⁰

Conforme relatado anteriormente, a presença do NH_4^+ , consome o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, neutralizando os íons hidroxilas, como mostrado na equação 7.



Novamente, devido ao pH da amostra e a presença de considerável concentração de NH_4^+ , é de se esperar um consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralizar esta espécie e formar NH_3 . A distribuição destas espécies ($\text{pK}_a = 9,25$) pode ser visualizada na Figura 8 e a reação mostrada na equação 7.

Assim sendo, devido as características químicas da amostra *in natura* (pH 6,7 e concentração de HCO_3^- e NH_4^+), é de se esperar que haverá um consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ maior do que o esperado para a remoção de fósforo devido a neutralização e reação de formação de CaCO_3 e de NH_3 .

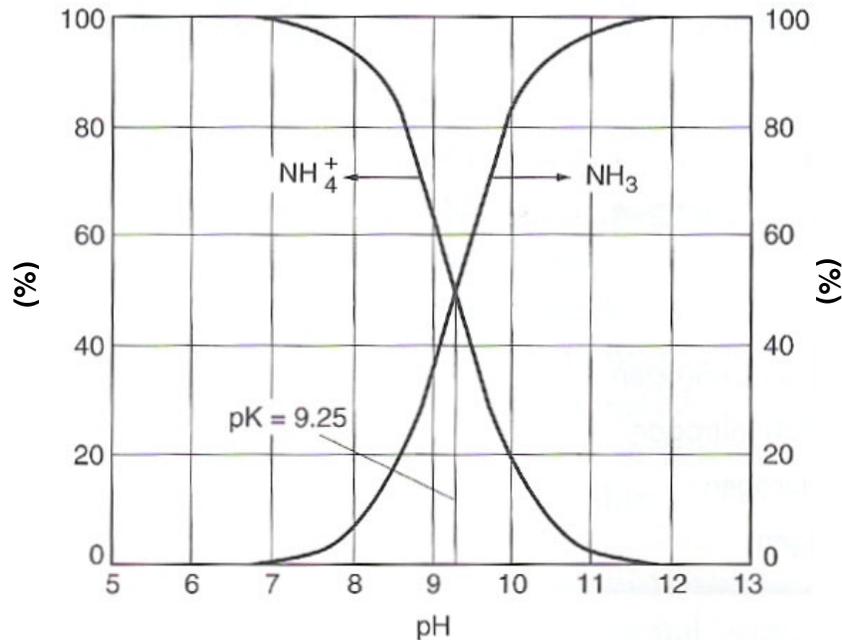
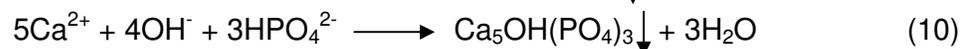


Figura 8. Curvas de distribuição do NH_4^+ e NH_3 em função do pH.⁸¹

Desta forma, durante todos os experimentos feitos neste trabalho, foram determinadas a concentração de N-NH_4^+ e CO_3^{2-} da amostra para uma posterior comparação com o efluente sintético (Item 5.5.3.), de maneira a avaliar o consumo do reagente utilizado para a remoção química de fósforo.

Por fim, os íons Ca^{2+} reagem com os íons PO_4^{3-} formando, dependendo da composição do meio e do pH, diferentes compostos de Ca e PO_4^{3-} , conforme as reações demonstradas pelas equações 8, 9 e 10.^{32,82} Estas reações constituem o principal fundamento da remoção química de fósforo.



Teoricamente, após o efluente passar por um tratamento microbiológico, onde 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-} .

Portanto, para verificar a presença de espécies solúveis de fósforo no efluente foi feita uma análise cromatográfica. De acordo com a Figura 9, somente a espécie PO_4^{3-} pode ser identificada, cuja concentração fica em torno de 75% da concentração total de P_{sol} (Tabela 4).

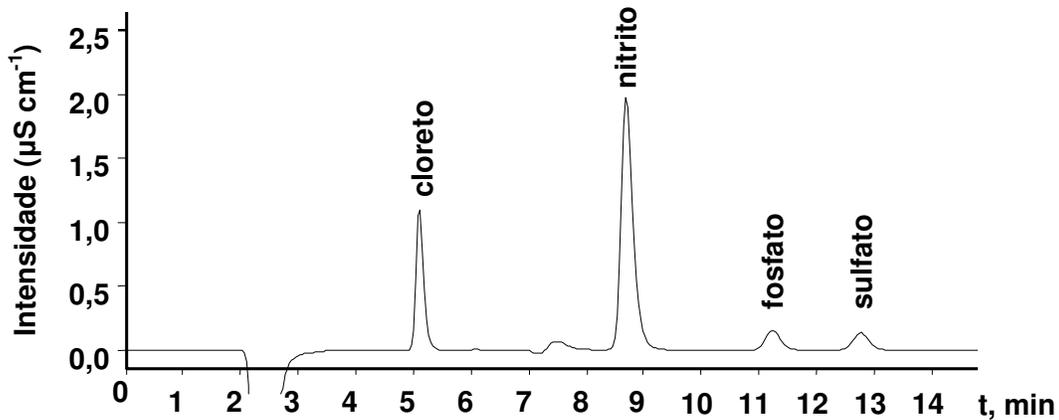


Figura 9. Cromatograma da amostra *in natura* após filtração em filtro com 0,45 µm de diâmetro de poro.

Desta forma, pode-se considerar que a maior parte do fósforo removido no tratamento químico da amostra, está na forma de PO_4^{3-} solúvel, pois cerca de 25% do P_{sol} possivelmente se encontra na forma de outras espécies de fósforo não iônicas, tais como fósforo orgânico e polifosfatos.⁸³

5.2. Escolha da concentração da suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Para os estudos iniciais de tratamento da amostra *in natura* para a remoção química de fósforo foi avaliada a concentração da suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Suspensões de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0% (m/v), foram adicionadas a 100 mL de amostra *in natura* até atingir pH 9,0 (escolhido aleatoriamente, pois o estudo da remoção química de fósforo será feito em função do pH) e, após, o volume gasto de reagente foi considerado. Na Figura 10 é mostrado o comportamento do volume de reagente consumido para uma remoção de fósforo superior a 95% em função da concentração da suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

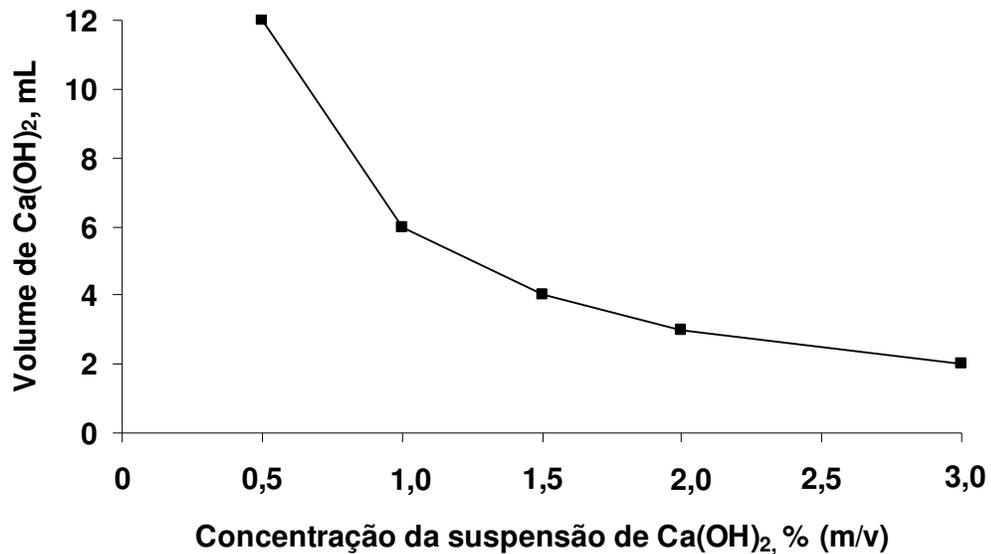


Figura 10. Volume de Ca(OH)_2 consumido por 100 mL de amostra *in natura* em função da sua concentração. O volume de Ca(OH)_2 para cada ensaio corresponde a remoção de fósforo superior a 95%.

Conforme a Figura 10, pode ser observada uma relação direta entre o volume de reagente consumido e as respectivas concentrações, sendo que a diluição tem efeito desprezível sobre a remoção de fósforo nestas concentrações estudadas. Como se trata de um experimento em pequena escala deve-se sempre fazer inferência a um tratamento em escala real, onde o consumo de água que será utilizada para o preparo da suspensão do reagente deve ser avaliado para evitar desperdícios, tanto de água como do reagente por dosagem em excesso. Além do desperdício, o Ca(OH)_2 pode acabar se depositando no fundo do recipiente no qual foi armazenado, mesmo com a agitação mecânica da suspensão. Isto porque as concentrações do reagente estudadas neste ensaio são superiores ao seu produto de solubilidade (0,156 g/100 g de água a 20 °C).⁸⁴ Desta forma, foi escolhida a concentração de Ca(OH)_2 a 2% (m/v), devido ao menor consumo de água se comparado com suspensões de menor concentração, bem como a menor quantidade de sólido formada, constatada visualmente na suspensão do reagente, quando comparada com concentrações mais elevadas. Porém, em todas as concentrações foi observada uma adsorção do Ca(OH)_2 nas paredes do frasco de armazenamento, não variando o volume utilizado entre as replicatas.

5.3. Influência do pH na remoção química de fósforo com Ca(OH)_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Após definir a concentração da suspensão de Ca(OH)_2 , foi feito o estudo da influência do pH na remoção química de fósforo da amostra *in natura*. O pH foi avaliado na faixa de 8,5 a 10,5 para o Ca(OH)_2 e de 4,0 a 6,0 para o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, empregando soluções a 2% (m/v) destes reagentes.

A faixa de pH avaliada como parâmetro de remoção de fósforo foi escolhida de maneira a otimizar a quantidade dos reagentes para alcançar uma boa eficiência da remoção química de fósforo (em torno de 95%). Vanotti e colaboradores⁷² fizeram experimentos adicionando quantidades crescentes de Ca(OH)_2 no efluente da suinocultura. Nestes experimentos, observaram que aplicações acima de uma determinada quantidade de Ca(OH)_2 não aumentava a remoção de fósforo. Além disso, cerca de 75% do P_{sol} existente na amostra (pH aproximadamente 7) está na forma de PO_4^{3-} , e a forma na qual o PO_4^{3-} precipita após a adição do reagente é governada pelo pH, esta informação é importante para interpretar a solubilidade de várias espécies formadas por este componente.⁵⁴

De acordo com o diagrama de solubilidade (Ver Figura 4 do item 3.3.3.), pode-se observar que o AlPO_4 e o FePO_4 precipitam na faixa de pH de 4,5 a 6,5, já os compostos formados por Ca e PO_4^{3-} precipitam na faixa de pH de 8,5 a 12,0.⁵⁴ Desta forma, experimentos com os reagentes químicos Ca(OH)_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foram feitos, a fim de comparar a eficiência de remoção de P_{tot} e P_{sol} , bem como o volume de lodo gerado, o volume de reagente consumido no pH de maior eficiência de remoção de fósforo e o aspecto visual de clarificação da amostra.

Na Figura 11 está demonstrada a eficiência de remoção química de P_{tot} e P_{sol} em função do pH para o Ca(OH)_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

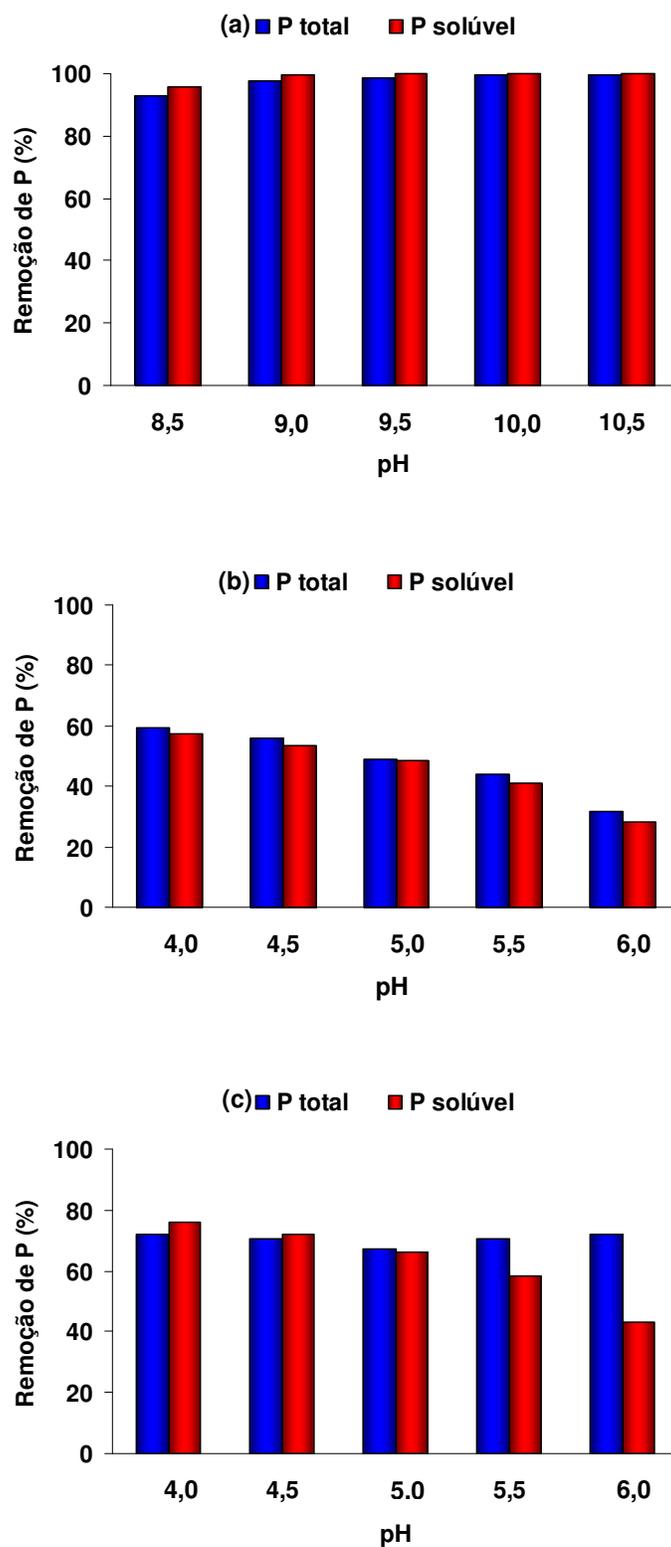


Figura 11. Eficiência de remoção química de P_{tot} e P_{sol} em função do pH para tratamento com (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e (c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 2% (m/v).

Levando-se em consideração o produto de solubilidade (Kps) dos PO_4^{3-} , que possivelmente se formam com o Ca, Al e Fe utilizado, por ordem crescente de solubilidade, teríamos: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Kps} = 1 \times 10^{-29}$), seguido pelo FePO_4 ($\text{Kps} = 1,4 \times 10^{-22}$) e AlPO_4 ($\text{Kps} = 6,3 \times 10^{-19}$).^{36,85,86}

Estes dados poderiam estar, entre outros fatores, associados a melhor eficiência de remoção química de P_{sol} , obtida utilizando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que foi maior do que 90% em todos os valores de pH estudados o que já seria esperado pelo fato do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ter o menor Kps, entre os produtos gerados pelos diferentes reagentes investigados. Para o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, foram obtidas eficiências de remoção de fósforo inferiores a 80%, o que de certa forma está em acordo com os valores dos Kps dos possíveis produtos formados.

Os resultados obtidos com o uso do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, embora tenham apresentado uma menor eficiência de remoção de fósforo na amostra tratada (72% e 59%, respectivamente, para P_{tot} e de 76% e 57% para P_{sol} , respectivamente, em pH 4,0), estão em concordância com alguns trabalhos citados na literatura. Os resultados obtidos para o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ são concordantes com os resultados obtidos, no pH de melhor remoção de fósforo, por Fytianos e colaboradores⁶³, que avaliaram a remoção de PO_4^{3-} utilizando FeCl_3 em efluente urbano e águas naturais. Georgantas e Grigoropoulou⁸⁷ utilizaram $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ para a remoção de PO_4^{3-} de um efluente sintético (de composição: KH_2PO_4 , $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$, NH_4Cl , KCl , NaCl , K_2SO_4 , MgCl_2 e CaCl_2), onde a remoção máxima de PO_4^{3-} , cerca de 70%, foi na faixa de pH de 5,0 a 6,0. A remoção de fósforo no tratamento com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ é concordante com o estudo de Grigoropoulou e Georgantas,⁸⁷ entretanto o pH de obtenção de remoção máxima de fósforo está em desacordo, possivelmente por se tratar de amostras diferentes, onde uma é real e outra sintética.

Deve-se destacar também que, após o tempo de decantação do lodo formado, as amostras tratadas com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentaram uma boa clarificação.

Assim sendo, os volumes dos reagentes com concentração a 2% (m/v) consumidos por litro de amostra *in natura*, no pH de melhor remoção de fósforo, foram 26,5 mL de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH 4,0), 32,5 mL de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH 10,5) e 45 mL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH 4,0). O volume consumido de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi cerca de 70% menor em relação aos outros dois reagentes, porém o P_{tot} e o P_{sol} removido com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nestas condições foi somente de cerca de 60%. Com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi obtida uma

remoção em torno de 99%, tanto para o P_{tot} como para o P_{sol} . No tratamento com o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a remoção foi de cerca de 75% para ambas espécies. Cabe destacar também, que o custo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é em torno de 10 vezes inferior aos outros dois reagentes testados.

O volume de lodo gerado variou entre 25 e 40 mL para os reagentes testados. O volume de amostra *in natura* utilizada para estes ensaios foi de 200 mL sendo que os testes foram feitos sempre em triplicata.

Devido aos bons resultados de eficiência de remoção de fósforo, obtidos em uma faixa mais ampla de pH, consumo de reagente, volume de lodo gerado, aspecto visual da amostra após tratamento e custo, escolheu-se o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na Figura 12, pode se observar o aspecto das amostras antes e após o tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v) em pH 10,5.

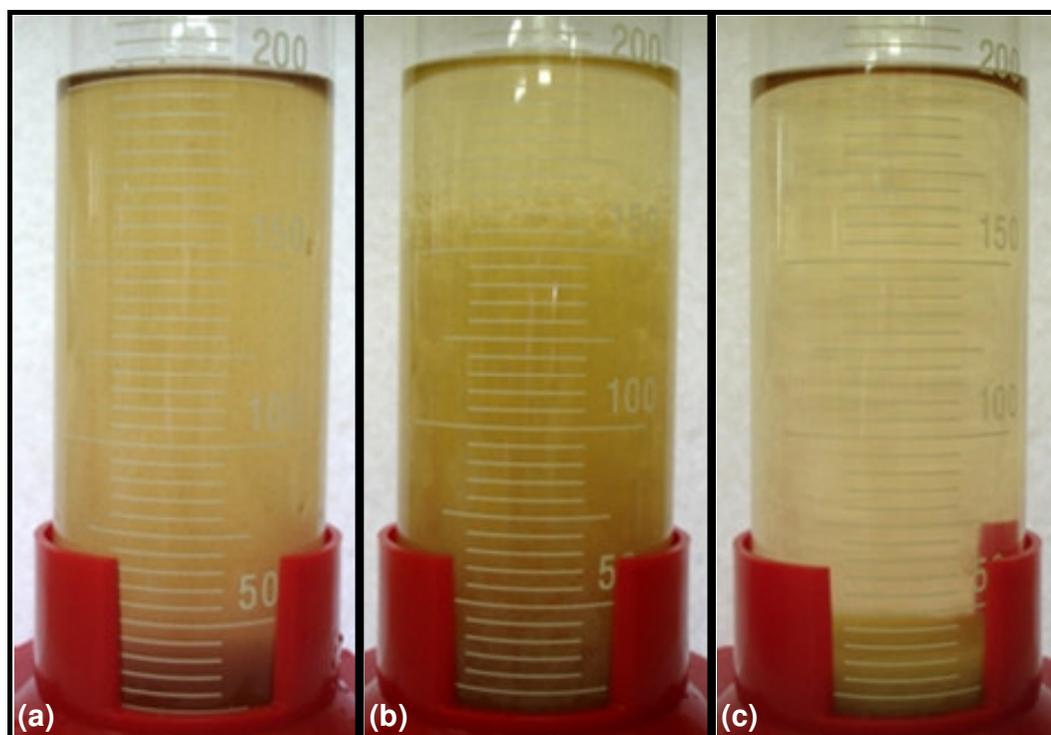


Figura 12. Aspecto da amostra (a) *in natura*, (b) 2 minutos após o tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v), pH 10,5 e (c) após 30 minutos da adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v).

5.4. Escolha do pH de trabalho utilizando suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v)

Para a escolha do pH de trabalho na remoção química de fósforo na amostra *in natura*, foi levado em consideração, principalmente, a eficiência de remoção do fósforo e o consumo de Ca(OH)_2 .

De acordo com os resultados obtidos (na Figura 11(a) do item 5.3.), pode se observar que a remoção de P_{tot} e P_{sol} foi superior a 90% a partir do pH 8,5. Porém, pode ser observado que em pH 9,0 a remoção de P_{tot} e P_{sol} foi superior a 96%, quando a amostra *in natura* é tratada com Ca(OH)_2 2% (m/v). Além do mais, para se elevar o pH a 9,5, onde a remoção de P_{tot} e P_{sol} foi superior a 98%, é necessário a adição, de no mínimo, 17% (que varia de acordo com a concentração de NH_4^+ , CO_3^{2-} e fósforo existente na amostra *in natura*) a mais de Ca(OH)_2 a 2% (m/v) do que no pH 9,0. Isto acarretaria em um custo mais elevado para o tratamento da amostra *in natura* para remover apenas 2% a mais de fósforo.

Além disso, trabalhando em pH 9,0, este tratamento pode dispensar a utilização de ácidos para neutralização da amostra tratada com Ca(OH)_2 , o que, conseqüentemente, também resulta em uma redução no custo do tratamento. Após o tratamento deste tipo de efluente neste pH, pode ser sugerido um estudo visando o reuso agrícola ou nas próprias instalações da granja de animais e da estação de tratamento de dejetos (diluição, por exemplo). Entretanto, deve ser feito uma avaliação em relação aos outros parâmetros do efluente tratado, que podem estar presentes em elevadas concentrações. A possível presença de microorganismos patogênicos também deve ser considerada antes de fazer qualquer tipo de uso do efluente tratado com este processo.

5.5. Caracterização da amostra após tratamento de remoção química de fósforo com suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v)

Após a definição do pH de trabalho, novas amostras *in natura* foram coletadas para fazer ensaios mais detalhados referentes à remoção de fósforo utilizando suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v), tanto na fração líquida da amostra após tratamento como na fração sólida (lodo).

5.5.1. Análise da fração líquida da amostra após tratamento

Conforme discutido no item 5.1, após o tratamento para remoção de fósforo com Ca(OH)_2 , a fração líquida da amostra foi caracterizada, cujos resultados estão relacionados na Tabela 5.

Tabela 5. Caracterização da amostra *in natura* e da amostra após tratamento de remoção de fósforo com suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v) em pH 9,0 e 9,5.

Parâmetros	Saída do decantador secundário	Após tratamento (pH 9,0)	Após tratamento (pH 9,5)
pH	6,70 ± 0,01	9,0 ± 0,1	9,5 ± 0,1
DQO (mg L ⁻¹)	389 ± 12	337 ± 18	258 ± 37
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	569 ± 6	-	-
P _{tot} (mg L ⁻¹)	129 ± 2	4,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1
P _{sol} (mg L ⁻¹)	119 ± 1	1,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	133 ± 3	128 ± 2	118 ± 3
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	7,4 ± 0,2	6,8 ± 0,2	7,2 ± 0,1
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	259 ± 6	253 ± 3	254 ± 2

De acordo com os resultados obtidos, não foi observada mudança significativa nas concentrações de N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻ após o tratamento da amostra. A DQO, foi reduzida em torno de 13 e 33% do valor da concentração inicial da amostra *in natura*, no pH 9,0 e 9,5, respectivamente. Quanto aos valores das concentrações de N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻, já era esperado que não houvesse mudança, pois estes íons são bastante solúveis e nas condições estudadas não formam compostos insolúveis. Com relação à concentração do N-NH₄⁺, esperava-se que houvesse uma redução de aproximadamente 40% devido ao pH 9,0, justificado através da curva de distribuição do NH₄⁺ e NH₃ em função do pH (Figura 8 do item 5.1). Entretanto, como observado na Tabela 5, foi verificado redução de apenas 4 e 11% da concentração do N-NH₄⁺ no pH 9,0 e 9,5, respectivamente, nestas condições de trabalho.

A determinação destes parâmetros, com exceção do fósforo e da DQO, foi feita sem decompor a amostra *in natura* e tratada. Para a determinação do fósforo a amostra *in natura* e tratada precisou ser decomposta devido à obtenção de

diferenças maiores do que 10% entre os resultados obtidos com a análise da amostra *in natura* e tratada não decomposta. Estes resultados possivelmente estão relacionados à presença de matéria orgânica nas amostras.

Sendo assim, ensaios de recuperação de analito foram feitos na amostra *in natura*, sendo adicionado uma quantidade equivalente a 60 mg L⁻¹ de fósforo na amostra *in natura* antes da decomposição e filtração (em filtro de 0,45 µm de diâmetro de poro). Os resultados obtidos nos ensaios de recuperação estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados dos ensaios de recuperação de analito na amostra, antes da decomposição e filtração (n = 3).

Amostra	P, mg L ⁻¹	Recuperação, %
Efluente	63,3 ± 0,7	
Solução 60 mg L ⁻¹ de P	63,0 ± 1,2	
Efluente + 60 mg L ⁻¹ de P	125 ± 2	99
Efluente filtrado	49,8 ± 0,4	
Solução 60 mg L ⁻¹ de P filtrado	58,5 ± 0,7	
Efluente filtrado + 60 mg L ⁻¹ de P	103 ± 0,7	96

A partir destes resultados, pode-se concluir que não ocorreram perdas do analito durante as etapas de decomposição e filtração das amostras.

5.5.2. Parâmetros relevantes no tratamento de remoção química de fósforo da amostra *in natura* comparando-se o pH 9,0 e 9,5

No tratamento de remoção química de fósforo da amostra *in natura*, é importante discutir a respeito da escolha do pH de trabalho quando se compara, além da eficiência de remoção de fósforo, outros parâmetros relevantes tais como, volume de reagente consumido, volume do lodo, massa de lodo seco, razão molar Ca:P, entre outros. Na Tabela 7, são mostrados estes parâmetros, obtidos após a remoção de fósforo da amostra *in natura* com suspensão de Ca(OH)₂ em pH 9,0 e 9,5.

Tabela 7. Parâmetros relevantes na remoção de fósforo da amostra *in natura* com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em pH 9,0 e 9,5 (n = 3).

Parâmetros	Resultados	
	pH	
	9,0	9,5
Remoção de fósforo total (%)	96	98
Remoção de fósforo solúvel (%)	98	99
Volume consumido de suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (mL L ⁻¹ de amostra)	33 ± 1	46 ± 1
Massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mg L ⁻¹ de amostra)	664 ± 44	872 ± 36
Concentração de Ca residual* (mg L ⁻¹ de amostra)	69 ± 1	75 ± 1
Razão molar Ca:P	2,1	2,8
Volume de lodo gerado (L m ⁻³ de amostra)	196 ± 5	194 ± 9
Massa de lodo seco (g L ⁻¹ de amostra)	5,5 ± 0,2	6,7 ± 0,2

* [Ca] inicial = 106 ± 1 mg L⁻¹

De acordo com a Tabela 7 se observa que, como já comentado anteriormente (no item 5.4), para elevar o pH de 9,0 para 9,5 o consumo de reagente pode ser superior a 15%, sendo que este valor varia em função da concentração do CO_3^{2-} , NH_4^+ e de fósforo existente na amostra *in natura*. Desta forma, se pode observar que para a amostra *in natura* estudada, quando se eleva o pH de 9,0 para 9,5, o consumo de reagente é cerca de 30% maior para alcançar uma remoção de P_{tot} e de P_{sol} de apenas 2% e 1% superior. Sendo assim, fica claro que é melhor trabalhar em pH 9,0, pois a eficiência de remoção de fósforo é boa e o custo do processo é menor, devido principalmente ao menor consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Também, pode ser observado, que apesar da concentração inicial de Ca na amostra *in natura* ser elevada (106 ± 1 mg L⁻¹), mesmo com a adição de cerca de 360 mg de Ca por litro de amostra *in natura* (em pH 9,0), a partir da suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a concentração de Ca na amostra após tratamento diminui consideravelmente, tanto para o pH 9,0 como para o pH 9,5. E, neste caso, a razão molar Ca:P se manteve praticamente a mesma para os dois valores de pH.

Além da importância da remoção de fósforo da amostra *in natura*, ocorre uma geração de lodo com aspecto coloidal e que retém muita água. Os resultados mostrados na Tabela 7 confirmam que o teor de sólidos é baixo em relação ao

volume de lodo. O volume de lodo gerado após o tratamento é importante para se avaliar a sua posterior disposição para secagem. Se o lodo gerado possui muita água o transporte fica prejudicado, principalmente, pelo fato de perdas na transferência, bem como o custo de transporte se torna mais elevado. Além disso, é necessário um tempo maior para a secagem do lodo. Como se pode observar na Tabela 7, não houve diferença de volume de lodo gerado em função dos diferentes valores de pH estudados, já a massa seca de lodo no pH 9,5 foi cerca de 18% superior, possivelmente devido a maior remoção de fósforo (2% a mais) e também ao maior consumo de reagente (30% a mais). Possivelmente, também ocorre uma maior formação de CaCO_3 insolúvel.

A remoção de P_{tot} e P_{sol} foi superior à obtida por Vanotti e colaboradores⁷² no mesmo pH de tratamento. Entretanto, o consumo de Ca(OH)_2 no presente trabalho foi superior. Provavelmente isto se deve ao fato de que os autores fizeram um tratamento de desnitrificação biológica do efluente, anterior ao processo de remoção de fósforo, reduzindo a concentração de NH_4^+ em 96% e de CO_3^{2-} em 69%. De maneira geral, mesmo com um maior consumo de Ca(OH)_2 , obteve-se uma maior remoção de fósforo da amostra *in natura*. Cabe ressaltar também, que a concentração de fósforo na amostra *in natura* estudada é cerca de 50% mais elevada que o efluente usado por Vanotti e colaboradores.⁷²

Também, fez-se um ensaio para verificar o comportamento do pH da amostra tratada. Para tal, uma alíquota da amostra tratada foi deixada sob agitação magnética (em torno de 300 rpm) e outra alíquota foi deixada em repouso. A monitoração do pH foi feita a cada 30 min durante 6 h. O pH da amostra tratada que foi agitada baixou de 9,0 para 8,4 neste período, enquanto o pH da amostra tratada que permaneceu em repouso baixou de 9,0 para 8,7. Estes dados, não estão de acordo com aqueles reportados por Vanotti e colaboradores,⁷² cujo pH do efluente baixou de 10,5 para 8,5 após duas horas sob agitação. Estas diferenças foram justificadas pelo tratamento prévio de desnitrificação biológica, o qual reduz o efeito tamponante do efluente.

Para efeitos comparativos de custo, foram testadas suspensões a 2% m/v de Ca(OH)_2 e CaO preparadas a partir de um produto de pureza inferior ao p.a. (produto “comercial”). Os ensaios foram feitos considerando uma remoção de no mínimo 96% de P_{sol} e P_{tot} da amostra. Foi verificado que o consumo de Ca(OH)_2 comercial foi cerca de 42% maior do que o consumo de Ca(OH)_2 p.a.,

provavelmente devido a impurezas presentes no produto comercial. Com relação ao CaO, o consumo foi cerca de 59% superior ao do Ca(OH)₂ p.a. (a estequiometria foi considerada). Isto possivelmente é decorrente da pureza destes reagentes. Entretanto o custo do reagente p.a. de boa qualidade (pureza superior a 95%) pode chegar a ser cerca de 200 vezes mais elevado do que os produtos comerciais.

Além do tratamento feito com o efluente coletado na saída do decantador secundário da ETDS, foi feito também um teste comparativo de remoção química de fósforo utilizando suspensão de Ca(OH)₂ 2% (m/v) com uma amostra de lagoa de tratamento de dejetos de suínos e com uma amostra da saída de um biodigestor. A amostra da lagoa estava com pH inicial de 8,5, sendo que para elevar o pH até 9,0 não foi consumido grande quantidade do reagente (cerca de 15 mL L⁻¹). Entretanto, com esta amostra não ocorreu formação de lodo típico como a da amostra *in natura*. Apenas a amostra da lagoa ficou turva e visualizou-se a formação de pouco precipitado. Por outro lado, a amostra da saída do biodigestor quando foi tratada não apresentou nenhuma mudança no aspecto visual. O pH inicial da amostra da saída do biodigestor era de 7,1 e, tinha um aspecto de um lodo contendo grande quantidade de material particulado e quando a suspensão de Ca(OH)₂ foi adicionada até atingir o pH 9,0, não era observada nenhuma mudança do aspecto visual na amostra e nenhuma separação sólido-líquido ocorreu, mesmo adicionando-se cerca de 350 mL L⁻¹ do reagente à amostra.

De acordo com estes resultados pode-se concluir que o dejetos de suínos deve passar por um tratamento primário e secundário antes de fazer o tratamento para a remoção química de fósforo.

5.5.3. Comparação entre efluente real e sintético quanto ao consumo de Ca(OH)₂ e eficiência de remoção química de fósforo

A fim de se avaliar o consumo de Ca(OH)₂ para a remoção de fósforo em função da concentração do NH₄⁺ e CO₃²⁻, bem como em condições onde somente há a presença do NH₄⁺ ou do CO₃²⁻, um efluente sintético foi preparado, contendo os componentes inorgânicos majoritários existentes na amostra *in natura*. Sendo assim, foram variadas as concentrações de CO₃²⁻ e do NH₄⁺ (Tabela 8), enquanto que as concentrações de Ca, Mg e fósforo foram mantidas constantes e o pH foi corrigido até alcançar o valor de aproximadamente 7,0 (Item 4.1.2, Materiais e Métodos).

O procedimento do tratamento para a remoção de fósforo no efluente sintético foi conduzido da mesma forma que para a amostra *in natura* (em pH 9,0). Foram avaliados o consumo de reagente, a eficiência da remoção de fósforo, o volume e o aspecto visual do lodo gerado.

Tabela 8. Ensaio executados para verificar a influência da concentração do NH_4^+ e do CO_3^{2-} em função do consumo de reagente e da remoção química de fósforo do efluente sintético. Os ensaios foram feitos empregando 100 mL de efluente sintético. Em pH aproximadamente 7,0.

		CO_3^{2-} (mg L ⁻¹)					
		0	50	100	250	500	750
NH_4^+ (mg L ⁻¹)	0	0	6	7	8	9	10
	50	1	11	16	17	18	19
	100	2	12	20	24	25	26
	150	3	13	21	27	30	31
	250	4	14	22	28	32	34
	500	5	15	23	29	33	35

O volume de lodo gerado variou de 150 a 270 L m⁻³ no efluente sintético, valores que se aproximam muito da amostra tratada (real), sendo que o aspecto visual do lodo gerado também foi muito semelhante ao da amostra tratada (real), um aspecto típico coloidal, com alto teor de água.

De acordo com a Figura 13, pode-se observar uma relação direta entre as concentrações de CO_3^{2-} e do NH_4^+ e o consumo de reagente.

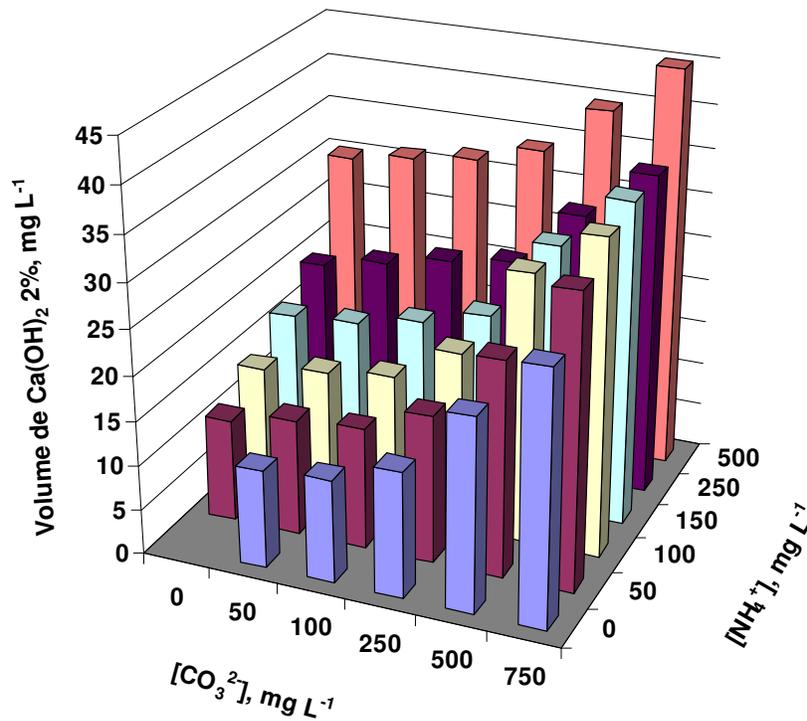


Figura 13. Consumo de reagente em função da concentração de NH₄⁺ e CO₃²⁻.

Estes resultados comprovam a dependência do consumo de Ca(OH)₂ em função da presença do NH₄⁺ e CO₃²⁻. Apesar deste efeito, a eficiência de remoção de fósforo foi superior a 90% no efluente sintético, com exceção dos ensaios 6 a 10 e 18 e 19 (Tabela 8), que foram inferiores a 87%. Como a eficiência de remoção de fósforo foi baixa nos ensaios que continham somente CO₃²⁻ (ensaios de 6 a 10) ou alta concentração de CO₃²⁻ e baixa concentração do NH₄⁺ (ensaios 18 e 19), pode-se concluir que a interferência principal na remoção química de fósforo com Ca(OH)₂ é a presença de CO₃²⁻ na amostra *in natura*, principalmente devido ao fato de que o íon CO₃²⁻ consome o íon Ca²⁺, o qual é responsável pela formação de Ca₃(PO₄)₂, enquanto que o íon NH₄⁺ consome somente os íons hidroxila e, conseqüentemente, interfere de uma forma menos pronunciada (Ver item 5.1.).

Ferguson e McCarty,⁸⁸ observaram que aumentando a concentração de CO₃²⁻ em uma solução sintética, ocorria um aumento da concentração de PO₄³⁻ solúvel em valores de pH superiores a 9,0. De acordo com os autores, o CO₃²⁻ pode interferir na solubilidade do PO₄³⁻ de várias formas, uma delas, é a de que quando o Ca₃(PO₄)₂ é precipitado, o CO₃²⁻ pode rapidamente substituir o PO₄³⁻ nos sítios de

crescimento deste mineral em formação, distorcendo-o, e como resultado é formado um sólido consideravelmente mais solúvel que a $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Outra possibilidade seria a remoção de Ca solúvel da solução através da precipitação deste elemento como CaCO_3 , deste modo, a remoção de PO_4^{3-} como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ seria menor.

Para certificar-se que o efluente sintético, mesmo não contendo a fração orgânica, tem o comportamento na remoção de fósforo semelhante ao da amostra *in natura* estudada, foi feito um efluente sintético em concentrações semelhantes de NH_4^+ e CO_3^{2-} . Os resultados podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 9. Comparação de alguns parâmetros entre o efluente sintético e a amostra *in natura*.

Parâmetros	Amostra 1	Efluente sintético 1	Amostra 2	Efluente sintético 2
Alcalinidade ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$)	568 ± 5	570	250 ± 4	250
N- NH_4^+ (mg L^{-1})	133 ± 3	135	105 ± 2	100
Volume consumido de				
Ca(OH) $_2$ (mL L^{-1} de efluente)	33	30	22	20
Remoção de P_{tot} (%)	96	95	97	93

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 9), o consumo de reagente e a eficiência de remoção de fósforo foram muito semelhantes entre o efluente sintético e efluente *in natura*, sendo os valores um pouco mais elevados na amostra *in natura*, que pode ser devido ao fato dos outros componentes presentes na amostra *in natura* onde existe a possibilidade de co-precipitação de fósforo com outros compostos, inclusive com uma fração da matéria orgânica.

5.5.4. Análise do lodo

Com o tratamento para a remoção de fósforo no pH 9,0, através da precipitação química, um lodo era gerado. Este lodo foi seco a 105°C , obtendo-se 0,5% (m/v) de sólidos secos, sendo que cerca de 24% desta quantidade é constituída por sólidos voláteis. O lodo seco foi analisado em função da concentração de P_{tot} e fósforo inorgânico, Ca e Mg e comparado com os valores obtidos por Vanotti e colaboradores⁷² (Tabela 10).

Tabela 10. Comparação da concentração de P_{tot} , fósforo inorgânico, Ca e Mg no lodo seco após tratamento da amostra com suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v) no pH 9,0 e secagem a 105 °C, com os resultados obtidos por Vanotti e colaboradores⁷² na média dos quatro valores de pH 9,0; 9,5; 10,0 e 10,5.

Constituintes	Vanotti e colaboradores ⁷² (g por 100 g)			Presente trabalho (g por 100 g)		
	Digestão ¹	Extração ²	Razão molar ³	Digestão ¹	Extração ²	Razão molar ³
P_{tot}	7,2 ± 0,3	-	1,05	10,6 ± 0,1	-	1,14
P inorgânico	-	6,9 ± 0,2	1,00	-	9,3 ± 0,1	1,00
Ca	-	24,6 ± 1,3	2,74	28,9 ± 0,2	27,1 ± 0,6	2,90
Mg	-	1,21 ± 0,01	0,22	1,82 ± 0,02	0,88 ± 0,01	0,09

¹ Digestão com HNO_3 concentrado.

² Extração com HCl 1 mol L^{-1} .

³ Razão molar P- PO_4 .

De acordo com os dados mostrados na Tabela 10, pode se observar que os resultados para o pH 9,0 encontrados, com exceção dos valores para Mg, são muito próximos aos resultados obtidos por Vanotti e colaboradores⁷² que expressou os valores como a média dos quatro valores de pH (9,0/9,5/10,0/10,5) estudados separadamente. Como a eficiência de remoção de fósforo e o consumo de reagente foi maior do que o utilizado por Vanotti e colaboradores,⁷² como esperado, encontraram-se também maiores valores de Ca e fósforo no lodo seco. No balanço de massa para o fósforo no lodo seco, houve uma recuperação de 95% quando o tratamento é feito em pH 9,0 e 94% quando o tratamento é feito em pH 9,5 em concordância com a quantidade de fósforo removida da fração líquida da amostra após tratamento.

Para avaliar a possível formação de compostos cristalinos, foi feita a análise por difração de raios-X do resíduo sólido seco a 105 °C e calcinado a 550 °C. O espectro da difração de raios-X do resíduo sólido seco a 105 °C está mostrado na Figura 14.

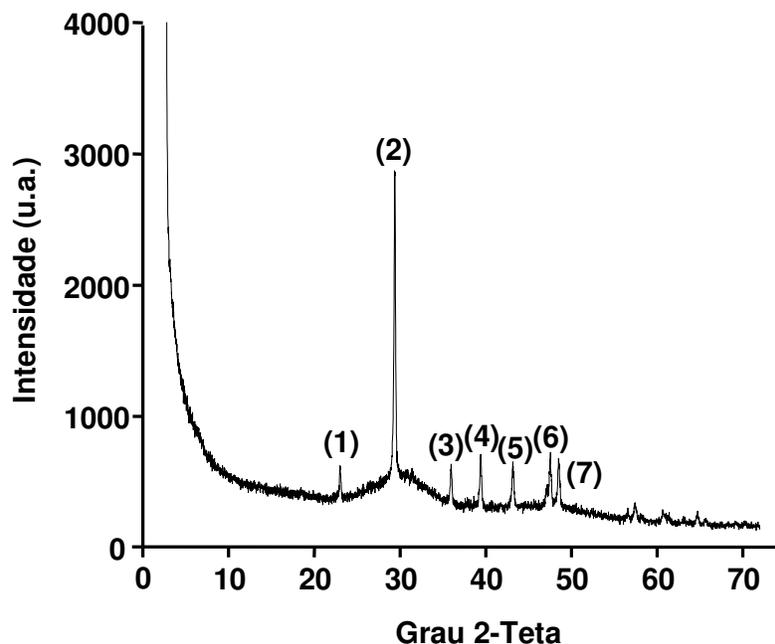


Figura 14. Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 105 °C, após tratamento da amostra *in natura* com suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v) em pH 9,0.

A partir da análise do espectro de difração de raios-X da Figura 14, pode-se constatar que há um deslocamento do espectro, devido a uma provável mistura de compostos minerais (microestruturas cristalinas) e amorfos, visto que os picos numerados de 2 a 7 não correspondem, segundo valores tabelados das intensidades das distâncias interatômicas, a nenhum mineral exatamente.⁸⁹ Cabe ressaltar que o processo para a formação de um mineral nas condições ambientes de temperatura e pressão pode ser lento, desta maneira poderiam ser necessárias algumas horas, dias, semanas ou até meses para verificar a formação de estruturas cristalinas neste lodo. Entretanto, de acordo com o valor da distância interatômica mais intensa do pico de número 1 indicou provável formação de CaCO_3 .

Sendo assim, pode-se chegar a conclusão que, o fósforo presente no lodo seco é amorfo. Para se verificar esta hipótese, o mesmo material sólido foi calcinado a 550 °C, o que possivelmente leva a formação de óxidos. Para se confirmar esta hipótese, também foi feita a análise por difração de raios-X no lodo calcinado a 550 °C. O espectro resultante pode ser observado na Figura 15.

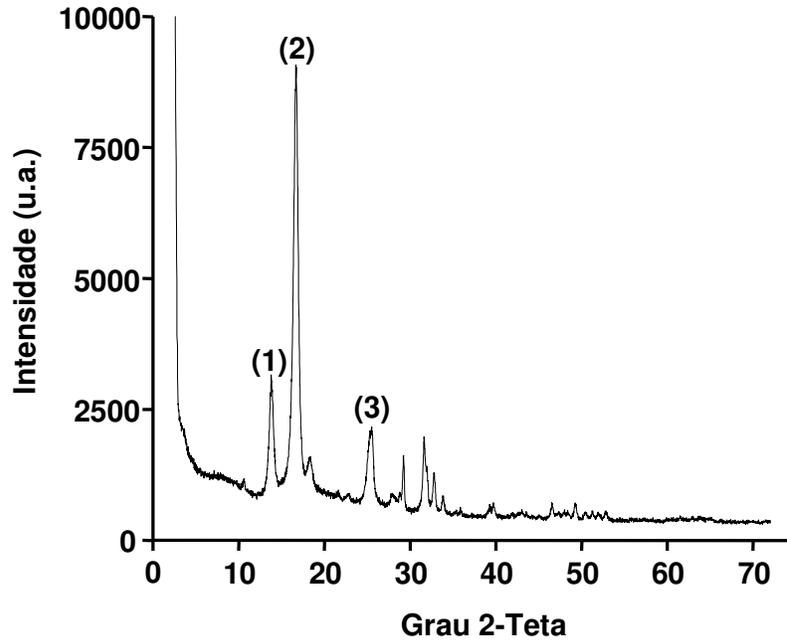


Figura 15. Espectro de difração de raios-X do resíduo calcinado a 550 °C, após tratamento da amostra *in natura* com suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% (m/v) em pH 9,0.

Como pode ser observado no espectro de difração de raios-X da Figura 15, surgiram picos com posições diferentes e mais intensos do que os observados no espectro de difração de raios-X da Figura 14. Fazendo-se a análise das intensidades das distâncias interatômicas dos picos numerados (de acordo com os valores tabelados), pode-se afirmar que o pico número 1 possivelmente equivale a formação de aragonita (CaCO_3), o pico 2 indica a possível formação de carbonato-hidroxiapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$], $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sendo este último pouco provável devido os resultados obtidos para NH_4^+ na fração líquida, Tabela 5 do item 5.5.1.) e o pico 3 corresponde possivelmente a fosfato de cálcio-magnésio [$(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$] e $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

A partir destes resultados, pode-se afirmar que a maior fração do fósforo no lodo seco a 105 °C esta na forma amorfa. Entretanto, quando o lodo é aquecido a temperaturas mais elevadas (550 °C), estruturas minerais são formadas. Desta forma, dependendo das condições do ambiente para secagem do sólido gerado no tratamento de remoção química de fósforo, pode haver formação de minerais fosfatados e maior quantidade de carbonatados.

5.5.4.1. Remoção de água do lodo gerado no tratamento de remoção química de fósforo com $\text{Ca}(\text{OH})_2$

O lodo gerado no tratamento de remoção de fósforo com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, deve ser estocado para secagem e posterior destino, visto que o material é rico em fósforo e Ca podendo ser utilizado posteriormente como fertilizante. Entretanto, o lodo contém muita água quando separado da fração líquida. Desta forma, o lodo formado no tratamento da amostra *in natura* para a remoção de fósforo foi primeiramente separado da fração líquida da amostra tratada por decantação. Após esta etapa, a fração líquida da amostra tratada foi removida e o lodo separado foi submetido a três diferentes formas de remoção de água (conforme descrito no item 4.5.3.). Uma delas foi baseada somente no processo de decantação, outra forma foi através da decantação com posterior filtração e a última forma foi através da decantação com uma posterior centrifugação. Este lodo foi seco a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C e umidade relativa em torno de 70%) até peso constante, para se avaliar a perda de massa (água) em função do tempo. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 16.

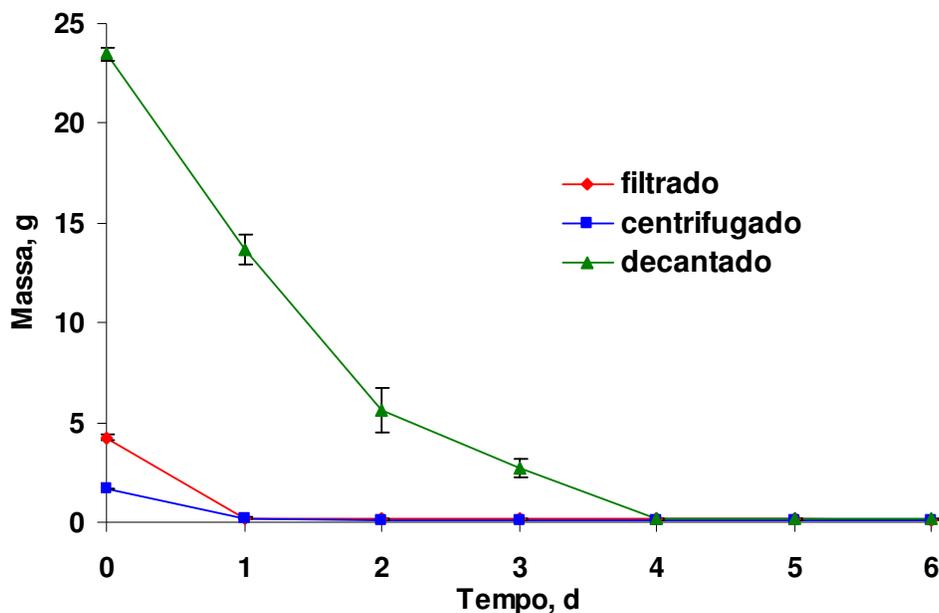


Figura 16. Ensaio de secagem do lodo obtido após tratamento para remoção química de fósforo da amostra *in natura* ($n = 3$).

Como era esperado, a forma mais eficiente de remoção de água do lodo é através da centrifugação ou da filtração, para as quais foram necessários somente dois dias para secar, frente aos quatro dias necessários para secagem da fração sólida apenas decantada e separada. Porém, mesmo proporcionando uma secagem mais rápida do lodo, a centrifugação e a filtração possuem um custo muito mais elevado para aplicação em escala real.

Sendo assim, deixar o lodo secar após decantação em leitos de secagem, seria a maneira mais econômica de secagem numa ETDS, visto que, não necessita de energia elétrica nem manutenção freqüente. Em todos os processos de secagem apresentados, o lodo seco obtido após secagem pode ser recuperado em quase toda sua totalidade, com exceção da fração filtrada devido à aderência do sólido no filtro.

Além destes três processos estudados para a secagem do lodo proveniente do tratamento para remoção de fósforo da amostra *in natura*, foi feito também um estudo utilizando bolsas de deságüe e retenção do lodo. O procedimento utilizado foi o mesmo processo de decantação, mas o volume de amostra utilizado foi de aproximadamente 10 L. Após a decantação, o lodo foi separado da fração líquida da amostra tratada e despejado nas bolsas (1) e (2) (Ver item 4.5.3.1.). As bolsas utilizadas praticamente não retiveram o lodo. Isto indica que as partículas do lodo formado neste processo possuem tamanho bastante inferior a porosidade das bolsas.

Observando-se as análises do lodo gerado após tratamento de remoção de fósforo da amostra *in natura*, pode-se sugerir que há possibilidade de utilizá-lo posteriormente como fertilizante, visto que este contém uma grande quantidade de fósforo. Entretanto, para isso sugerem-se estudos complementares com respeito à biodisponibilidade de fósforo a partir deste material.

6. CONCLUSÕES

Considerando-se os objetivos propostos e com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que a utilização da suspensão de Ca(OH)_2 a 2% (m/v) como fonte de Ca para a precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ é efetivo para a remoção de fósforo em efluentes da suinocultura. Foi possível observar que a espécie química de P_{sol} predominante no efluente estudado é o PO_4^{3-} de acordo com a análise cromatográfica feita. Entretanto, em nenhum dos valores de pH estudados a água residuária esta apta para descarte direto em corpos receptores (de acordo com o CONAMA), mas pode-se sugerir a sua reutilização para irrigação agrícola, devido ao elevado volume de água com a concentração de fósforo reduzida, ou nas instalações da própria ETDS (lembrando que, além do fósforo, outros parâmetros deverão ser controlados).

Devido a isso, optou-se por trabalhar em pH 9,0, onde foram verificadas eficiências de remoção de P_{tot} e P_{sol} do efluente superiores a 96% e também pela possibilidade de reaproveitamento do efluente sem a necessidade de neutralização. Destaca-se que a suspensão de Ca(OH)_2 influi na clarificação do efluente, se este possuir material particulado passível de coagulação/floculação, bem como condições de pH e alcalinidade adequadas.

Observou-se também que a eficiência de remoção de fósforo é superior com Ca(OH)_2 em relação ao uso do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Além disso, confirmou-se através do estudo com o efluente sintético que o consumo de Ca(OH)_2 é dependente, principalmente, da presença do CO_3^{2-} no efluente quando é feito o tratamento para a remoção de fósforo.

Quanto ao lodo gerado, verificou-se através da análise por difração de raios-X que o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ formado pode ser considerado amorfo e, no balanço de massa feito no sólido gerado, foi recuperado cerca de 95% de fósforo removido da fração líquida. Entretanto, por possuir uma grande quantidade de fósforo pode-se sugerir a

possibilidade de utilizá-lo como fertilizante ou como material para processo de concentração de fósforo. Observou-se também, que a secagem do lodo através da centrifugação e filtração é mais rápida, porém despenderá consumo de energia no caso da centrifugação ou na compra de material para a filtração e, nos dois casos, manutenção. Neste caso, a opção mais viável seria a decantação e posterior acomodação do lodo em leitos de secagem, por se tratar de uma forma mais econômica.

Sendo assim, fica comprovada a necessidade de um tratamento de dejetos de suínos empregando tecnologias ambientalmente sustentáveis, de baixo custo e que possam ser aplicados em propriedades rurais produtoras de suínos, evitando desta forma, o descarte direto no ambiente. Com isso, o emprego de cal hidratada, no tratamento de efluentes de suínos para a remoção de fósforo, reduz o impacto ambiental causado por este elemento e permite o abatimento de custos frente a outras tecnologias para este fim, além de um possível reaproveitamento da água residuária.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MIRANDA, C. R.; **Ordenamento sustentável da suinocultura em Santa Catarina**. Embrapa. Informações Técnicas, artigos, 2005.
2. CONSÓRCIO LAMBARI; **Termo de compromisso de ajustamento de condutas**. 2004. Disponível em <<http://www.consorciolambari.com.br>>. Acessado em 03 abr. 2007.
3. PILLON, C. N.; **Embrapa Suínos e Aves, consórcio Lambari e Termo de Ajuste de Conduta: Unindo a suinocultura ao meio ambiente**. Embrapa. Informações Técnicas, artigos, 2002.
4. PILLON, C. N.; **Termo de Ajuste de conduta para suinocultura: Primeiro fruto da parceria Embrapa e Consórcio Lambari**. Embrapa. Informações Técnicas, 2000.
5. BROWN, L. R.; **Water deficits growing in many countries water shortages may cause food shortages**. Earth Policy Institute, 2002-11, citado em STEINFELD, H.; *et al.*; **FAO/Livestock's long shadow, environmental issues and options**. Rome: LEAD, 2006, p. 126.
6. FAO (Food and Agriculture Organization)-AQUASTAT, AQUASTAT databases, 2004, citado em Steinfeld, H.; *et al.*; **FAO/Livestock's long shadow, environmental issues and options**. Rome: LEAD, 2006, p. 126.
7. IBGE; **Indicadores da produção agropecuária**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Brasil (2007) p. 18-22.
8. GIROTTO, A. F.; MIELE, M.; **Suínos: Análise do desempenho atual**. Embrapa. Informações Técnicas, 2005.
9. PERDOMO, C. C.; **Custos de Manejo, tratamento e utilização de dejetos líquidos de suínos**. Embrapa. Informações Técnicas, 2002.
10. MIELE, M.; MACHADO, J. S.; **Levantamento sistemático da produção e abate de suínos**. Embrapa. DOC 104 (2006) p. 14.

11. FILHO, P. B.; *et al.*; **Tecnologias para o tratamento de dejetos de suínos.** *R. Bras. Agric. Ambiental.* 5 (1) (2001) p. 166-170.
12. SEGANFREDO, M. A.; **A poluição por dejetos de suínos, o aspecto econômico e o direito público.** Embrapa. Informações Técnicas, 2002.
13. KUNZ, A.; *et al.*; **Estação de tratamento de dejetos de suínos (ETDS) como alternativa na redução do Impacto Ambiental da suinocultura.** Embrapa. COT 452 (2006) p. 1-6.
14. OLIVEIRA, P. A. V.; **A escolha do sistema para o manejo dos dejetos de suínos: uma difícil decisão.** Embrapa. Informações Técnicas, 2000.
15. OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), **Agriculture, Trade and the Environmental: The pig sector.** Paris, 2003. p.186.
16. PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V.; KUNZ, A.; **Metodologia para Estimar o Volume e a carga de poluentes gerados em uma granja de suínos.** Embrapa. COT 332 (2003) p. 1-6.
17. KUNZ, A.; **Tratamento de dejetos: desafios da suinocultura tecnificada.** *Suinocult. Ind.* (2004) p. 28-30.
18. KUNZ, A.; Adaptação Ambiental da suinocultura: uma visão global. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE VETERINÁRIOS ESPECIALISTAS EM SUÍNOS (ABRAVES), 2007, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Associação Brasileira de Veterinários Especialistas em Suínos, 2007. p. 1-8.
19. DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C.C.; **Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos.** Embrapa. Boletim Informativo 2002. p. 31.
20. DRINKWATER, L. E.; SNAPP, S. S.; **Nutrientes in agroecosystems: rethinking the panagement Paradigm.** *Adv. Agron.* 92 (2007) p. 163-186.
21. LARSEN, S.; **Soil phosphorus.** *Adv. Agron.*, 19 (1967) p. 151-205, citado em KORNDÖRFER, G. H.; **Capacidade de fosfatos naturais e artificiais fornecerem fósforo para plantas de trigo,** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1978.
22. SHARPLEY, A.; **Agricultural phosphorus management: Protecting production and water quality.** USDA (United States Department of Agriculture), Agricultural Research Service, 2006.

23. MAINSTONE, C. P.; PARR, W.; **Phosphorus in rivers – ecology and management.** *Sci. Tot. Environ.* 282-283 (2002) p. 25-47.
24. RAST, W.; THORNTON, J. A.; **Trends in eutrophication research and control.** *Hydrol. Process.* 10(1996) p. 295-313.
25. LAWTON, L. A.; CODD, G. A.; **Cyanobacteria (Blue-green algae) toxins and their significance in UK and European waters.** *J. Inst. Water Environ. Manag.* 5 (1991) p. 460-465, citado em ARAI, Y.; SPARKS, D. L.; **Phosphate reaction dynamics in soil and soil componentes: A multiscale approach.** *Hydrol. Process.* 94 (2007) p. 135-179.
26. KUNZ, A.; **Uma abordagem para a questão do nitrogênio e maus odores em dejetos de suínos.** Embrapa. Coletânea de Seminários, DOC 82 (2003) p. 62-65.
27. CONAMA (Brasil). Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água... padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/imprensa>>. Acessado em 10 ago. 2006.
28. 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>>. Acessado em 15 nov. 2006.
29. U.S. EPA; United States Environmental Agency. **Guidelines for Water Reuse.** United States Agency for International Development. USA, 2 (2004) p. 24.
30. EMBRAPA; **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: Manual de Boas Práticas.** PNMA II. Gestão Integrada de Ativos Ambientais, Santa Catarina. Convênio N. 2002CV000002. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2004, 109 p.
31. MAURER, M.; BOLLER, M.; **Modelling of Phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal.** *Wat. Sci. Tech.* 39 (1) (1999) p. 147-163.
32. METCALF & EDDY; **Wastewater Engineering: Treatment disposal reuse.** 3rd ed., New York: McGraw Hill, 1991, p. 83-87, p. 303-308, p. 741-744.

33. SHU, L.; *et al.*; **An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant.** Review paper, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) p. 2211-2216.
34. CLARK, T.; STEPHENSON, T.; PEARCE, P. A.; **Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter.** *Wat. Res.* 31 (10) (1997) p. 2557-2563.
35. KARAGEORGIU, K.; PASCHALIS, M.; ANASTASSAKIS, G. N.; **Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent.** *J. Hazard. Mater.* A139 (2007) p. 447-452.
36. HARRIS, D.; **Análise Química Quantitativa.** 6ª ed., Rio de Janeiro: Editora LTC, 2005, 545-606 p.
37. JOHANSSON, L.; **Blast furnace slag as phosphorus sorbents: column studies.** *Sci. Tot. Environ.* 229 (1999) p. 89-97.
38. SHILTON, A. N.; *et al.*; **Phosphorus removal by an 'active' slag filter: a decade of full scale expensive.** *Wat. Res.* 40 (2006) p. 113-118.
39. DRIZO, A.; *et al.*; **Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite.** *Wat. Res.* 40 (2006) p. 1547-1554.
40. ZENG, L.; LI, X.; LIU, J.; **Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings.** *Wat. Res.* 38 (2004) p. 1318-1326.
41. ONYANGO, M. S.; *et al.*; **Adsorptive Removal of phosphate ions from aqueous solution using syntetic zeolite.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (3) (2007) p. 894-900.
42. CARLSSON, H.; *et al.*; **Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems.** *Wat. Res.* 31 (5) (1997) p. 1047-1055.
43. BASHAN, L. E.; BASHAN, Y.; **Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997 – 2003).** *Wat. Res.* 38 (2004) p. 4222-4246.
44. SERRALTA, J.; *et al.*; **Effect of pH on biological phosphorus uptake.** *Biotechnol. Bioeng.* 95 (5) (2006) p. 875-882.
45. OEHMEN, A.; *et al.*; **Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale.** *Wat. Res.* 41 (2007) p. 2271-2300.
46. PASTOR, L.; *et al.*; **Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants.** *Bioresour. Technol.* (2007), *in press.*

47. POON, C. P.; BRUECKNER, T. G.; **Physico-chemical treatment of wastewater-seawater mixture by electrolysis.** *J. Water Pollut. Control Fed.* 47 (1975) p. 66-78, citado em AYOUB, G. M.; SEMERJIAN, L.; **High-pH-Magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment.** *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) p. 389-403.
48. STUCKENBERG, R.; **Physico-chemical treatment using a coagulation-adsorption process.** *J. Water Pollut. Control Fed.* 47 (1975) p. 338-353, citado em AYOUB, G. M.; SEMERJIAN, L.; **High-pH-Magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment.** *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) p. 389-403.
49. ODEGAARD, H.; **Norwegian experiences with chemical treatment of raw wastewater,** *Wat. Sci. Tech.*, 25 (1992) p. 255-264, citado em AYOUB, G. M.; SEMERJIAN, L.; **High-pH-Magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment.** *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) p. 389-403.
50. VANOTTI, M. B.; *et al.*; **Development of environmentally superior treatment system to replace anaerobic swine lagoons in the USA.** *Bioresour. Technol.* 98 (2007) p. 3184-3194.
51. SZÖGI, A. A.; VANOTTI, M. B.; HUNT, P. G.; **Dewatering of phosphorus extracted from liquid swine waste.** *Bioresour. Technol.* 97 (2006) p. 183-190.
52. LIBÂNIO, M.; **Fundamentos de qualidade e tratamento de água.** Campinas: Editora Átomo, 2005, p. 117-121.
53. TAKÁCS, I.; MURTHY, S.; FAIRLAMB, P. M.; **Chemical phosphorus removal model based on equilibrium chemistry.** *Wat. Sci. Tech.* 52 (10-11) (2006) p. 549-555.
54. STUMN, W.; MORGAN, J. J.; **Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters.** 3rd ed., New York: John Wiley & Sons, 1996. 404-409 p.
55. DUBOSE, A. T.; **The effect of magnesium coagulation on municipal wastes,** Department of environmental Engineering, University of Florida. PhD thesis, 1973, citado em AYOUB, G. M.; SEMERJIAN, L.; **High-pH-Magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment.** *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) p. 389-403.

56. IDELOVITCH, E.; **Wastewater reuse by biological-chemical treatment and groundwater recharge.** *J. Water Pollut. Control Fed.* 50 (1978) p. 2723-2740, citado em AYOUB, G. M.; SEMERJIAN, L.; **High-pH-Magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment.** *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) p. 389-403.
57. TÜRKER, M.; CELEN, I.; **Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate.** *Bioresour. Technol.* 98 (2007) p. 1529-1534.
58. LE CORRE, K. S.; *et al.*; **Agglomeration of struvite crystals.** *Wat. Res.* 41 (2007) p. 419-425.
59. SUZUKI, K.; *et al.*; **Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration.** *Wat. Res.* 36 (2002) p. 2991-2998.
60. SUZUKI, K.; *et al.*; **Removal and recovery of phosphorus from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device.** *Bioresour. Technol.* 98 (2007) p. 1573-1578.
61. NELSON, N. O.; MIKKELSEN, R. L.; HESTERBERG, D. L.; **Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant.** *Bioresour. Technol.* 89 (2003) p. 229-236.
62. HENZE, M.; *et al.*; **Treatment plants for phosphorus removal from wastewater, Wastewater treatment: Biological and chemical processes.** 2nd ed., Berlin: Springer Verlag, 1997, p. 311-351, citado em RODRÍGUEZ, M. D. E.; *et al.*; **Separation of phosphorus from pig slurry using chemical additives.** *Applied Engineering in Agriculture* 21(4) (2005) p. 739-742.
63. FYTIANOS, K.; VOUDRIAS, E.; RAIKOS, N.; **Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron.** *Environ. Pollut.* 101 (1998) p. 123-130.
64. ÖZACAR, M.; SENGİL, I. A.; **Enhancing phosphate removal from wastewater by using polyelectrolytes and clay injection.** *J. Hazard. Mater.* B100 (2003) p. 131-146.

65. ABBONA, F.; MADSEN, H. E. L.; BOISTELLE, R.; **The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations.** *J. Crystal Growth* 74 (1986) p. 581-590.
66. MUSVOTO, E. V.; WENTZEL, M. C.; EKAMA, G. A.; **Integrated chemical-physical processes modelling-II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants.** *Wat. Res.* 34 (6) (2000) p. 1868-1880.
67. ABBONA, F.; FRANCHINI-ANGELA, M.; **Crystallization of calcium and magnesium phosphates from solutions of low concentration.** *J. Crystal Growth* 104 (1990) p. 661-671.
68. BOISTELLE, R.; LOPEZ-VALERO, I.; **Growth units and nucleation: The case of calcium phosphates.** *J. Crystal Growth* 102 (1990) p. 609-617.
69. SALIMI, M. H.; HEUGHEBAERT, J. C.; NANCOLLAS, G. H.; **Crystal growth of calcium phosphates in the presence of magnesium ions.** *Langmuir* 1 (1) (1985) p. 119-122.
70. GOLUBEV, S. V.; POKROVSKY, O. S.; SAVENKO, V. S.; **Unseeded precipitation of calcium and magnesium phosphates from modified seawater solutions.** *J. Crystal Growth* 205 (1999) p. 354-360.
71. 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* 89 (1988) p. 592-602.
72. VANOTTI, M. B.; SZÖGI, A. A.; HUNT, P. G.; **Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater.** *Transactions of the ASAE* 46 (6) (2003) p. 1665-1674.
73. WEAVER, D. M.; RITCHIE, G. S. P.; **Phosphorus removal from piggery effluents of varying quality using lime and physico-chemical treatment methods.** *Environ. Pollut.* 84 (1994) p. 237-244.
74. NETO, G. F. S. **Desenvolvimento de uma flora de microorganismos oxidadores anaeróbios de amônia utilizando inoculo provenientes de dejetos de suíno,** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
75. SONG, Y.; *et al.*; **Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater.** *Chemosphere* 69 (2007) p. 319-324.

76. APHA, AWWA & WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 19th ed., Washington, USA, 1995.
77. SOMMER, S. G.; HUSTED, S.; **The chemical buffer system in raw and digested animal slurry**. *J. Agric. Science Cambridge* 124 (1995) p. 45-53, citado em VANOTTI, M. B.; SZÖGI, A. A.; HUNT, P. G.; **Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater**. *Transactions of the ASAE* 46 (6) (2003) p. 1665-1674.
78. LOEHR, R. C.; *et al.*; **Development and demonstration of nutrient removal from animal wastes**. EPA Report R2-73-095, Washington, U.S. EPA, 1973, citado em VANOTTI, M. B.; SZÖGI, A. A.; HUNT, P. G.; **Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater**. *Transactions of the ASAE* 46 (6) (2003) p. 1665-1674.
79. 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.*, 65 (1943) p. 2030-2037.
80. LECTURE NOTES FOR FIRST-YEAR CHEMISTRY, site <<http://www.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/firstyrchem/>>, acessado em 25 jan. 2008.
81. METCALF & EDDY; **Wastewater Engineering: Treatment disposal reuse**. 4th ed., New York: McGraw Hill, 2003, p. 62.
82. CULP, R. L.; WESNER, G. M.; CULP, G. L.; **Handbook of Advanced Wastewater Treatmen**. 2nd ed., New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1978, citado em AYOUB, G. M.; SEMERJIAN, L., **High-pH-Magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment**. *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) p. 389-403.
83. TOOR, G. S.; *et al.*; **Advances in the characterization oh phosphorus in organic wastes: environmental and agronomic applications**. *Adv. Agron.* 89 (2006) p. 1-72.
84. LEE, J. D.; **Química Inorgânica não tão concisa**. 1^a ed., São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1999.
85. AYRES, G. H.; **Analisis Químico Cuantitativo**. 3^a ed., España: 1970.

-
86. GUILBAULT, G. G.; DEKKER, M.; **Modern Quantitative Analysis: Experiments for non-chemistry majors.** New York, 1974.
 87. GEORGANTAS, D. A.; GRIGOROPOULOU, H. P.; **Orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide.** *J. Colloid Interface Sci.* 315 (2007) p. 70-79.
 88. FERGUNSON, J. F.; MCCARTY, P. L.; **Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation.** *Environ. Sci. Technol.* 5 (6) (1971) p. 534-540.
 89. Brindley, G. W.; Brown, G.; **Crystal Structures of Clay Minerals and theirs X-ray identification.** 2nd ed., London: Spottiswoode Ballantyne, 1984.