

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS PARA A
SEPARAÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES
DA SUINOCULTURA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ricardo Luís Radis Steinmetz

Santa Maria, RS, Brasil

2007

APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS PARA A SEPARAÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES DA SUINOCULTURA

por

Ricardo Luís Radis Steinmetz

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do 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

2007

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS PARA A SEPARAÇÃO
DE METAIS EM EFLUENTES DA SUINOCULTURA**

elaborada por
Ricardo Luís Radis Steinmetz

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Airton Kunz (EMBRAPA Suínos e Aves, SC)

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado (UNISC, RS)

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

Santa Maria, 9 de fevereiro de 2007.

Dedico o presente trabalho

aos meus pais, Rolf e Gerta Steinmetz, em retribuição a dedicação para comigo, acreditando em meu potencial. Aos meus irmãos Ernesto e Lígia, pelo apoio e incentivo. À minha amada Vanessa, pela compreensão e por me dar forças para seguir adiante.

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria por possibilitar o aprimoramento de minhas atribuições e conhecimentos científicos.

À **EMBRAPA Suínos e Aves**, por permitir a interação entre as instituições, viabilizando a execução do trabalho.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico** (CNPq), pelo auxílio financeiro.

À **Brazilian Wattle Extracts** (BWE), e ao Sr. **Marcelo Gosmann**, pela parceria estabelecida, colaboração através da doação de reagentes e viabilização do trabalho permitindo intercâmbio de informações.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, não só pela orientação durante a realização do trabalho, mas também por compartilhar seu conhecimento, sabedoria e amizade.

Ao Prof. Dr. **Airton Kunz**, idealizador deste trabalho, pelo exemplo profissional, ético e de amizade.

Ao Prof. Dr. **Ênio Leandro Machado**, pelas sugestões feitas para o aprimoramento do trabalho e participação em banca examinadora.

Aos Professores Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores** e Dr. **Sérgio Roberto Mortari** pelas contribuições e sugestões somadas durante a execução do trabalho por participações na banca de qualificação.

Aos amigos do Setor de Química Industrial e Ambiental da UFSM e aos companheiros do Núcleo Temático de Meio Ambiente da EMBRAPA pela amizade e o companheirismo em todos os momentos.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS PARA A SEPARAÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES DA SUINOCULTURA

AUTOR: RICARDO LUÍS RADIS STEINMETZ

O crescimento da atividade suinícola demanda recursos rentáveis e ambientalmente sustentáveis para o tratamento, disposição e reuso de suas águas residuárias. Além de seu grande volume de efluentes, estes possuem alta carga de poluentes, entre eles diversos metais, danosos ao meio ambiente. Este trabalho apresenta uma avaliação da separação de fases para remoção de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr e Zn em dejetos de suínos através de coagulação e floculação com polieletrólitos, sintético e natural. Para isso, monitoraram-se os metais no efluente e foram realizados ensaios de separação sólido-líquido (Teste de Jarro) com aplicação de polímero polifenólico natural (tanino) e poliacrilamida (PAM). As otimizações foram realizadas aplicando planejamento fatorial. Para as determinações de metais foram avaliadas decomposições de amostras de dejetos de suíno empregando três misturas de reagentes (ácido nítrico + ácido perclórico, ácido sulfúrico + peróxido de hidrogênio, ácido nítrico + peróxido de hidrogênio), onde os resultados de recuperação e correlação permitiram a escolha da mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Foram observadas reduções entre 68% e 99% nas concentrações dos metais investigados após separação da fração líquida, além de reduções superiores 90% para a demanda química de oxigênio e superiores a 98% para a turbidez. Foi constatada interação na remoção de turbidez somente ao emprego de Tanino, porém a aplicação de PAM melhorou diretamente a formação dos flocos e sedimentação do lodo. Os polieletrólitos proporcionaram a redução da concentração de metais na água residuária, auxiliando no enquadramento das concentrações dos metais investigados à legislação, para descarte em corpos de água receptores ou ao reuso em sistemas de irrigação. O lodo produzido após a separação sólido-líquido apresentou concentrações de constituintes inorgânicos abaixo dos limites máximos exigidos pela legislação para o uso agrícola.

Palavras-chave: metais; ICP OES; dejetos de suíno; polieletrólito; tanino; poliacrilamida planejamento fatorial.

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

POLYELECTROLYTES APPLICATION OF METAL SEPARATION IN WASTEWATER OF SWINE POULTRY

AUTOR: RICARDO LUÍS RADIS STEINMETZ

The increase on swine livestock activity demands profitable resources and environmentally sustainable for the treatment, disposal and the residual water reuse. Due to the high wastewater volume, they have a huge pollutant load, among them several metals, that can cause environment impact. This work presents an evaluation of phase separation for Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr and Zn removal in swine manure through the coagulation and flocculation whit synthetic and natural polyelectrolyte. For this proposal, the metals were monitored in the effluent and solid-liquid separation assays (Jar Test) with poliphenolic polymer (Tannin) and polyacrilamide (PAM) applied at different concentration. The optimization was accomplished by the application of factorial design. For the metal determination three mixtures of reagents had been evaluated (nitric acid + perchloric acid, sulfuric acid + hydrogen peroxide and nitric acid + hydrogen peroxide) for samples decomposition of swine manure, the best result for recovery and correlation was found to nitric acid and hydrogen peroxide mixture. After the separation of the liquid fraction, reductions between 68 and 99% were found out in the investigated metal concentrations. Besides that, reductions over 90% for chemical oxygen demand were also observed. A significant influence in turbidity removal only by the tannin utilization was found out. However the PAM application improved directly the flocks generation and influenced the sludge volume reduction. The polyelectrolyte use provided the reduction of metal concentration in the wastewater to adjust to the brazilian legislation for discharging into water bodies or for reuse in irrigation systems. The sludge produced after the solid-liquid separation also showed concentrations of inorganic constituents below of maximum limits claimed by legislation for the agricultural use.

Keywords: metals; ICP OES; swine manure; polyelectrolyte; tannin; factorial design.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	Relação entre concentração de cobre e efeitos fisiológicos com exemplificação da relação de essencialidade e toxicidade de Cu^{2+} para crescimento de fitoplâncton.	09
FIGURA 2 –	Processos de resposta bacteriana à presença de metais.	10
FIGURA 3 –	Representação da teoria DLVO.	13
FIGURA 4 –	Fluxograma de etapas do processo de separação sólido-líquido empregando agentes coagulantes e floculantes.	14
FIGURA 5 –	Esquema das seqüências de operações unitárias do processo de separação de fases em tratamento de efluentes com emprego de coagulação e floculação.	15
FIGURA 6 –	Estrutura dos monômeros formadores das poliacrilamidas.	18
FIGURA 7 –	Estrutura representativa de tanino e subunidades de tanino. (a) tanino hidrolizável; (b) ácido gálico; (c) ácido hexahidroxidibenzóico; (d) polieletrólito; (e) flavan-3,4-diol.	19
FIGURA 8 –	Mecanismos conhecidos para a reação de Mannich para formação de amina quaternária	20
FIGURA 9 –	Fluxograma demonstrativo do processo de captação e tratamento existente para os efluentes das granjas produtoras de suínos da Embrapa Suínos e Aves com destaque aos pontos de amostragem para realização dos ensaios.	23

FIGURA 10 – Fluxograma contendo as etapas de amostragem e os diferentes procedimentos avaliados para a decomposição das amostras de dejetos de suíno para determinação de metais por ICP OES.....	27
FIGURA 11 – Distribuição temporal das concentrações médias de K, Mg e Na em amostras do efluente peneirado em função do período amostrado.	35
FIGURA 12 – Distribuição temporal das concentrações médias de Fe, Al, Zn, Cu, Mn, Sr e Ba em amostras do efluente peneirado em função do período amostrado.	36
FIGURA 13 – Distribuição temporal das concentrações médias de Cr, Co, Ni, Pb e Cd em amostras do efluente peneirado em função do período amostrado. Espaços sem colunas representam valores inferiores aos limites de detecção.	36
FIGURA 14 – Visualização das etapas dos ensaios 1, 5 e 4 (esquerda para direita) de separação sólido-líquido em teste de jarro (a) após adição seqüencial das soluções de tanino e PAM sob agitação, e (b) separação de fases após a etapa 3.....	41
FIGURA 15 – Representação geométrica dos ensaios de separação sólido-líquido para o sistema tanino (flavan-3,4-diol)/PAM. Planejamento fatorial 2^2 com EVOP. Resposta em % de remoção de turbidez.....	42
FIGURA 16 – Relação de sólidos sedimentáveis para adição de diferentes volumes de tanino, com e sem adição seqüencial de PAM, após separação sólido-líquido em dejetos de suíno.	43
FIGURA 17 – Diagrama de Pareto para os efeitos calculados referentes à eficiência da remoção de turbidez.....	44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	Propriedades físico-químicas médias encontradas em dejetos de suínos.....	05
TABELA 2 –	Exemplos de funções enzimáticas, não enzimáticas ou de interação de metais, empregados na nutrição, com alguns processos metabólicos de animais	06
TABELA 3 –	Comprimentos de onda empregados para a determinação dos elementos avaliados.....	24
TABELA 4 –	Volumes de soluções de coagulante e auxiliar de coagulação adicionados para separação sólido-líquido de um litro de dejetos de suíno e respectiva concentração final, conforme planejamento fatorial 2^2 realizado em dois grupos.	29
TABELA 5 –	Características físico-químicas das amostras peneiradas utilizadas para os ensaios de separação sólido-líquido.	31
TABELA 6 –	Faixas de concentrações encontradas na amostra de dejetos de suínos peneirada, após decomposição com o emprego dos diferentes ácidos.	32
TABELA 7 –	Recuperações dos metais adicionados nas amostras de dejetos de suíno peneiradas.....	32
TABELA 8 –	Limites de detecção calculados para a determinação dos metais avaliados em amostras de dejetos de suíno.....	34
TABELA 9 –	Médias mínimas e máximas de concentração dos metais monitorados durante o período de março de 2005 a agosto de 2006 em amostras de dejetos de suíno peneiradas, decomposta com mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.	38

TABELA 10 – Concentração dos metais estudados encontrados no efluente bruto, efluente peneirado e efluente após filtração. Valores representam a média e o desvio padrão entre concentrações em dejetos de três diferentes etapas da criação de suínos: reprodução, gestação e terminação.....	40
TABELA 11 – Valores de sólidos sedimentáveis e turbidez após ensaios de separação sólido-líquido em dejetos de suínos com uso de tanino e PAM.	41
TABELA 12 – Demanda química de oxigênio (DQO) residual e percentuais de remoção após ensaios de separação sólido-líquido em dejetos de suínos com uso de tanino e PAM.....	42
TABELA 13 – Concentração de metais antes e após separação sólido-líquido de dejetos de suíno, em teste de jarro, empregando tanino e PAM com respectivos percentuais de remoção.	46
TABELA 14 – Concentrações médias encontradas no lodo após separação sólido-líquido e concentrações máximas permitidas em lodo de esgoto sanitário segundo resolução CONAMA.	47

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

1. AMAUC, Associação dos Municípios do Alto Uruguai Catarinense.
2. AOAC, Associação Oficial de Químicos Analíticos, do inglês *Association of Official Analytical Chemists*.
3. APHA, Associação Americana de Saúde Pública, do inglês *American Public Health Association*.
4. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente.
5. Da, Dalton.
6. DBO_5^{20} , demanda bioquímica de oxigênio incubada por cinco dias a 20 °C.
7. DQO, demanda química de oxigênio.
8. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
9. ETDS, Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos.
10. EVOP, operação evolucionária, do inglês *Evolutionary Operation*.
11. ICP OES, espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*.
12. LD, limite de detecção.
13. m/v, relação entre massa da substância e volume da solução.
14. N_{NTK} , nitrogênio total Kjeldhal.
15. PAM, poliacrilamida.
16. P_{TOTAL} , fósforo total.
17. SC, Santa Catarina.
18. SPACs, Sistemas de produção de animais confinados.
19. SSV, Sólidos suspensos voláteis.
20. U.S. EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency*.
21. UT, unidade de turbidez.
22. v/v, relação entre volume da substância e volume da solução.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
1 INTRODUÇÃO	01
1.1 Objetivos	03
2 REVISÃO DA LITERATURA	04
2.1 Produção intensiva de suínos	04
2.1.1 Geração de efluentes da suinocultura.....	04
2.1.2 Impacto ambiental da atividade suinícola.....	05
2.2 Metais na suinocultura	06
2.2.1 Importância.....	06
2.2.2 Fontes e ocorrência de metais em dejetos de animais.....	07
2.2.3 Ecotoxicidade.....	08
2.3 Legislação e reuso da água	10
2.4 Separação sólido-líquido	11
2.4.1 Natureza dos materiais em suspensão nos efluentes.....	12
2.4.2 Mecanismos de coagulação e floculação.....	13
2.4.3 Polieletrólitos.....	16
2.4.3.1 Poliacrilamidas.....	17
2.4.3.2 Taninos.....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Amostras	22
3.2 Instrumentação	23

3.2.1 Preparo de amostras e determinações de metais	23
3.2.2 Separação sólido-líquido	24
3.3 Reagentes	25
3.2.1 Preparo de amostras e determinações de metais	25
3.2.2 Separação sólido-líquido	25
3.4 Materiais diversos	26
3.5 Procedimentos de decomposição de amostras de dejetos peneirados	26
3.5.1 Mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio	27
3.5.2 Mistura ácido nítrico e ácido perclórico	28
3.5.3 Mistura ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio	28
3.6 Metodologia de ensaios de separações sólido líquido em dejetos de suínos	28
3.7 Planejamento experimental, controle e tratamento estatístico	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 Caracterização físico-química do efluente de dejetos de suínos	31
4.2 Escolha do método de decomposição de amostras para determinação de metais	31
4.3 Avaliação da distribuição dos metais em dejetos de suínos	34
4.3.1 Monitoração da ocorrência de metais em dejetos de suínos	34
4.3.2 Investigação das frações sólidas, suspensas e solúveis do dejetos de suínos	38
4.4 Separações sólido-líquido	40
5 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

A suinocultura é de grande importância para o desenvolvimento econômico e social. Esse destaque não leva somente em consideração sua representatividade como fonte de proteína animal, mas também a crescente demanda nas exportações da carne e seus derivados industrializados e o número de empregos gerados pela atividade, direta e indiretamente.

Em algumas regiões do Brasil a produção apresenta-se de forma mais condensada e industrializada, como é o caso do oeste do estado de Santa Catarina (SC), que possui uma das maiores concentrações de suínos do país.

O sistema de produção, denominado de alta tecnologia, emprega as mais modernas técnicas de produção, no que se refere à seleção genética, ao manejo do plantel e ao padrão sanitário, adotando o sistema intensivo de confinamento suíno.

Por outro lado, essa estratégia tem levantado discussões acerca dos impactos ambientais provocados pela atividade suinícola. Os principais impactos são as emissões de gases nocivos à atmosfera, através dos subprodutos da degradação das dejeções, e a contaminação de ambientes aquáticos, tanto por emissão direta dos efluentes da produção em corpos de água como por contaminação indireta por lixiviação do solo contaminado, atingindo águas subterrâneas e superficiais.

Os suínos possuem limitações em seu processo de digestão e no aproveitamento de alimentos. Isso tende a gerar volumes apreciáveis de resíduos através das fezes e urina. Esses resíduos, por sua vez, podem provocar contaminações ambientais pontuais ou difusas. Entre os principais poluentes encontrados nas dejeções animais estão inseridas as altas cargas orgânicas, nitrogenadas e de fósforo, a proliferação de microorganismos patogênicos e a grande diversidade de metais encontrados em concentrações consideradas danosas ao meio ambiente.

Paralelamente ao problema das emissões de efluentes, há discussões sobre o uso da água em sistemas agroindustriais, que nos últimos anos vem recebendo maior atenção jurídica, onde é avaliada a cobrança de taxas e a criação de fundos econômicos que tem por finalidade financiar a prevenção ou remediação de possíveis impactos da atividade.

A realidade da suinocultura brasileira ainda encontra-se em fase de inserção e adaptação de tecnologias para tratamento de seus efluentes. O investimento em sistemas de tratamento não é visto, pela maioria dos integrantes da atividade, como um benefício para o sistema de produção de suínos e modo de agregar valor de maneira ambientalmente sustentável.

Usualmente as propriedades brasileiras possuem apenas sistemas de armazenamento dos efluentes, também chamados de esterqueiras, na maioria das vezes são subdimensionados. Posteriormente os efluentes são depositados ao solo sobrecarregando-o e fragilizando-o e comprometendo indiretamente ambientes aquáticos.

Dentro deste cenário, torna-se necessário adotar medidas para que o sistema de produção de suínos seja ambientalmente sustentável. A preocupação com o uso da água adquire complexidade, abrangendo aspectos ambientais, econômicos, políticos e sociais.

Em países da União Européia, vem sendo adotadas estratégias para o gerenciamento de bacias hidrográficas e remediação de ambientes aquáticos poluídos nas regiões de maior incidência da atividade suinícola. Porém, alternativas preventivas têm se mostrado mais eficientes no controle da poluição ambiental como, por exemplo, tratar os efluentes na fonte geradora possibilitando o reaproveitamento das águas residuárias e a reciclagem dos constituintes.

Para isso, as principais ferramentas utilizadas são as tecnologias baseadas nas separações sólido-líquido desenvolvidas e consagradas no uso para tratamento de efluentes sanitários. Geralmente, são empregados sistemas mecânicos de separação de sólidos grosseiros, com posterior separação de material em suspensão através do emprego de agentes coagulantes e floculantes. Essa prática possibilita a separação das fases constituintes do efluente, permitindo o reuso da fração líquida e maior praticidade de tratamento e disposição da fração sólida.

O emprego de polímeros orgânicos, sejam naturais ou sintéticos, para realizar essas separações tem recebido crescente importância. Esses polímeros contribuem para a diminuição de riscos ambientais comparados aos coagulantes inorgânicos. Isso ocorre, pois os coagulantes inorgânicos geram resíduos contendo altas concentrações de metais, o que pode tornar os subprodutos da separação tóxicos ou inapropriados para seu reaproveitamento.

Porém, há relativamente poucos estudos e investigações sobre o emprego de substâncias orgânicas como coagulantes e floculantes que demonstrem resultados satisfatórios na aplicação em tratamento de resíduos animais, principalmente nas separações sólido-líquido em dejetos de suínos.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve por objetivo principal avaliar a eficiência de separação de fases no tratamento de dejetos de suínos através da aplicação de polieletrólitos.

Também teve como objetivo avaliar a separação de metais e adequação dos teores de metais visando viabilizar tratamentos biológicos secundários e o descarte ou reaproveitamento das fases.

Para alcançar esse objetivo, foram avaliadas a eficiência de redução da turbidez e a separação de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr e Zn na fração líquida do efluente, após a combinação da aplicação de polímero orgânico natural, derivado de extrato tanante (tanino), e polímero sintético, a base de acrilamida, em ensaios de separação sólido-líquido realizados em testes de jarro.

Para isso, foi necessário realizar a caracterização das concentrações destes metais presentes no efluente através de seu monitoramento temporal. Também foram avaliadas diferentes metodologias de decomposição da amostra e o emprego da espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para a determinação da concentração dos metais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Produção intensiva de suínos

O Brasil possui destaque como o maior produtor de produtos agropecuários do mundo e é considerado um dos maiores produtores de suínos, tendo abatido cerca de 23 milhões de animais no ano de 2005 (IBGE, 2006).

As tendências apresentadas na exportação da carne suína para países da União Européia, China, Tailândia e Vietnam demonstram o aumento da demanda e indicam sua duplicação para próxima década (NAYLOR *et al.*, 2005). A alternativa encontrada para suprir essas necessidades de mercado é o emprego de sistemas de criação com o confinamento dos animais (SPACs). Nesses sistemas há aumento da escala de produção, diminuindo custos de operação, logística e permitindo maior controle do plantel (KUNZ, 2004).

Nas últimas décadas a atividade suinícola brasileira foi intensificada, passando de uma atividade de subsistência para uma atividade empresarial. Esse crescimento foi possível devido à movimentação econômica e ao aumento do nível tecnológico da atividade, através da integração de produtores e agroindústrias. Isso permitiu que, apesar do decréscimo do número de produtores nas últimas décadas, fosse aumentada a quantia de animais produzidos e abatidos (SEGANFREDO, 2002).

O Estado de Santa Catarina, por sua vez, possui a maior concentração nacional de suínos, apresentando mais de 360 mil matrizes reprodutoras, gerando mais de 8 milhões de abates por ano. Isto representa mais de 30% do total nacional (MIELE, 2006).

2.1.1 Geração de efluentes da suínocultura

A geração de efluentes provenientes da criação de suínos é uma característica importante no sistema produtivo e vem recebendo maior atenção, devido a necessidade de implementação de sistemas de tratamento (KUNZ *et al.* 2005).

O volume e os constituintes das dejeções produzidas variam conforme a etapa de produção, o número de animais e o tipo de tecnologia utilizada, podendo variar entre 7,5 a 115 litros de dejetos por animal, por dia (PERDOMO *et al.*, 2003).

Além do volume, em sua constituição o dejetos de suíno é bastante complexo e seus constituintes representam uma exorbitante carga de poluentes quando comparados com outros efluentes. Na Tabela 1 são apresentados valores médios de algumas propriedades físicas e químicas encontradas nos efluentes da suinocultura (KUNZ, 2005) em comparação com valores observados para efluentes sanitários.

Tabela 1 – Comparação entre propriedades físicas e químicas de efluentes da suinocultura e efluentes sanitários.

Parâmetros	Sanitário¹	Suíno²
pH	6 - 8	7 - 8
DQO (mg L ⁻¹)	250 - 1000	65000
DBO ₅ ²⁰ (mg L ⁻¹)	110 - 400	34000
N _{NTK} (mg L ⁻¹)	20 - 85	4500
P _{TOTAL} (mg L ⁻¹)	4 - 15	1600

Fonte: 1 - Metcalf, 2003; 2 – Kunz, 2005.

Outros constituintes, como metais, também são encontrados em grande diversidade e serão comentados de forma mais detalhada no item 2.2.

2.1.2 Impacto ambiental da atividade suinícola

Devido ao grande volume, a complexidade e as altas concentrações de alguns constituintes, as dejeções do sistema de produção de suínos representam grande risco ambiental às regiões produtoras, principalmente a contaminação de ambientes aquáticos.

Segundo o relatório do Consórcio Lambari, 67% das propriedades investigadas apresentaram déficit na capacidade de armazenamento dos resíduos, estimando o excedente médio de aproximadamente 138 m³ de dejetos por ano, por propriedade (PILLON *et al.*, 2003).

Este quadro é freqüentemente relacionado ao fato de cerca de 90% das fontes de água potável dos municípios que fazem parte da Associação dos Municípios do Alto Uruguai Catarinense (AMAUC) estar inapropriadas para o

consumo humano (PESSOTTO, 2005). O risco ambiental pode ocorrer por contaminação direta em corpos de água de superfície ou através de lixiviação e percolação no solo, atingindo águas subterrâneas, principalmente para espécies como fosfatos, nitratos, nitritos e metais (KRAPAC *et al.*, 2002; KUNZ, 2006).

Na região Sul do Brasil esta situação torna-se mais grave pelo fato das regiões produtoras estarem localizadas sobre um dos maiores reservatórios de água potável subterrânea, o aquífero Guarani. A disposição inadequada dos rejeitos animais nessa região é de extrema importância, pois pode proporcionar a degradação da qualidade da água, inviabilizando seu uso (SEGANFREDO, 2002).

2.2 Metais na suinocultura

2.2.1 Importância

Um grande número de metais é essencial para várias funções fisiológicas em animais e participam diretamente em seu metabolismo. Por exemplo, cobre é essencial para o metabolismo do Fe(II) e proteção de tecidos contra o estresse oxidativo. Zinco é um co-fator para mais de 300 metaloenzimas. (Jondreville *et al.*, 2003). Na Tabela 2 são apresentados exemplos de funções de alguns metais utilizados na nutrição animal.

Tabela 2 – Exemplos de funções enzimáticas, não-enzimáticas ou de interação de metais, empregados na nutrição, com alguns processos metabólicos de animais.

Metal	Função/Interação
Co	Não-enzimática: constituinte da cobalamina ou vitamina B12.
Cr	Não-enzimática: metabolismo de proteínas, glicose e lipídeos.
Cu	Enzimática: citocromo oxidase, oxidação da lisina, pigmentação da pele. Não-enzimática: promotor de crescimento.
Fe	Enzimática: oxidação aeróbia de carboidratos, proteção contra superóxido.
Mn	Enzimática: formação da uréia, metabolismo do piruvato.
Mo	Enzimática: metabolismo da purina, oxidação de sulfetos.
Ni	Não-enzimática: aumento da rigidez óssea.
Zn	Enzimática: formação de CO ₂ , metabolismo de proteínas, metabolismo de álcoois, dismutação de superóxido. Não-enzimática: controle de eczemas.

Fonte: Bolan *et al.*, 2004.

Esses metais atuam como catalisadores ou co-fatores em sistemas enzimáticos, participando de forma não específica como íons metálicos ativadores de enzimas ou com alta especificidade na formação de complexos, com sítios ativos específicos, chamados de metaloenzimas (BOLAN *et al.*, 2004).

Devido a estes fatos uma grande quantidade de sais minerais são adicionados à formulação da ração animal, principalmente sais contendo Cu e Zn na ração suína. Devido à baixa capacidade de aproveitamento digestivo do suíno é necessário a adição de concentrações muito superiores as necessárias pelo animal.

2.2.2 Fontes e ocorrência de metais em dejetos de animais

A principal fonte de metais nas dejeções de animais provém da alimentação. Isso é decorrente do ao grande número de metais que são adicionados na alimentação animal, não somente como nutrientes essenciais, mas também como suplementos para melhora da saúde e eficiência alimentar. Essa relação se agrava, pois a maior porção dos metais ingeridos é excretada nas fezes e urina, principalmente para suínos, fazendo com que as concentrações dos metais encontrados nas dejeções dependam primariamente dos constituintes da dieta (BOLAN *et al.*, 2004).

Vários pesquisadores relatam a relação direta entre o aumento de dosagens de metais, principalmente Cu e Zn, na alimentação animal, com o aumento das concentrações dos mesmos nas dejeções (VELLENGA *et al.*, 1992; NAHM, 2002). Por exemplo, Kornegay *et al.* (1976) observaram que 90% do Cu administrado na dieta de suínos é excretado nas fezes. Observaram também que o aumento da concentração de Cu na dieta de 7 a 10 mg kg⁻¹ para 250 a 370 mg kg⁻¹ proporcionou o aumento de concentração de Cu nas fezes de 59 a 88 mg kg⁻¹ para 1300 a 2300 mg kg⁻¹, respectivamente. De forma similar, Sutton *et al.* (1984) observaram aumento de uma ordem de grandeza na concentração de Cu nas fezes de suínos através da suplementação de Cu na dieta com administração de 250 mg kg⁻¹ de CuSO₄.

Alguns elementos são ministrados na alimentação de suínos para melhorar a absorção de nutrientes e, conseqüentemente, contribuir na eficiência alimentar. Como exemplo, podemos citar a administração de As, Cd e Cr, que podem promover ganho de massa corpórea do animal com maior rapidez, devido à melhora na

eficiência alimentar e na absorção de elementos como N e P. Porém, esses metais em altas concentrações são tóxicos para os animais e contribuem para a contaminação ambiental através das fezes. (LINDEMANN *et al.*, 1995; LINDEN *et al.*, 2001)

Outras prováveis fontes de metais provêm da ingestão de nutrientes contendo contaminação intrínseca, ou ingredientes alimentares de baixa pureza ou, ainda, por ingestão de solo contaminado (BOLAN *et al.*, 2004).

Por exemplo, Linden *et al.* (2001) avaliaram a incidência de Cd em suínos criados em sistemas convencionais com alimentação através de rações formuladas industrialmente e em sistemas de produção com pastagem natural. Encontraram maiores concentrações de Cd nas dejeções dos animais alimentados em sistema natural, apesar de encontrarem maiores concentrações de Cd nos constituintes da alimentação preparada industrialmente. Os autores verificaram que no processo de deglutição, os suínos criados em sistema natural, ingeriam solo, e atribuiu a isso a maior incidência e ocorrência do elemento.

2.2.3 Ecotoxicidade

Os metais, por interagirem diretamente em processos metabólicos de todos os tipos de organismos vivos, quando presentes acima de determinadas concentrações podem causar toxicidade e o desequilíbrio de ecossistemas. Alguns metais mostram-se tóxicos mesmo quando presentes em baixas concentrações, além de também possuir propriedades cumulativas em órgãos e tecidos animais, propagando-se e concentrando-se ao longo da cadeia alimentar.

Como exemplo pode-se citar o Cd que representa risco a biodiversidade por participar de processos químicos bastante similares ao Zn e, estes dois metais, serem concorrentes em vários processos geoquímicos e bioquímicos. Particularmente, o Cd pode substituir o Zn ligado a algumas enzimas e, por meio disso, alterar a estrutura da enzima e enfraquecer sua ação catalítica. Outro exemplo é o Pb, que além de ser cumulativo, sua incidência em mamíferos esta correlacionada a distúrbios ao sistema nervoso central, também por interação com processos enzimáticos (MANAHAN, 2001).

Por sua vez, o controle da emissão de metais, principalmente em ambientes aquáticos, deve ser controlado para evitar efeitos fisiológicos, toxicológicos e

ecológicos adversos da sua interação com a biota. Enquanto alguns metais podem ser essenciais para o desenvolvimento de organismos vivos até determinadas concentrações ótimas, exercendo toxicidade acima destas, outras espécies já apresentam elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações. Além das espécies formadas pelo metal, a biodisponibilidade e a toxicidade também dependem do tipo de organismo envolvido. Na Figura 1 estão demonstradas as relações entre essencialidade e toxicidade através da disponibilidade de diferentes formas de Cu para o crescimento de fitoplâncton (STUMM *et al.*, 1996).

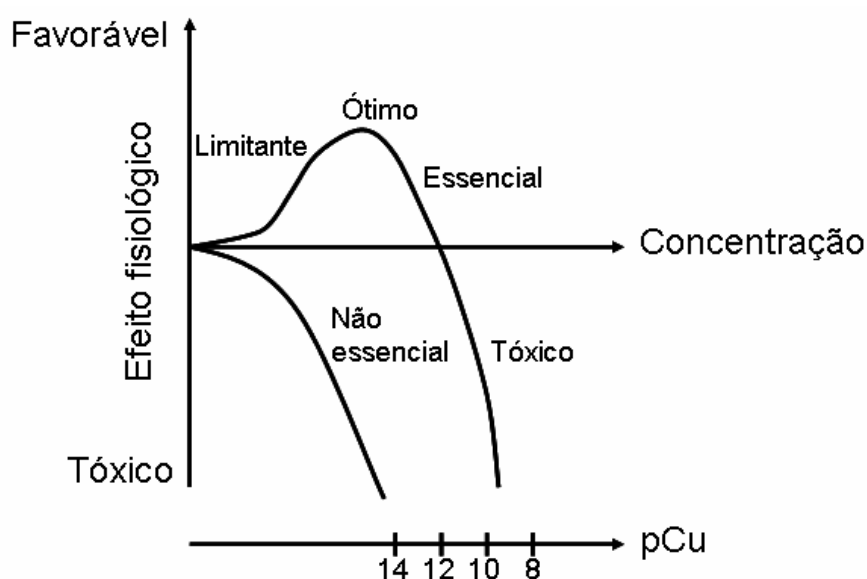


Figura 1 – Relação entre concentração de cobre e efeitos fisiológicos com exemplificação da relação de essencialidade e toxicidade de Cu^{2+} para crescimento de fitoplâncton.

Fonte: Stumm *et al.*, 1996.

Porém, a elucidação e o controle das transformações que podem ocorrer com os metais quando dispersos no meio ambiente torna-se difícil, pois são inúmeras as interações e espécies resultantes. A Figura 2 apresenta alguns mecanismos de interação com células bacterianas, dentre as principais pode-se citar a adsorção dos metais na parede celular, a interação dos metais entre ácidos orgânicos produzidos pelos microorganismos, formando complexos solúveis e insolúveis que podem ser assimilados pelas células, e a oxidação ou redução dos metais (BITTON, 2005).

Em alguns casos a ocorrência de vários metais pode comprometer sistemas biológicos de tratamento de efluentes. A atividade metabólica dos microorganismos pode provocar a solubilização, precipitação, quelatação, biometilação ou volatilização

dos diferentes metais e pode resultar em inibição de processos tanto aeróbios como anaeróbios de tratamento de efluentes.

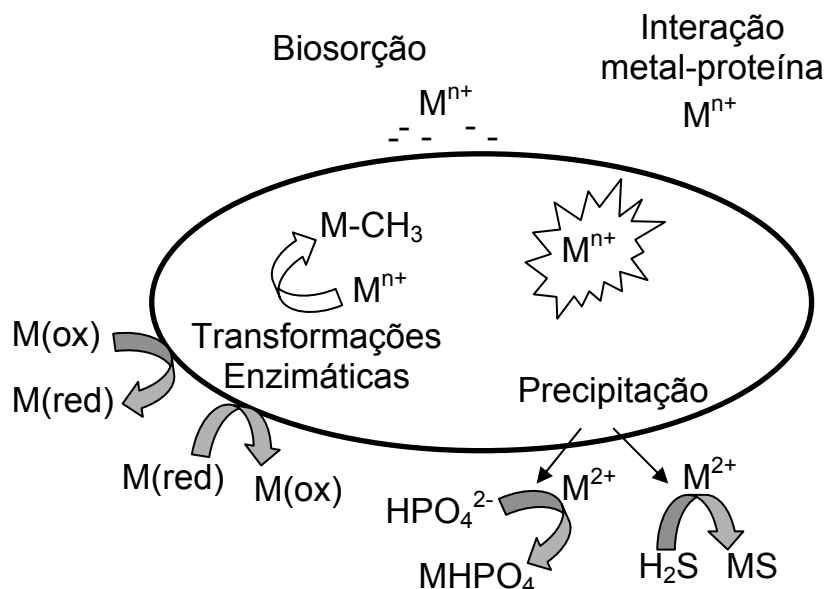


Figura 2 – Processos de resposta bacteriana à presença de metais. Fonte: Bitton, 2005.

Pode-se citar, como exemplo, os processos de inibição da atividade metanogênica em processos anaeróbios onde estão envolvidos como inibidores o Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Em particular, Cu, Ni e Zn já são conhecidos como bastante tóxicos em sistemas biológicos, mesmo na presença de baixas concentrações das suas formas solúveis, sendo que estes metais estão associados com a maioria dos problemas de toxicidade em sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes (CHERNICHARO, 1997). Em sistemas de lodo ativado a ocorrência de metais como cobre e zinco podem promover a desagregação dos flocos da biomassa e aumento da concentração do Fe solúvel, comprometendo a remoção de carbono e processos de nitrificação (BITTON, 2005).

2.3 Legislação e reuso da água

A legislação nacional vigente regulamenta os valores máximos de concentração dos constituintes de águas residuárias para o descarte em corpos de água receptores (CONAMA, 2005), inviabilizando o descarte direto dos efluentes da produção de suínos. Em contrapartida, através da implementação da Política

Nacional de Recursos Hídricos é outorgada e facultada a cobrança pelo uso dos recursos hídricos brasileiros (BRASIL, 1997), é dada ênfase ao uso sustentável da água, tornando cada vez mais difundido o conceito de reuso da água em função da necessidade de equilíbrio entre a disponibilidade e o consumo de água.

Uma alternativa prática é o reuso na irrigação agrícola, porém a qualidade das águas residuárias a serem reutilizadas também deve ser controlada. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) recomenda limites para o uso de águas residuárias na irrigação agrícola quando metais estão presentes em determinadas concentrações (U.S. EPA, 2004).

Por sua vez, a adequação da atividade produtora de suínos e a adequação aos moldes da legislação ambiental, apesar de pouco difundido, tornam necessário o emprego de técnicas de tratamento dos efluentes da atividade. Segundo o Termo de Ajuste de Conduta da Suinocultura (EMBRAPA, 2006), fica designado aos empreendimentos da atividade sua adequação e implementação de boas práticas no manejo e tratamento dos resíduos gerados para permitir seu licenciamento ambiental, situação que não é realidade atualmente e que encontra sérias dificuldades de adaptação e regularização.

2.4 Separação sólido-líquido

Pela alta complexidade da matriz e ao impacto ambiental proporcionado pelos dejetos de suínos, novas alternativas de tratamento vem sendo investigadas, envolvendo sistemas compactos. As principais vantagens destes sistemas são: o maior domínio dos processos e procedimentos, o aumento da eficiência de tratamento, a redução do tempo e necessidade de áreas menores para construção das unidades de tratamento (KUNZ, 2005).

Em locais onde há sistemas de tratamento, os sistemas de separação de fases para o tratamento de efluentes animais são geralmente técnicas primárias, para posterior tratamento em sistemas biológicos (VANOTTI, 2004). Procedimentos de separação sólido-líquido são recomendados e muitas vezes desenvolvidos para permitir melhor eficiência de tratamento para posterior emprego de sistemas biológicos (METCALF, 2003).

Geralmente, sistemas de separação de sólidos removem acima de 80% do teor de sólidos totais contidos nos efluentes da produção intensiva de animais,

reduzindo o volume ou a carga de poluentes a serem tratados. Estes sistemas podem ser divididos em três partes: primeiramente são empregados procedimentos de peneiramento para remoção de sólidos grosseiros de granulometria entre 1 a 5 mm de diâmetro, podem ser utilizados sistemas simples de decantação, ou então, pode ser realizado o emprego de sistemas mais refinados de separação através da ação agentes de clarificação (BURTON, 2006). Finalmente, são utilizados clarificantes, para agregação e remoção de sólidos de menor diâmetro e de substâncias em suspensão.

2.4.1 Natureza dos materiais em suspensão nos efluentes

Os efluentes são caracterizados por apresentar-se na forma de dispersões ou suspensões coloidais. As dispersões apresentam partículas dispersas com diâmetro médio superior a 1 μm . As suspensões coloidais apresentam partículas com diâmetro médio compreendido entre 10^{-3} e 1 μm (DI BERNARDO, 2002). Estas partículas, quando em suspensão, possuem propriedades elétricas que criam forças de repulsão e evitam sua aglomeração e sedimentação naturalmente, não podendo ser removidas por processos físicos convencionais (ECKENFELDER, 1989).

A superfície do material em suspensão torna-se, em geral, parcialmente negativa devido à dissociação de grupos funcionais ácidos da superfície e por adsorção de íons. Essa superfície polariza moléculas de água vizinhas e as atrai formando uma camada difusa, que por sua vez induz forças de repulsão entre as partículas e torna a suspensão estável (MAXIMOVA *et al.*, 2006).

Por apresentarem carga superficial negativa, estes colóides possuem uma camada com elevada densidade de íons positivos próximos à superfície, denominada camada de Stern ou camada compacta. A partir daí se forma a camada difusa, na qual a concentração de íons é menor e a interface entre essas duas camadas é denominado plano de cisalhamento. Este arranjo cria uma dupla camada elétrica estabelecendo duas diferenças de potenciais, chamados de potencial de Stern e o potencial Zeta (DI BERNARDO, 2002).

A combinação dos efeitos de repulsões eletrostáticas e atrações de van der Waals entre duas partículas em um fluido é descrita pela teoria Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). Esta teoria assume que ambas as forças de interação são aditivas e apresentam como resultado uma função, a qual está demonstrada no

diagrama da Figura 3. Neste diagrama, na forma de energia potencial, pode ser observada a barreira de energia necessária para que as partículas se aproximem ou se distanciem (MAXIMOVA *et al.*, 2006).

As interações também estão correlacionadas com características hidrofílicas ou hidrofóbicas. Colóides hidrofóbicos possuem pouca afinidade pelo meio líquido, nesse caso a água, e são facilmente removidos pela interação com eletrólitos. Colóides hidrofílicos, como proteínas, apresentam grande afinidade pelo meio líquido e necessitam maior interação com outras espécies para promover a desestabilização do colóide e, conseqüentemente, a separação das fases (METCALF, 2003; ECKENFELDER, 1989).

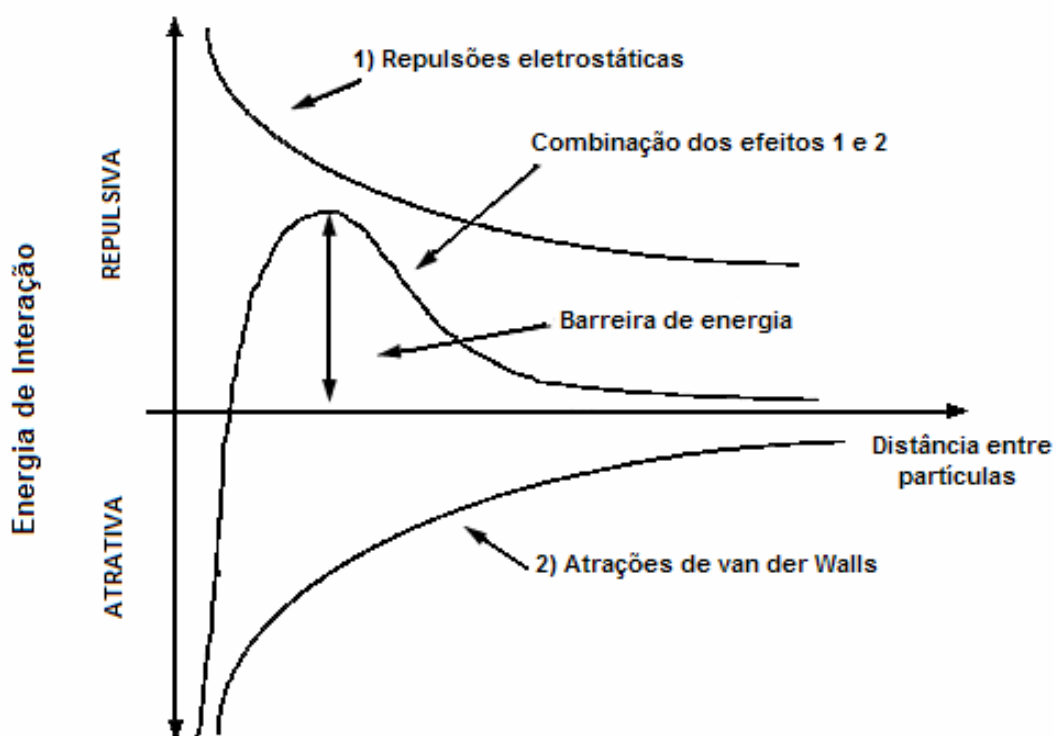


Figura 3 – Representação da teoria Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO).

Fonte: Thomas *et al.*, 1998.

2.4.2 Mecanismos de coagulação e floculação

Vários autores diferenciam os fenômenos de separação sólido-líquido quando utilizados agentes clarificantes. O primeiro processo, denominado químico, ou coagulação, envolve a desestabilização química e a colisão entre partículas de um colóide e de um sal inorgânico ou de um polieletrólito. No segundo processo,

denominado físico, ou floculação, ocorrem somente colisões entre essas partículas geradas na primeira etapa, formando partículas maiores, ou flocos, promovendo ou melhorando a sedimentação (BITTON, 2005).

Nas Figuras 4 e 5 estão demonstradas de forma esquemática as etapas gerais e operações unitárias envolvidas no processo de clarificação, onde estão envolvidos os fenômenos de coagulação, floculação e decantação.

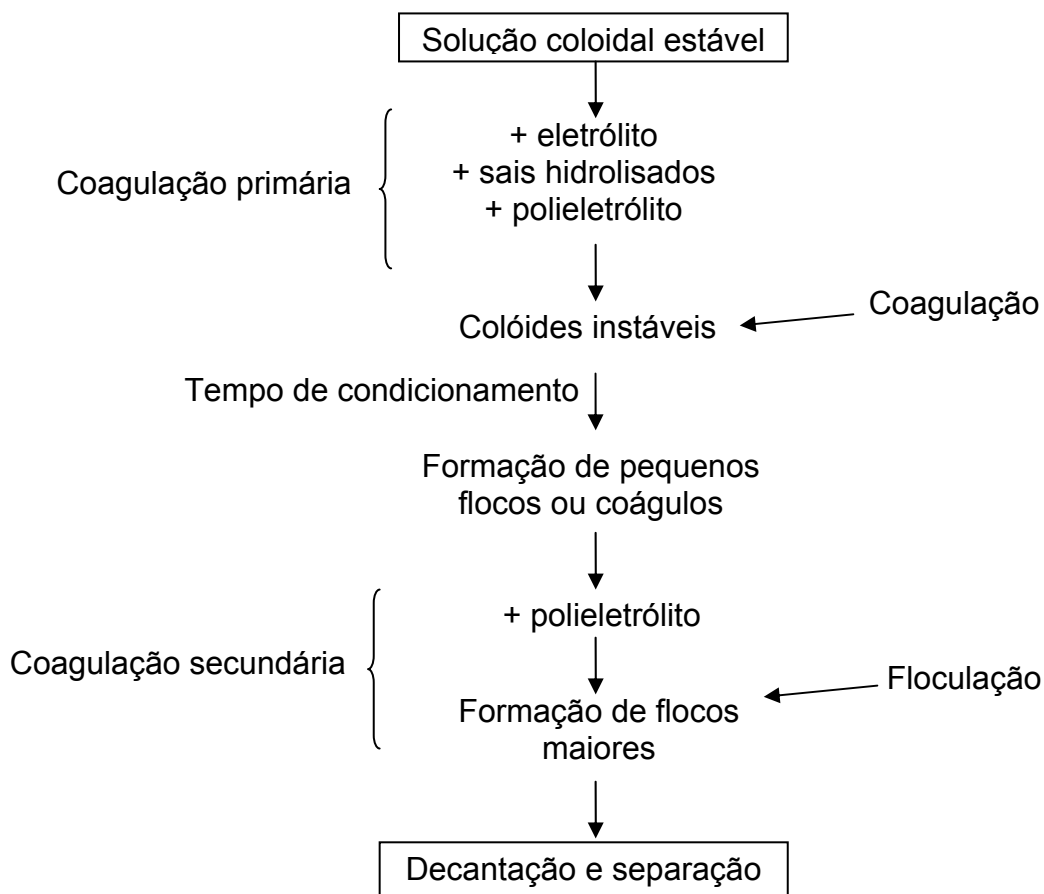


Figura 4 – Fluxograma de etapas do processo de separação sólido-líquido empregando agentes coagulantes e floculantes. Fonte: Mortimer, 1991.

Atualmente se considera quatro mecanismos de ação distintos que resultam na coagulação de partículas coloidais (DI BERNARDO, 2002). O primeiro caracteriza-se pela compressão da camada difusa, onde a aplicação de eletrólitos indiferentes aumenta a densidade de cargas desta camada e, conseqüentemente, diminuem a esfera de influência das partículas, prevalecendo as forças de van der Waals. O segundo mecanismo envolve a adsorção das partículas coloidais e neutralização de cargas. A atração entre a superfície do colóide e a espécie

adsorvida resulta de interações como ligação de hidrogênio, reações de coordenação, ligações covalentes e reações de troca iônica. Também podem ser aplicados sais hidrolisáveis que exercem mecanismos de varredura através da formação de precipitados e, por consequência, as partículas coloidais portam-se como núcleos de condensação e acabam co-precipitando.

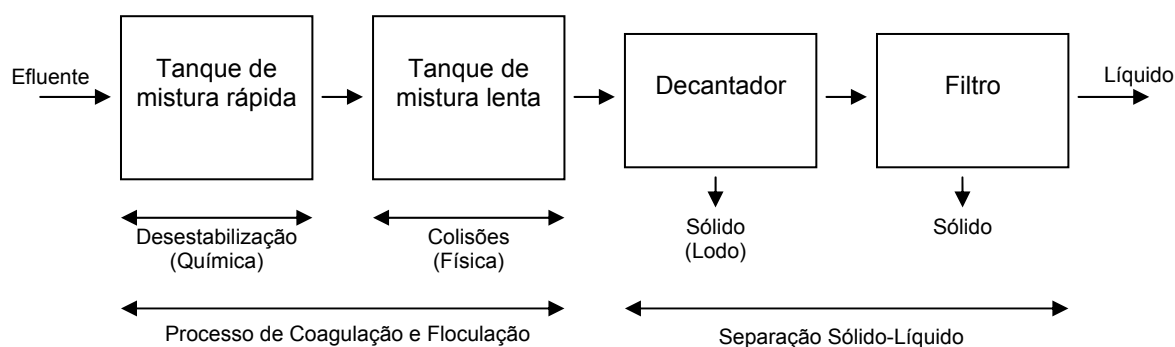


Figura 5 – Esquema das seqüências de operações unitárias do processo de separação de fases em tratamento de efluentes com emprego de coagulação e floculação. Fonte: Bitton, 2005.

Por último temos o mecanismo de adsorção e formação de pontes, ação exercida pelos polieletrólitos. Os polieletrólitos possuem a capacidade de atrair e adsorver as partículas coloidais, desestabilizando-as, por possuírem grupos funcionais parcialmente carregados e posteriormente realizar um entrelaçamento das cadeias poliméricas e englobar as partículas em suspensão promovendo sua precipitação com a formação de flocos.

Segundo Thomas *et al.* (1998), os fenômenos de transporte e colisões entre partículas, em um fluido, estão diretamente ligados às forças hidrodinâmicas e ocorrem devido a variações locais em suas velocidades. Essas variações ocorrem devido ao movimento Browniano térmico das partículas (interação pericinéctica), aos gradientes de velocidade de mistura (interação ortocinéctica) e as diferenças de velocidade de sedimentação individual das partículas. Porém, a capacidade de ultrapassar a barreira de energia que distancia as partículas em suspensão e proporcionar a formação de flocos estáveis depende estritamente da natureza das partículas, como por exemplo, da carga superficial e dos grupos funcionais presentes nas substâncias (MAXIMOVA *et al.*, 2006). Quando polieletrólitos ou sais hidrolisados são usados, as espécies carregadas adsorvem na superfície da

partícula, neutralizando sua carga e diminuindo a barreira de energia necessária para que as partículas colidam e unam-se.

2.4.3 Polieletrólitos

Os polieletrólitos são polímeros orgânicos, de origem sintética ou natural, que apresentam solubilidade em água e ao longo de sua cadeia polimérica possuem grupos funcionais podendo apresentar características de carga neutra, positiva ou negativa. Por possuírem essas características de forma diferenciada, os polieletrólitos são classicamente divididos em não-iônicos, catiônicos e aniônicos (ECKENFELDER, 1989).

A dissociação destes grupos funcionais em meio aquoso é responsável pela formação de cargas que, por sua vez, interagem eletrostaticamente com as cargas parciais da superfície das partículas em suspensão do efluente. Outra forma de ação é a interação entre partes hidrofóbicas do polímero e da substância em suspensão.

Devido às diferenças estruturais, esses polímeros podem, ou não, exercer interação entre eles. Vários motivos podem influenciar nas interações, tanto devido a sua massa molar, quanto ao caráter de carga atribuída aos grupos funcionais ou mesmo ao espaçamento desses grupos.

Tem sido crescente o uso destes polímeros em sistemas de separação sólido-líquido devido ao fato de gerarem subprodutos de menor toxicidade e risco ambiental, em comparação com subprodutos do uso de sais inorgânicos contendo altas concentrações de metais.

Outro fator que beneficia o uso destes polímeros é seu caráter biodegradável frente a sistemas enzimáticos e microbiológicos. Por outro lado, a aplicação de coagulantes a base de sais inorgânicos, como sulfato de alumínio e cloreto férrico, pode inviabilizar o reaproveitamento da fração sólida (lodo) devido ao teor de metais nela contido, enquadrando o lodo como um resíduo perigoso e tendo que ser destinado para local específico e controlado. De mesma forma, também podem comprometer o reaproveitamento ou descarte da fração líquida quando aplicados em excesso ou não separados de forma eficiente da fração líquida. Outro fator que limita o uso desses sais é a forte dependência do pH do meio, devido à necessidade de hidrólise. (DUAN e GREGORY, 2003)

Zhang e Lei (1998) verificaram boa relação entre o emprego de sais inorgânicos como coagulantes e polieletrólitos a base de poliacrilamida como auxiliares de coagulação para separação sólido-líquido em dejetos de suíno. Estes pesquisadores relatam a melhora na eficiência de separação de fases através do emprego conjunto dos polieletrólitos, porém, os autores não avaliaram os teores de Al e Fe residuais no efluente tratado.

Fan *et al.* (1999) substituíram totalmente o emprego de sais inorgânicos por polieletrólitos. Neste trabalho, os autores demonstraram remoções de turbidez superiores a 80%, em soluções sintéticas de alumina, através da combinação de ácido poliacrílico, de baixa massa molecular e na forma aniônica, em conjunto com copolímero de acrilamida e sal quaternário de acrilato, de alta massa molecular e na forma catiônica. Os autores atribuíram a eficiência de separação à possível interação entre os polieletrólitos, através da adição seqüencial, aos processos de adsorção de partículas devido ao entrecruzamento das cadeias poliméricas e destacaram a vasta aplicação industrial da metodologia devido à baixa toxicidade dos subprodutos da separação.

2.4.3.1 Poliacrilamidas

Os polieletrólitos de acrilamidas são, na maioria, produzidas sinteticamente através da copolimerização de monômeros do ácido acrílico e/ou monômeros de sais de acrilamida. Suas características dependem da quantidade de substituintes ligados ao nitrogênio e da intercalação dos monômeros presentes (FAN *et al.*, 2000).

Poliacrilamidas aniônicas são polímeros contendo grupos funcionais carregados negativamente, geralmente produzidas na presença de sais de metal alcali ou amônio. As poliacrilamidas catiônicas são polímeros contendo grupos funcionais carregados positivamente, produzidos através da copolimerização com proporções variáveis de amino-derivados de ácido acrílico ou ésteres de ácido metacrílico (MORTIMER, 1991).

Na Figura 5 são mostradas as estruturas dos monômeros principais constituintes das poliacrilamidas.

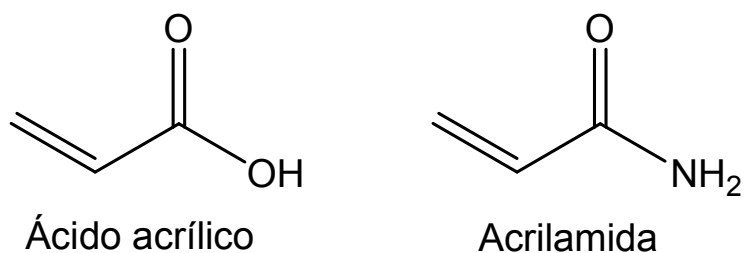


Figura 6 – Estrutura dos monômeros formadores das poliacrilamidas. Fonte: Bulatovic, 1999.

2.4.3.2 Taninos

Dentre o grupo de polieletrólitos naturais destacam-se os taninos vegetais, que representam um grupo de compostos fenólicos de grande interesse econômico e ecológico, por serem de fonte renovável. A flora brasileira possui uma das maiores fontes de árvores tanantes do mundo, o que facilita sua extração e utilização. Os estudos com os taninos têm se desenvolvido gradativamente, elucidando a variabilidade e complexidade dos compostos e aumentando a gama de aplicações (SILVA, 1999).

Os taninos são componentes do metabolismo secundário vegetal, onde exercem vasta importância nas interações entre a planta e seu ecossistema. Por exemplo, a ação como fago-inibidores contra herbívoros ou como agentes antimicrobianos. São substâncias de estrutura complexa, com massa molecular variando entre 500 a 3000 Da, pertencendo a um grupo de substâncias denominadas de “glicosídeos polifenólicos”, podendo apresentar-se na forma de ésteres ou heterosídeos (MONTEIRO *et al.*, 2005; DRESSLER, 1994).

Suas principais características são a solubilidade em água e a capacidade de ligar-se a proteínas e alcalóides, formando complexos insolúveis. Essa interação ocorre, provavelmente, através de interações hidrofóbicas e, principalmente, por pontes de hidrogênio entre os grupos fenólicos dos taninos e determinados sítios das proteínas, tornando bastante estáveis os complexos formados (MONTEIRO *et al.*, 2005).

A estabilidade dos complexos irá depender da natureza do composto ligante, podendo ser degradados por ação enzimática através do rompimento das ligações nas funções ésteres. Além disso, a elevação do pH leva a ionização dos grupos hidroxila fenólicos, e, por consequência, a inibição da capacidade de formar ligações do tipo pontes de hidrogênio. (TEMPEL, 1982)

Segundo a estrutura química, os taninos são classificados em dois grupos: hidrolisáveis e condensados. Os taninos hidrolisáveis consistem de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos glicosilados. Os taninos condensados são polímeros de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, largamente encontrados nos vegetais, por tratar-se de produtos do metabolismo do fenilpropanol. (MONTEIRO *et al.*, 2005).

Na Figura 7 são apresentadas estruturas representativas de tanino hidrolisável e suas principais subunidades. Também é mostrada a fórmula estrutural de um exemplo de polieletrólito catiônico derivado do extrato da casca de acácia negra, representante do grupo dos taninos condensados, e fórmula estrutural do flavan-3,4-diol, principal constituinte deste grupo.

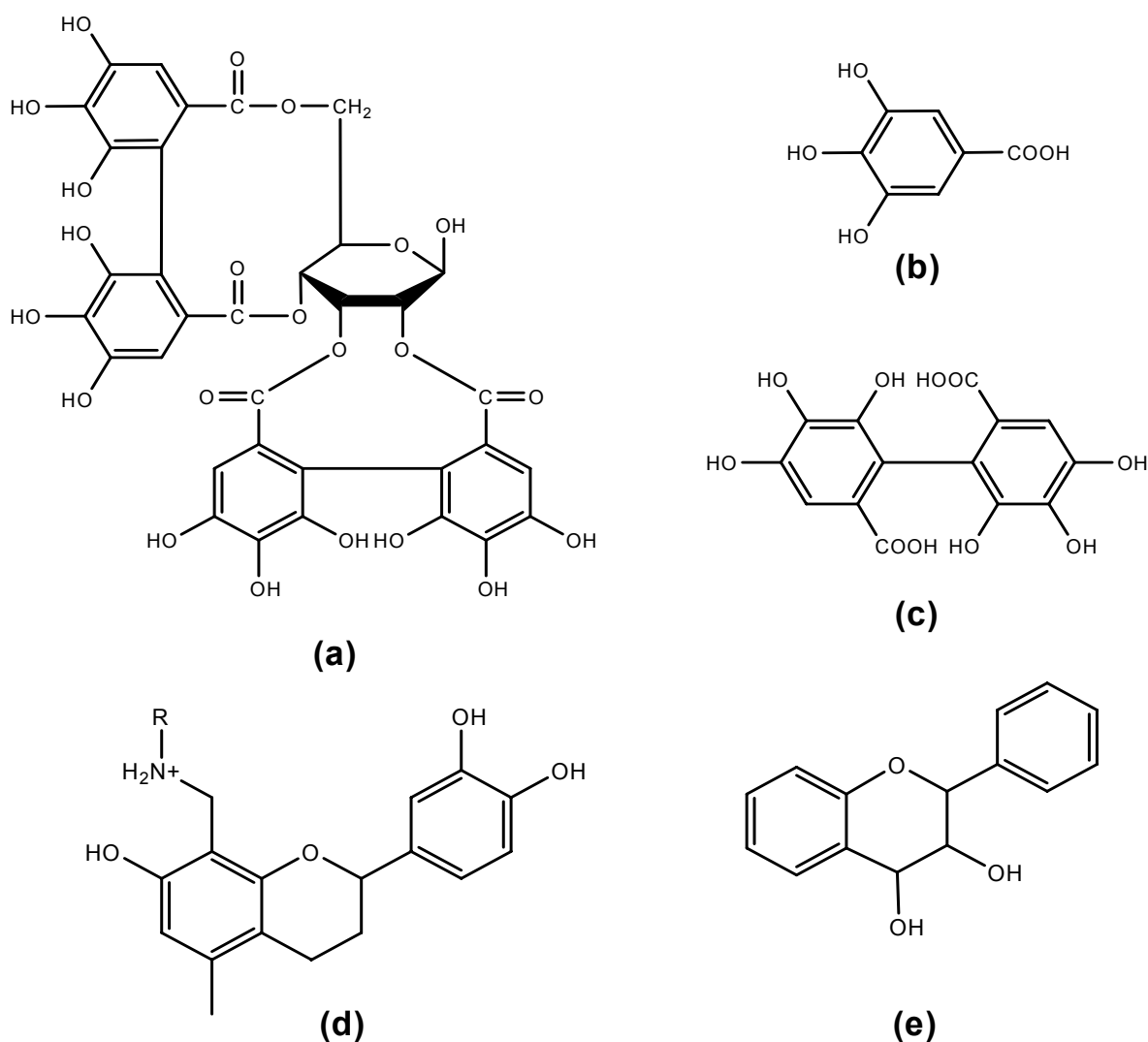


Figura 7 – Estrutura representativa de tanino e subunidades de tanino. (a) tanino hidrolizável; (b) ácido gálico; (c) ácido hexahidroxi-dibenzóico; (d) polieletrólito; (e) flavan-3,4-diol.

Fonte: Tempel, 1982; Di Bernardo, 2002.

A rota conhecida para a produção de polieletrólitos a base de extratos contendo taninos é realizada a partir da modificação estrutural de taninos condensados, geralmente formando aminas quaternárias, através da reação de Mannich. Essa modificação permite tornar o polieletrólito mais eficiente por adquirir propriedades elétricas mais acentuadas, tornando o um polieletrólito do tipo catiônico forte. A reação de Mannich é demonstrada na Figura 8, onde ocorre em quatro etapas: (a) formação do intermediário íon imínio, (b) formação do enol, (c) formação da ligação carbono-carbono paralelamente à transferência de prótons para (d) formação da amina quaternária.

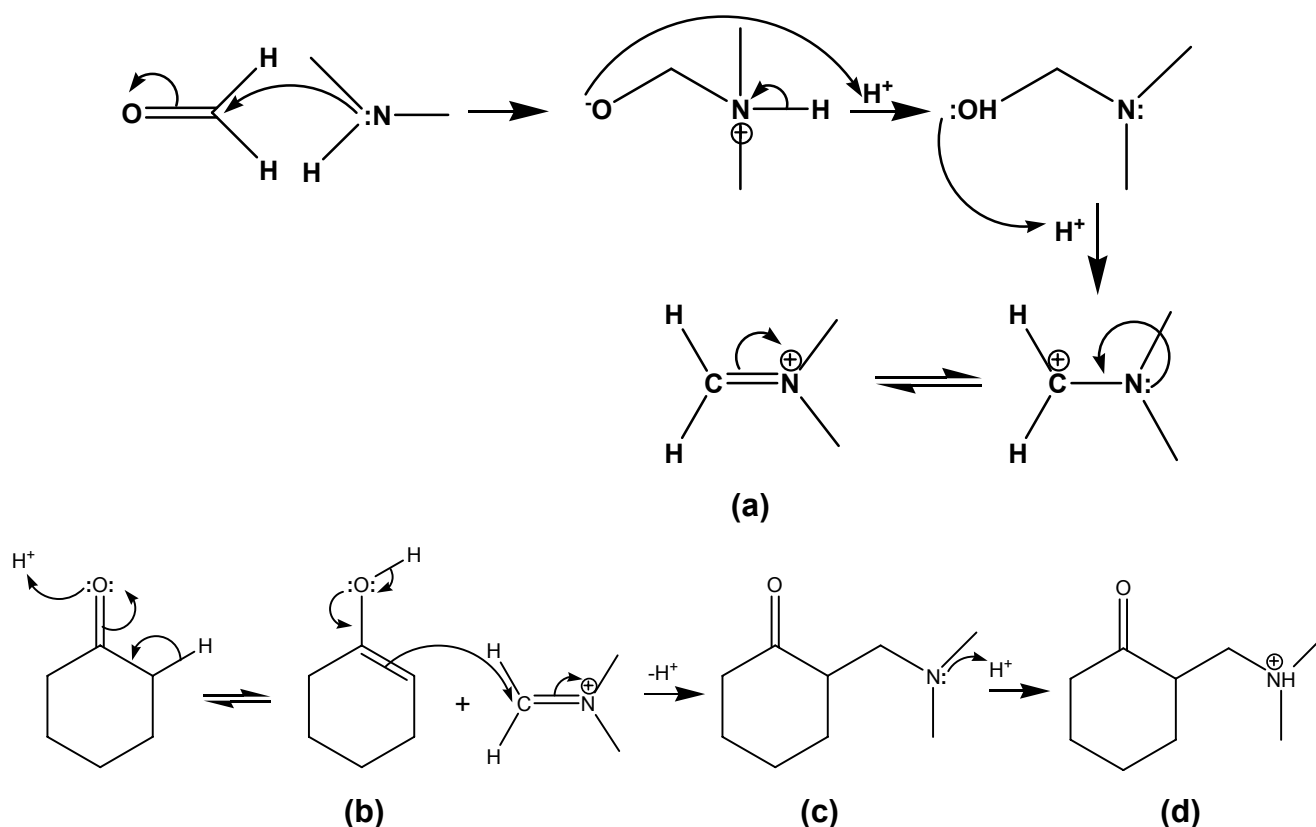


Figura 8 – Mecanismos conhecidos para a reação de Mannich. Fonte: Vollhardt & Schore (2007).

A ação dos taninos como coagulantes se dá, principalmente, devido a presença do grupamento funcional amina quaternária, pois permite maior interação com proteínas e exercer com maior intensidade o mecanismo de adsorção e formação de pontes.

Normalmente os extratos modificados contendo estes compostos dispensam o uso de alcalinizantes. Isso reduz etapas e custos do processo de separação, além de gerar volumes menores de lodo quando comparado com processos utilizando sais inorgânicos.

Cruz (2004) comparou o emprego de tanino, em comparação com sulfato de alumínio, para a separação de fases em efluente de lavanderia industrial. O autor verificou semelhança entre a qualidade do efluente tratado após o uso de ambos os floculantes, não necessitando ajuste de pH para o emprego de tanino.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

O efluente estudado é proveniente de duas granjas produtoras de suínos, envolvendo todas as fases de produção (gestação, maternidade, creche, crescimento e terminação), com capacidade de produção conjunta de 3800 animais e geração diária de 36 m³ de dejetos. São localizadas no Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) em Concórdia, SC.

As dejeções das instalações produtoras de suínos são armazenadas em sistema de calhas coletoras e posteriormente enviadas por gravidade ao sistema de tratamento. Como demonstrado no fluxograma da Figura 9, ao alcançarem a Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS), passam por uma caixa de amortecimento de vazão com comportas reguláveis e posteriormente por uma peneira rotatória. São homogeneizadas em tanque de equalização, com capacidade de 40 m³, sob agitação constante. Em seqüência, o efluente é bombeado até os decantadores, recebendo a adição de floculantes e em seguida é tratado por sistemas biológicos anaeróbio e aeróbio.

Com exceção aos ensaios de distribuição dos metais nas frações sólidas, as amostras de efluentes foram coletadas após a separação em peneira rotatória de 2 mm para retirada de sólidos grosseiros e após homogeneização em tanque de equalização.

As amostragens para monitoração e caracterização dos teores de metais foram realizadas no período de abril de 2005 a agosto de 2006, em intervalos de tempo aleatórios, em duplicata e utilizando frascos de polipropileno de 50 mL, previamente descontaminados com HNO₃ 10% (v/v) e água. Após, as alíquotas de 50 mL foram acidificadas com 250 µL de HNO₃ concentrado e mantidas em temperatura de - 8 ± 2 °C até a sua decomposição e a determinação dos metais.

Para a investigação da distribuição de metais nas diferentes frações sólidas sedimentáveis, suspensas e solúveis no efluente, foram coletadas alíquotas homogêneas de 50 mL do efluente bruto (sem peneiramento), alíquotas homogêneas de 50 mL do efluente peneirado (peneira de 2 mm de material

polimérico), e após filtradas em membrana celulósica, com porosidade de 0,45 μm (Millipore, USA). Todas as alíquotas foram acidificadas com 250 μL de HNO_3 concentrado e mantidas sob temperatura de -8 ± 2 $^\circ\text{C}$ até a sua decomposição e determinação de metais.

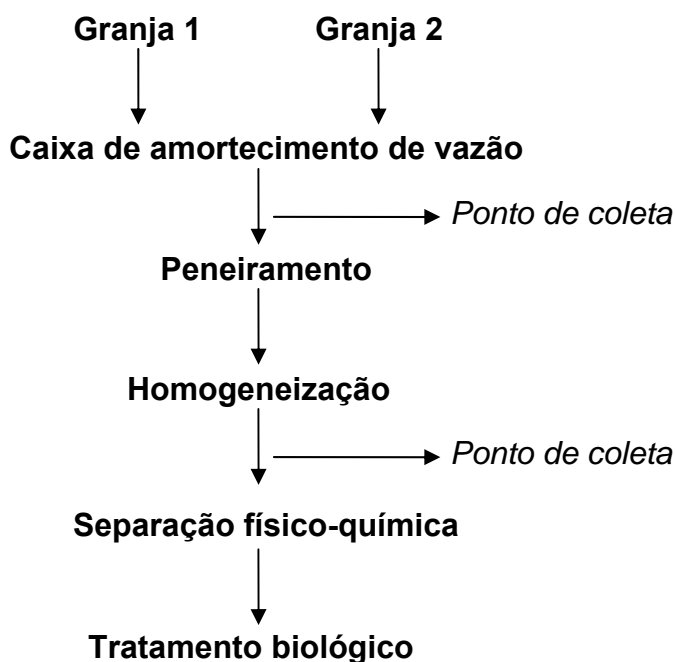


Figura 9 – Fluxograma demonstrativo do processo de captação e tratamento existente para os efluentes das granjas produtoras de suínos da Embrapa Suínos e Aves com destaque aos pontos de amostragem para realização dos ensaios.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Preparo de amostras e determinações de metais

Para as decomposições das amostras foi utilizado sistema de aquecimento em bloco (Velp Scientifica, DK 42, Itália), com tubos de vidro de capacidade de 100 mL. Para as determinações das concentrações de alumínio, bário, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, estrôncio, ferro, magnésio, manganês, níquel, potássio, sódio e zinco empregou-se espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (PerkinElmer[®], modelo Optima 4300, USA). As leituras foram realizadas no modo axial de visualização do plasma, nos comprimentos de onda relacionados na Tabela 3. As vazões otimizadas de argônio para as determinações foram de 0,65 L min^{-1} para o gás nebulizador, 0,2 L min^{-1} para o gás auxiliar e 16 L min^{-1} para o gás principal, com o emprego da potência de

radiofrequência a 1450 W. Foram utilizados nebulizador concêntrico (Meinhard, Tipo A) e câmara de nebulização ciclônica, ambos de vidro.

A seleção dos metais investigados foi realizada após a determinação semi-quantitativa de metais na amostra de efluente estudado e por referências da legislação e literatura.

Tabela 3 – Comprimentos de onda empregados para a determinação dos elementos avaliados.

Elemento	λ (nm)
Al	396,153
Ba	233,527
Ca	317,933
Cd	228,802
Co	228,616
Cr	267,716
Cu	327,393
Fe	238,204
K	766,490
Mg	285,213
Mn	257,610
Na	589,592
Ni	231,604
Pb	220,353
Sr	407,771
Zn	206,200

3.2.2 Separação sólido-líquido

As separações sólido-líquido foram realizadas em equipamento de teste de jarro (Milan, modelo JTC.3P, Brasil) com capacidade de três ensaios simultâneos de 2 L cada, agitação controlada, adição simultânea de reagentes e com graduação dos frascos de separação permitindo leitura direta do teor de sólidos sedimentáveis. As determinações de turbidez foram realizadas empregando-se turbidímetro (Hach, modelo 2100P, USA). As determinações da Demanda Química de oxigênio (DQO) foram realizadas em sistema fechado, sob refluxo, com aquecimento em bloco digestor (Marconi[®], modelo Dry Block MA 4005, Brasil) e determinações realizadas por espectrofotometria (DR 2000, USA). As determinações de sólidos sedimentáveis,

sólidos totais a 105 °C, e pH foram realizadas conforme procedimentos descritos em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

3.3 Reagentes

3.3.1 Preparo de amostras e determinações de metais

Para conservação e decomposição das amostras, para posterior determinação de metais, foi empregado ácido nítrico concentrado (65% m/m) (Carlo Erba, Itália), grau analítico. Este ácido foi destilado em destilador de quartzo (Milestone, modelo duoPUR[®], Itália) abaixo de sua temperatura de ebulição (*subboiling*), descrito neste trabalho somente como HNO₃ concentrado. Para os ensaios de decomposição da amostra também foram utilizados ácido sulfúrico concentrado (98% m/m) (Carlo Erba, Itália), ácido perclórico concentrado (70% m/m) (Merck, Alemanha) e peróxido de hidrogênio 50% (m/m) (Synth, Brasil). Estes reagentes foram de grau analítico.

As soluções para calibração do instrumento para a determinação de metais foram preparadas a partir da diluição de solução estoque multielementar contendo 100 mg L⁻¹ dos elementos (ICP IV, Merck, Alemanha).

Para diluição de reagentes e amostras, lavagem de materiais e outros fins foi utilizada água destilada, deionizada em coluna de troca iônica e, posteriormente, purificada por sistema Milli-Q[®] (Millipore, USA), a qual será denominada nesse trabalho somente como água.

3.3.2 Separações sólido-líquido

Como coagulante foi empregada solução aquosa a 10% (v/v) a partir da forma líquida comercial de polímero orgânico polifenólico (Veta Organic[®], Brazilian Wattle Extracts, Brasil), de caráter catiônico, com baixa massa molecular, derivado da modificação do extrato aquoso da casca da acácia negra (*Acacia Mearnsii*). Comercialmente disponível na forma líquida, contendo 30% de ácido tânico (flavan-3,4-diol). A diluição do coagulante foi realizada em água sob agitação vigorosa durante 15 min. Para fins práticos esta solução será denominada nesse trabalho somente como tanino.

Como auxiliar de coagulação foi empregada solução 0,01% (m/v) de poliacrilamida (PAM) (Ativador Q[®], Brazilian Wattle Extracts, Brasil), de caráter catiônico, comercialmente disponível na forma sólida e granular. Sua solução foi preparada através de dissolução em água, sob leve agitação durante 60 min. Ambas as soluções foram preparadas imediatamente antes de seu uso, evitando, desta forma, perda de eficiência na separação sólido-líquido por degradação dos reagentes.

Para calibração do turbidímetro foram empregadas soluções diluídas a partir de solução estoque 4000 mg L⁻¹ de formazina (Hach, EUA). Para as determinações de DQO foram empregadas solução de dicromato de potássio e solução de sulfato ferroso amoniacal, previamente padronizadas, conforme APHA (1998). Ambos reagentes foram de grau analítico (Merck, Alemanha).

3.4 Materiais diversos

A vidraria e os demais materiais de laboratório foram lavados e descontaminados, por imersão em HNO₃ 10% (v/v) por 24 horas e, posteriormente, enxaguados com água. A calibração dos pipetadores e materiais volumétricos utilizados foram verificados antes do início de cada rotina de trabalho, empregando-se para calibração a densidade específica da água.

3.5 Procedimentos de decomposição de amostras de dejetos peneirados

Foram avaliados três procedimentos para a decomposição das amostras, envolvendo HNO₃ concentrado, HClO₄ a 70% (m/m) e H₂SO₄ concentrado, com emprego ou não de peróxido de hidrogênio. Todos os ensaios foram executados empregando 5 mL de amostra peneirada, em duplicata, totalizando em quatro replicatas. Para avaliação dos métodos foram realizados testes de recuperação. Para isso, foram adicionadas concentrações conhecidas dos metais a serem determinados. Em conjunto foram realizadas decomposições sem adição de amostra, constituindo os brancos analíticos. Na Figura 10 é apresentado o fluxograma contendo as etapas de amostragem e dos procedimentos avaliados para a decomposição das amostras de dejetos de suíno.

As decomposições das amostras de lodo foram realizadas conforme utilização de método 3050b (U.S. EPA SW-846) para decomposição das amostras e determinações elementares realizadas por ICP OES e ICP-MS (CONAMA, 2006).

3.5.1 Mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio

Primeiramente foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado sobre 5 mL de amostra e então aquecida sob refluxo constante durante 5 h. Após arrefecimento foram adicionados 500 µL de H₂O₂ 50% (m/v) e a solução foi aquecida novamente sob refluxo por 1 h, até observação de solução translúcida. Em seguida foi novamente arrefecida e transferida quantitativamente para frascos de polipropileno e aferida a 25 mL com água.

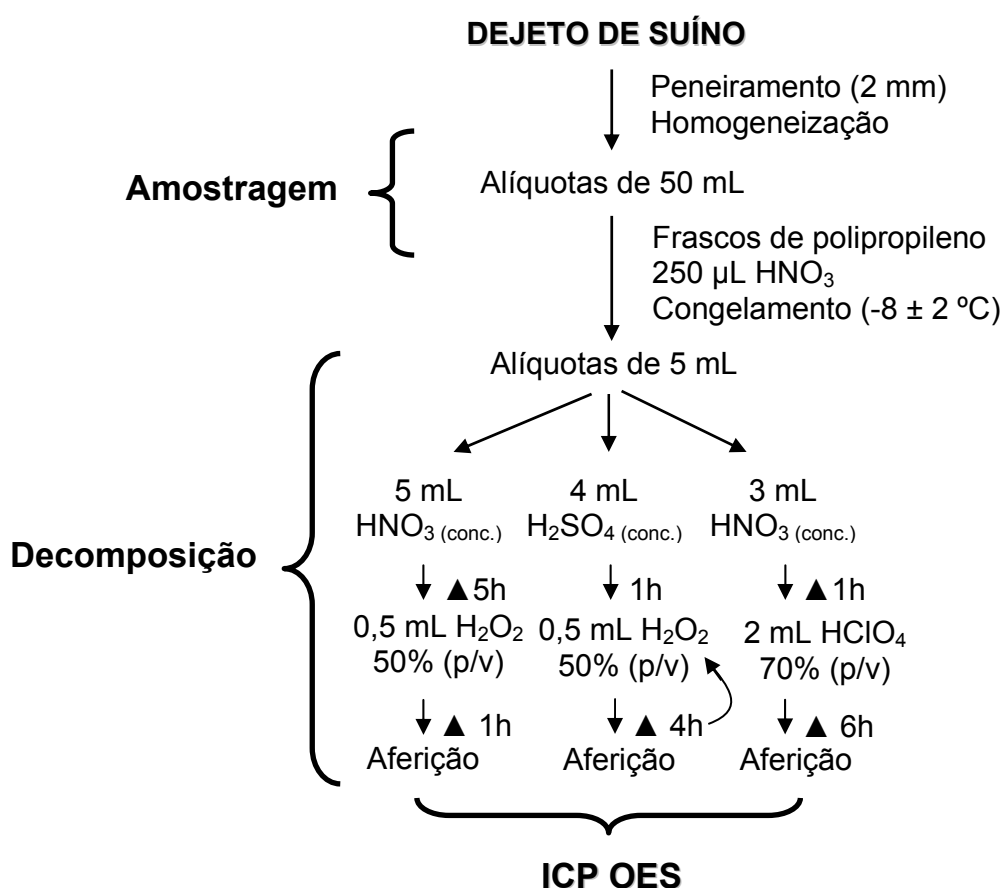


Figura 10 – Fluxograma contendo as etapas de amostragem e os diferentes procedimentos avaliados para a decomposição das amostras de dejetos de suíno para determinação de metais por ICP OES. (▲ = aquecimento sob refluxo)

3.5.2 Mistura ácido nítrico e ácido perclórico

Esta decomposição foi realizada seguindo os procedimentos oficiais recomendados pela Associação Oficial de Químicos Analíticos (AOAC, 1990), com modificações. Primeiramente foram adicionados 3 mL de HNO₃ concentrado sobre 5 mL de amostra e então aquecida sob refluxo durante 1 h. Após arrefecimento foram adicionados 2 mL de HClO₄ 70% (m/v) e retornando ao aquecimento sob refluxo, onde permaneceu durante 6 h. Em seguida, a mistura, foi novamente arrefecida, transferida quantitativamente para frascos de polipropileno e aferida a 25 mL com água.

3.5.3 Mistura ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio

Foram adicionados 4 mL de H₂SO₄ concentrado sobre 5 mL de amostra mantendo sob repouso durante 1 h. Então foi adicionada alíquota de 500 µL de H₂O₂ 50% (m/v) e aquecida sob refluxo durante 4 h. Realizou-se o arrefecimento, adição de 500 µL de H₂O₂ 50% (m/v) e aquecimento da solução, de forma seqüencial e repetitiva, até observação de solução translúcida. Em seguida foi novamente arrefecida, transferida quantitativamente para frascos de polipropileno e aferida a 25 mL com água.

3.6 Metodologia de ensaios de separações sólido-líquido em dejetos de suíno

Os procedimentos de separação físico-química foram realizados em três etapas. Os ensaios foram realizados conforme o planejamento fatorial 2² utilizando os volumes demonstrados na Tabela 4, em duplicata, de forma aleatória.

O ensaios de separação, ou ensaios de teste de jarro, foram executados em uma seqüência de três etapas:

1ª Etapa: Em 2 L do efluente peneirado, sob agitação de 200 rpm, foi adicionada solução de coagulante a 10% (v/v), mantendo-se a agitação por 5 min.

2ª Etapa: Após, foi adicionada solução de auxiliar de coagulação a 0,01% (m/v) e foi reduzida a agitação para 50 rpm, mantendo-a nessa velocidade durante 10 min.

3ª Etapa: A agitação foi cessada e a solução mantida em repouso por 15 minutos para sedimentação da fase sólida.

Após esta etapa foi realizada a determinação do volume de lodo gerado. Alíquotas de 20 mL do sobrenadante foram retiradas a 5 cm da superfície para a determinação da turbidez e da DQO. Também foram coletadas alíquotas de 50 mL do sobrenadante para a determinação de metais.

Tabela 4 – Volumes de soluções de coagulante e auxiliar de coagulação adicionados para separação sólido-líquido de um litro de dejetos de suíno e respectiva concentração final, conforme planejamento fatorial 2² realizado em dois grupos.

Grupo	Ensaio	Tanino		PAM	
		Adição (mL L ⁻¹)	Concentração (g L ⁻¹)*	Adição (mL L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)
1	1	25	0,75	5	0,5
	2	50	1,50	5	0,5
	3	25	0,75	10	1,0
	4	50	1,50	10	1,0
2	5	37,5	1,125	7,5	0,75
	6	62,5	1,875	7,5	0,75
	7	37,5	1,125	12,5	1,25
	8	62,5	1,875	12,5	1,25

*Concentração, expressa como flavan-3,4-diol, calculada para a solução final.

3.7 Planejamento experimental, controle e tratamento estatístico

Para todos os ensaios de determinação de metais, foram amostradas alíquotas em duplicata da amostra. As decomposições foram realizadas em duplicata para cada alíquota amostrada, totalizando quatro replicatas por amostra.

Para os ensaios de separação sólido-líquido foi empregado planejamento fatorial 2², divididos em dois grupos, na forma de operação evolucionária (EVOP), para otimizar as concentrações dos coagulantes aplicadas e para verificação de interação significativa entre a ação dos coagulantes sobre a remoção de turbidez. Os ensaios foram realizados em duplicata. As decomposições das amostras do sobrenadante e do lodo foram também realizadas em duplicata para cada alíquota amostrada, totalizando quatro replicatas por ensaio.

Todos os ensaios de decomposição de amostras e posteriores determinações de metais foram monitorados através da execução de ensaios de recuperação de concentrações conhecidas destes metais às amostras. Também foi realizado o controle através da determinação de brancos analíticos, empregando os mesmos reagentes e passando pelas mesmas etapas que as amostras.

Diferenças significativas de concentrações entre replicatas de mesma amostra foram avaliadas por aplicação de teste de significância Tukey-Kramer através da utilização de programa computacional GraphPad InStat[®] (GraphPad Software, USA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização físico-química do efluente de dejetos de suíno

Os valores dos parâmetros físico-químicos encontrados no dejetos de suíno estão expressos na Tabela 5. Analisando o teor de sólidos sedimentáveis, pôde-se observar que cerca de 30% do volume de efluente pertencem à fração sólida sedimentável, porém para a fração sobrenadante persiste a elevada turbidez (> 1000 UT) após sedimentação, indicando que o sobrenadante ainda apresenta matriz com alta concentração de material em suspensão.

Tabela 5 – Características físico-químicas das amostras peneiradas utilizadas para os ensaios de separação sólido-líquido. (n = 9)

Parâmetro	Valor
pH	7,2 ± 0,3
DQO (mg L ⁻¹)	50550 ± 6150
Sólidos sedimentáveis (mL L ⁻¹)	320 ± 18
Sólidos totais (g L ⁻¹)	7,1 ± 2,7
Turbidez (UT)	> 1000

UT = Unidades de turbidez.

Estas características remetem à necessidade da aplicação de agentes coagulantes para a separação do material em suspensão, que será abordada no item 4.3.

4.2 Escolha do método de decomposição de amostras para a determinação de metais

Inicialmente foi verificada a eficiência da decomposição das amostras peneiradas utilizando os três diferentes procedimentos descritos anteriormente no item 3.5. Através dos resultados obtidos, demonstrados na Tabela 6, foi possível comparar as diferentes metodologias de decomposição de amostras de dejetos de suínos. Através da Tabela 7 foi possível verificar as recuperações dos elementos estudados e definir a metodologia para a decomposição da amostra.

Tabela 6 – Faixas de concentrações de metais encontradas em dejetos de suínos peneirados, após decomposição com o emprego dos diferentes ácidos e determinações realizadas com emprego de ICP OES. (n = 4)

Metal	HNO ₃ + H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	HNO ₃ + HClO ₄
Al (mg L ⁻¹)	16,3 ± 0,2 ^b	16,7 ± 1,0 ^a	17,7 ± 0,4
Ba (mg L ⁻¹)	1,45 ± 0,07 ^a	0,95 ± 0,05 ^c	1,43 ± 0,04
Cd (µg L ⁻¹)	5,7 ± 1,7 ^a	3,8 ± 0,6 ^c	6,0 ± 1,2
Co (µg L ⁻¹)	92,3 ± 1,6 ^a	66,8 ± 0,4 ^c	88,8 ± 2,3
Cr (µg L ⁻¹)	144,4 ± 22,4 ^a	121,1 ± 1,8 ^c	152,5 ± 3,6
Cu (mg L ⁻¹)	7,8 ± 0,1 ^a	7,0 ± 0,3 ^c	7,8 ± 0,2
Fe (mg L ⁻¹)	38,3 ± 0,7 ^b	34,3 ± 1,4 ^a	35,9 ± 1,1
Mg (mg L ⁻¹)	206,9 ± 3,9 ^a	183,6 ± 11,0 ^c	204,8 ± 6,6
Mn (mg L ⁻¹)	6,8 ± 0,1 ^a	5,9 ± 0,2 ^b	6,4 ± 0,2
Ni (µg L ⁻¹)	88,4 ± 4,7 ^a	65,9 ± 1,8 ^c	87,3 ± 1,5
Pb (µg L ⁻¹)	54,6 ± 11,6 ^a	32,4 ± 10,4 ^b	41,2 ± 6,8
Sr (mg L ⁻¹)	5,9 ± 0,1 ^a	5,4 ± 0,4 ^b	6,1 ± 0,2
Zn (mg L ⁻¹)	18,0 ± 0,3 ^b	16,7 ± 0,4 ^a	17,2 ± 0,5

Significância entre intervalos descrita como: a = sem diferença significativa ($p > 0,05$); b = diferença pouco significativa ($p < 0,05$); c = diferença significativa ($p < 0,01$).

Tabela 7 – Recuperações dos metais em dejetos de suínos, após decomposição com o emprego dos diferentes ácidos e determinações realizadas com emprego de ICP OES. (n = 4)

Metal	Recuperação (%)*		
	HNO ₃ + H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	HNO ₃ + HClO ₄
Al	95,2 ± 9,0	80,7 ± 12,6	84,3 ± 12,7
Ba	97,1 ± 2,4	< 5,0	92,1 ± 9,4
Cd	111,0 ± 5,0	83,5 ± 15,6	109,2 ± 7,9
Co	113,7 ± 7,2	111,7 ± 1,9	106,5 ± 9,0
Cr	109,8 ± 7,2	67,8 ± 2,4	108,4 ± 6,9
Cu	92,8 ± 9,9	84,9 ± 1,4	95,1 ± 10,7
Fe	99,9 ± 9,3	59,5 ± 12,9	80,5 ± 13,5
Mg	92,1 ± 5,6	59,6 ± 13,2	83,9 ± 9,8
Mn	97,8 ± 9,2	75,8 ± 15,0	87,5 ± 12,0
Ni	108,3 ± 4,9	69,8 ± 13,2	111,7 ± 11,0
Pb	89,7 ± 4,3	< 1,0	104,2 ± 9,4
Sr	94,6 ± 10,6	79,2 ± 13,8	101,9 ± 6,8
Zn	89,9 ± 7,1	71,5 ± 1,7	82,2 ± 12,1

*Recuperação de 75 µg de Mg; 5 µg de Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sr e Zn; e 10 ng de Cd, Co, Cr, Ni e Pb.

Por tratar-se de um procedimento oficial (AOAC, 1990), podemos considerar os intervalos de confiança encontrados para o procedimento empregando a mistura de ácido nítrico e ácido perclórico como os valores de referência. Dessa forma, os valores obtidos para as decomposições utilizando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio apresentaram concordância significativa (> 95%) para a maioria dos metais. Com exceção de Al, Fe e Zn, cujos resultados apresentaram-se próximos de 90% de concordância, como demonstrado na Tabela 6. Essa mistura também demonstrou-se adequada, um vez que os resultados de recuperação de concentrações conhecidas dos metais determinados, mantiveram-se em um intervalo de 85 a 115% de recuperação. Para a mistura de ácido nítrico e ácido perclórico mantiveram-se fora da faixa de recuperação os metais Al, Fe, Mg e Zn.

Foram observados menores valores de recuperação no emprego da mistura ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, recomendada por metodologia oficial para a decomposição da amostra. Uma explicação que pode ser atribuída a este fato é a utilização de amostra líquida (somente peneirada) ao invés da amostra previamente seca, o que propicia a diluição do ácido sulfúrico e, conseqüentemente, prejudicando a ação desidratante e carbonizante sobre a amostra. Outro fator da menor recuperação dos analitos, com o uso de ácido sulfúrico, pode ser atribuído devido à formação de precipitado após a decomposição da amostra, possivelmente sulfatos de Ba, Ca e Pb, o que pode comprometer a solubilidade das outras espécies (KRUG, 2006).

Esses resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Hseu (2004). Este autor avaliou o emprego desses ácidos para a decomposição de amostras secas de dejetos de suínos e também observou boa relação entre os resultados obtidos para o emprego de ácido nítrico e da mistura ácido nítrico e ácido perclórico. Também relatou valores concordantes na recuperação de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em amostra de referência certificada de lodo doméstico (*BCR 146*).

Portanto, para fins de monitoramento ambiental e avaliação da remoção dos metais investigados, através dos resultados descritos acima, optou-se pelo uso da mistura de ácido nítrico com peróxido de hidrogênio. Outros fatores que contribuíram para a seleção deste procedimento para a decomposição das amostras foram a praticidade e a menor periculosidade das decomposições, já que a mistura empregando ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio necessita sucessivas adições de peróxido até total clarificação da solução. O emprego de ácido perclórico deve

ser, na medida do possível, evitado devido aos riscos de explosão quando aquecido a temperaturas elevadas e em concentrações do ácido superiores a 70% (m/v) (KRUG, 2006).

Os limites de detecção (LD) dos elementos investigados calculados para as amostras de dejetos de suíno, foram calculados considerando três vezes o desvio padrão de dez replicatas do branco, e encontram-se expressos na Tabela 8.

Tabela 8 – Limites de detecção calculados para a determinação dos metais avaliados em amostras de dejetos de suíno.

Metal	LD (μL^{-1})
Al	96
Ba	64
Cd	4,2
Co	1,7
Cr	3,7
Cu	11
Fe	20
Mg	30
Mn	2,9
Ni	0,6
Pb	6,7
Sr	2,8
Zn	18

Apesar de não realizar-se o estudo descrito acima para Na, K e Ca, optou-se por realizar suas determinações para as demais amostras ao longo deste trabalho apenas como forma semi-quantitativa e ilustrativa.

4.3 Avaliação da distribuição dos metais em dejetos de suínos

4.3.1 Monitoração da ocorrência de metais em dejetos de suínos

Através da análise das Figuras 11, 12 e 13, onde são apresentadas as distribuições dos teores de metais encontrados nas amostras coletadas e analisadas durante o período de março de 2005 a agosto de 2006, verificou-se que não podem ser atribuídas tendências nas concentrações influenciadas pela sazonalidade.

Acreditava-se que nos meses de verão haveria maior diluição do efluente, conseqüência da maior demanda de água por parte dos animais, porém, foram encontradas maiores concentrações de Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni no mês de janeiro de 2006. Outros metais como Mg e Zn apresentaram máximos de concentração em junho de 2005, Cd apresentou máximo de concentração em março de 2006, K e Na apresentaram maiores concentrações em maio de 2006 e para Pb obteve-se máximo de concentração no mês de agosto de 2006. Entretanto, o Pb apresentou concentrações abaixo do limite de detecção na maioria dos meses investigados.

As Figuras 11, 12 e 13 em conjunto com a Tabela 9 também demonstram a significativa amplitude entre as concentrações observadas durante o monitoramento. Como pode ser verificado, em alguns casos, existem variações próximas de uma ordem de grandeza, como é o caso do Al e Cr.

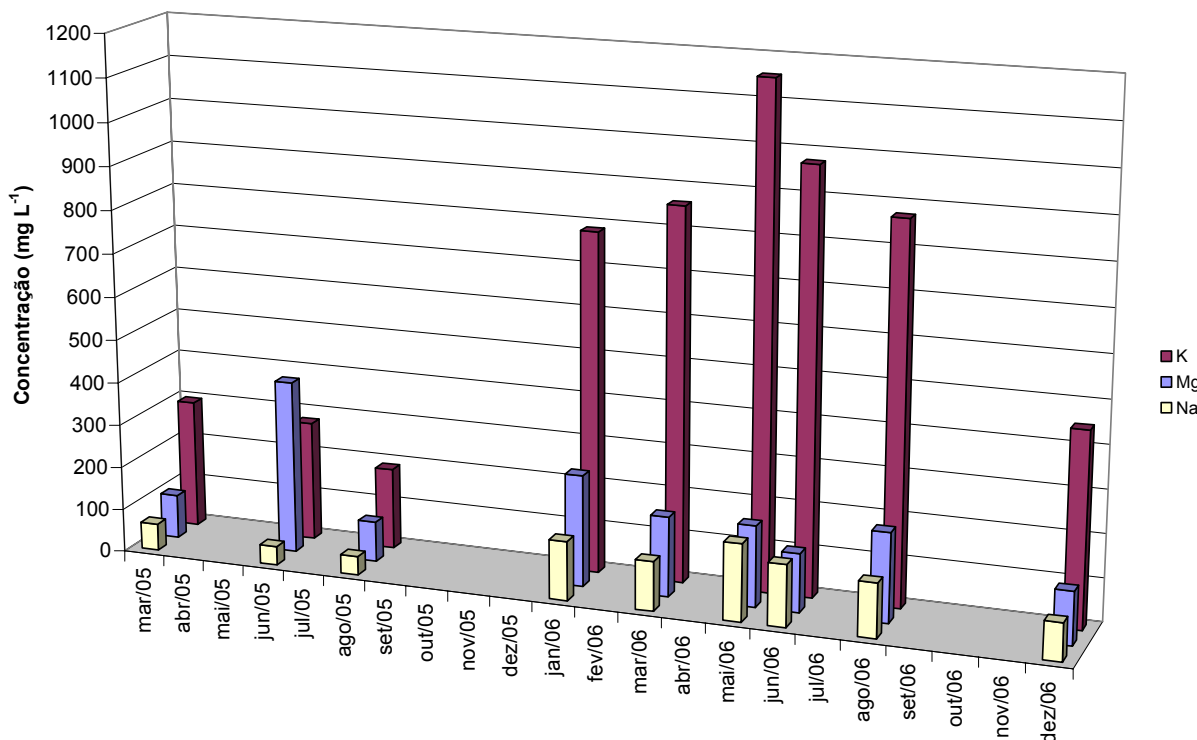


Figura 11 – Distribuição temporal das concentrações médias de K, Mg e Na do efluente peneirado.

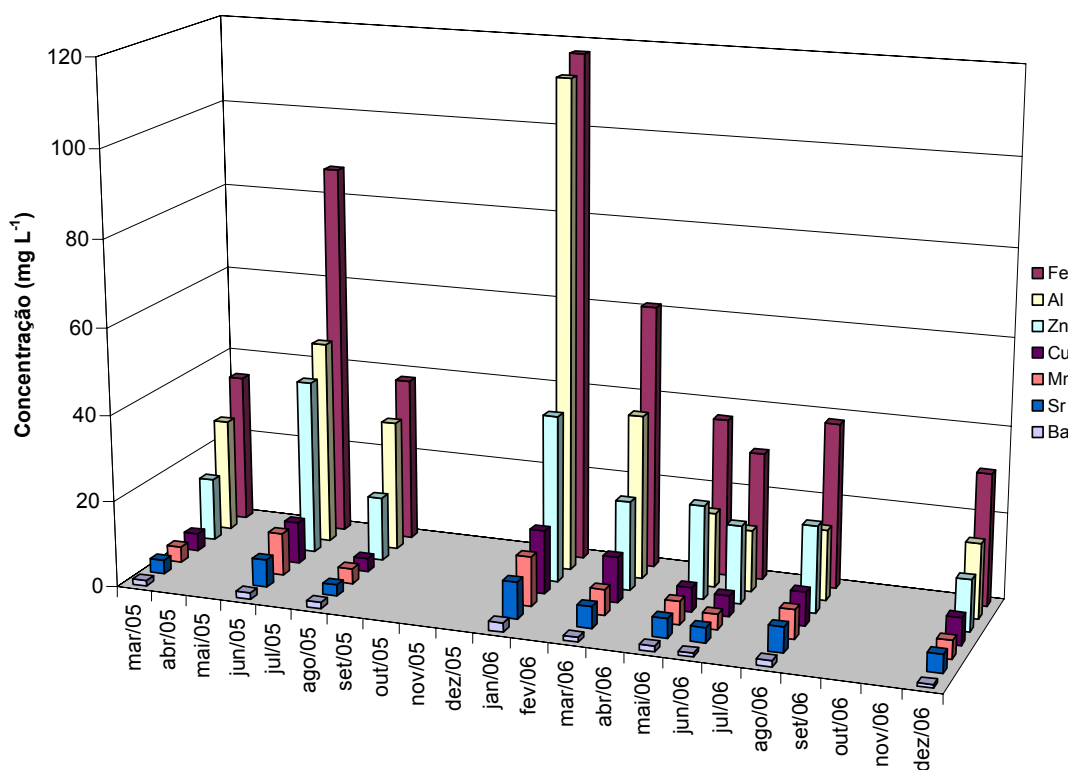


Figura 12 – Distribuição temporal das concentrações médias de Fe, Al, Zn, Cu, Mn, Sr e Ba em amostras do efluente peneirado.

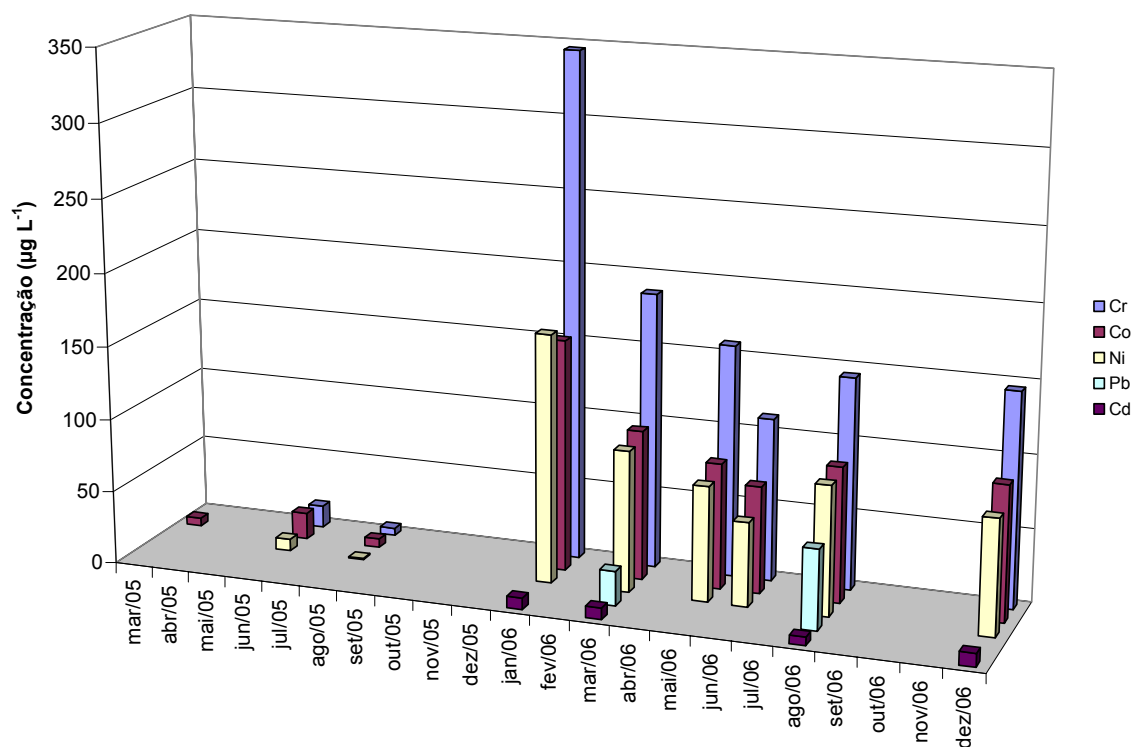


Figura 13 – Distribuição temporal das concentrações médias de Cr, Co, Ni, Pb e Cd em amostras do efluente. Espaços sem colunas representam valores inferiores aos limites de detecção.

Vários fatores podem ser atribuídos a essas variações, onde se pode citar as diferenças nas proporções de água devido ao consumo pelos suínos e desperdício, como comentado anteriormente. Porém por tratar-se de um sistema de produção de suínos com ciclo completo, ou seja, com todas as fases de criação, as variações de concentração de metais observadas podem ter causa mais provável devido à variação do plantel de animais ao longo do período estudado nas diferentes etapas da produção. Isso, conseqüentemente, exige variações na alimentação, alterando a composição do efluente em função dos diferentes períodos de desenvolvimento do suíno.

Essa hipótese é reforçada por resultados obtidos por Pereira (2006), que avaliou a distribuição dos metais em dejetos de suínos de diferentes etapas da criação de suínos de um sistema operado em ciclo completo. Neste trabalho o autor encontrou maior concentração dos metais para as fases de creche, crescimento e terminação. Dentre os metais que apresentaram maior incidência, as concentrações de Al, Cu, Fe, Mn e Zn foram concordantes com os resultados apresentados na Tabela 9.

Há outros fatores que influenciam em menor intensidade como, por exemplo, o estresse animal e a incidência de doenças, podem causar distúrbios alimentares e conseqüentemente diferenciação na absorção e eliminação dos metais. A aplicação de agentes de desinfecção e limpeza nas instalações, bem como a infiltração de águas pluviais no sistema de captação do dejetos pode contribuir de maneira pontual na oscilação dos constituintes do efluente.

Como pode ser observado a partir dos resultados mostrados na Tabela 9, o efluente não é adequado para a emissão direta em corpos de água receptores por conter metais em concentrações superiores do que as permitidas pela legislação nacional vigente (CONAMA, 2005). Isso foi observado para Cu, de 3 a 14 vezes superior ao limite permitido; para Fe de 1 a 8 vezes superior ao limite permitido; para Mn, de 3 a 10 vezes superior; e, para Zn de 3 a 8 vezes superior ao limite permitido.

A concentração dos metais encontrados no efluente também comprometeria o reaproveitamento na irrigação, quando comparado a recomendações internacionais (U.S. EPA, 2004). O efluente possui concentrações impróprias de Al, Fe e Zn em todo o período investigado, tanto para o emprego para irrigação de longo e curto prazo. Também é considerado impróprio devido aos teores de Co e Cr em longo prazo de irrigação e para Cu em todos os períodos a longo e curto prazo de

irrigação, com exceção dos meses de março e agosto de 2005. A ocorrência de altas concentrações de Mn também comprometem o reaproveitamento do dejetos para irrigação de longo prazo em todo o período e para irrigação de curto prazo nos meses de junho de 2005 e janeiro de 2006.

Tabela 9 – Médias mínimas e máximas de concentração dos metais monitorados durante o período de março de 2005 a agosto de 2006 em amostras de dejetos de suíno peneiradas, decomposta com mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

Metal	Mínima	Máxima	CONAMA*	U.S. EPA**
Al (mg L ⁻¹)	14,3 ± 3,3	113 ± 7	NI	5 - 20
Ba (mg L ⁻¹)	0,76 ± 0,06	2,1 ± 0,1	5,0	NI
Cd (µg L ⁻¹)	< 4,2	8,9 ± 1,3	200	10 - 50
Co (µg L ⁻¹)	5,6 ± 0,2	158 ± 6	NI	50 - 5000
Cr (µg L ⁻¹)	< 3,7	346 ± 11	500	100 - 100
Cu (mg L ⁻¹)	3,1 ± 0,1	14,7 ± 0,6	1,0	0,2 - 2
Fe (mg L ⁻¹)	29,6 ± 6,0	117 ± 3	15,0	5 - 20
K (mg L ⁻¹)	187 ± 3	1155 ± 11	NI	NI
Mg (mg L ⁻¹)	92,7 ± 0,9	401 ± 33	NI	NI
Mn (mg L ⁻¹)	3,55 ± 0,01	11,5 ± 0,5	1,0	0,2 - 10
Na (mg L ⁻¹)	42,9 ± 0,4	178 ± 2	NI	NI
Ni (µg L ⁻¹)	3,2 ± 0,9	169 ± 7	2000	200 - 2000
Pb (µg L ⁻¹)	< 6,7	54,6 ± 11,6	500	5000 - 10000
Sr (mg L ⁻¹)	2,63 ± 0,03	8,52 ± 0,02	NI	NI
Zn (mg L ⁻¹)	12,0 ± 0,2	40,6 ± 4,3	5,0	2 - 10

NI = Valor não informado.

*Limites máximos permitidos pela legislação (CONAMA) para emissão em corpos de água receptores.

**Limites recomendados (U.S. EPA) para irrigação de longo (> 20 anos) e curto (< 20 anos) prazo.

Os dados obtidos neste estudo demonstram a necessidade de implementar um tratamento adequado para a remoção ou separação dos metais contidos no efluente, quaisquer seja o seu destino. Resultados de investigações preliminares da distribuição dos metais conforme as frações do efluente são descritos a seguir.

4.3.2 Investigação das frações sólidas, suspensas e solúveis do dejetos de suíno

Conforme descrito no item 3.1 também foi feita o estudo preliminar para verificar a distribuição dos metais investigados nas frações sólidas, suspensas e

solúveis do efluente bruto. Os resultados apresentados na Tabela 10 apresentam as médias de concentração de metais para diferentes frações do efluente após separação física. As amostras foram coletadas em três diferentes etapas da produção de suínos, justificando os elevados valores para os respectivos desvios.

Após separação por peneiramento foi observada a remoção de material sólido grosseiro, provavelmente constituído de material orgânico polimérico como celulose, fibras capilares, resíduo de grãos parcialmente digeridos e restos de tecido animal. Apesar dos teores de sólidos retidos na peneira (entre 8 a 15 g L⁻¹) representarem entre 20 e 37% do conteúdo de sólidos totais presentes no efluente, não foi observada remoção significativa nas concentrações para a maioria dos metais investigados. Apenas foi verificado, em média, decréscimo de 22% nas concentrações de Al e 17% nas concentrações de Fe, demonstrando que a maior parte dos metais encontram-se na fração peneirada, conseqüentemente, com sólidos menores do que 2 mm ou na forma dissolvida.

Após a filtração, em filtro de porosidade 0,45 µm, permitiu remoções entre 9 e 12 g de sólidos para cada litro das três amostras estudadas, ou seja, remoção entre 22 e 30% dos sólidos totais contidos no efluente bruto. Na Tabela 10 também é possível verificar que após a filtração ocorreu a queda nas concentrações da maioria dos metais, principalmente Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn onde observou-se remoção acima de 90%. Para Cd, Co, Ni e Sr as remoções foram de 62, 87, 80 e 85%, respectivamente. As concentrações de K e Na permaneceram inalteradas após o processo de separação em todos os casos, demonstrando que estes metais apresentam maior solubilidade no efluente. Os valores encontrados para concentrações de Pb ficaram abaixo do limite de detecção nas três amostras selecionadas.

É importante ressaltar que o tempo de estocagem do dejetos nas calhas, anteriormente as coletas, não ultrapassou 10 dias. Isto minimiza a degradação dos sólidos do efluente, como demonstrado por Zhu *et al.* (2000), e assim diminui influências de variações na distribuição do diâmetro e solubilidade das partículas.

Dessa forma, os resultados obtidos e mostrados na Tabela 10, indicam que a maior concentração de metais está presente na fração sólida do efluente, principalmente na forma dispersa. Portanto, o uso de coagulantes para a separação sólido-líquido no efluente em estudo pode ser uma alternativa promissora para a separação de fases e redução da carga poluente presente no dejetos de suíno, para

fins de posterior tratamento, descarte ou reuso. Isso será demonstrado no item a seguir.

Tabela 10 – Concentração dos metais estudados encontrados no efluente bruto, efluente peneirado e efluente após filtração. Valores representam a média e o desvio padrão entre concentrações em dejetos de três diferentes etapas da criação de suínos: reprodução, gestação e terminação. Decomposição empregando mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e determinações realizadas por ICP OES. (n = 4)

Metal	Bruto	Peneirado*	Filtrado**
Al (mg L ⁻¹)	146 ± 48	114 ± 7	< 1
Ba (mg L ⁻¹)	3,1 ± 1,2	2,9 ± 1,3	< 0,05
Cd (µg L ⁻¹)	16,1 ± 8,6	16,7 ± 9,5	< 5
Co (µg L ⁻¹)	251 ± 39	237 ± 75	32,8 ± 13,2
Cr (µg L ⁻¹)	513 ± 135	475 ± 162	37,0 ± 17,5
Cu (mg L ⁻¹)	34,8 ± 15,1	35,0 ± 19,1	< 0,5
Fe (mg L ⁻¹)	171 ± 41	142 ± 22	< 1
K (mg L ⁻¹)	925 ± 365	1260 ± 453	1081 ± 136
Mg (mg L ⁻¹)	17,4 ± 5,2	16,2 ± 6,4	< 0,2
Mn (mg L ⁻¹)	386 ± 76	378 ± 121	16,3 ± 11,9
Na (mg L ⁻¹)	193 ± 77	203 ± 69	228 ± 25
Ni (µg L ⁻¹)	244 ± 18	220 ± 45	48,1 ± 19,2
Pb (µg L ⁻¹)	< 7	< 7	< 7
Sr (mg L ⁻¹)	14,2 ± 1,4	11,5 ± 4,6	2,1 ± 0,9
Zn (mg L ⁻¹)	43,9 ± 14,3	41,2 ± 12,0	< 0,05

* Peneira de 2 mm.

** Membrana de 0,45 µm.

4.4 Separações sólido-líquido

Na Figura 14(a) é possível observar a formação dos flocos após a adição de solução de tanino, com adição seqüencial de PAM. Observa-se também, na Figura 14(b), a separação de fases após a etapa 3 (ver item 3.6) no instante em que se realizou a leitura do teor de sólidos sedimentáveis.

Os resultados dos ensaios de separação sólido-líquido, descritos na Tabela 11, permitem observar a clarificação acentuada com relação ao efluente peneirado, para a maioria dos ensaios.

Foi verificado também que o aumento da adição de tanino favoreceu a clarificação, como demonstrado através dos percentuais de remoção de turbidez apresentados na representação geométrica do planejamento fatorial da Figura 15. Outra característica notável é o aumento do volume de lodo gerado em função do aumento da adição de solução de tanino.

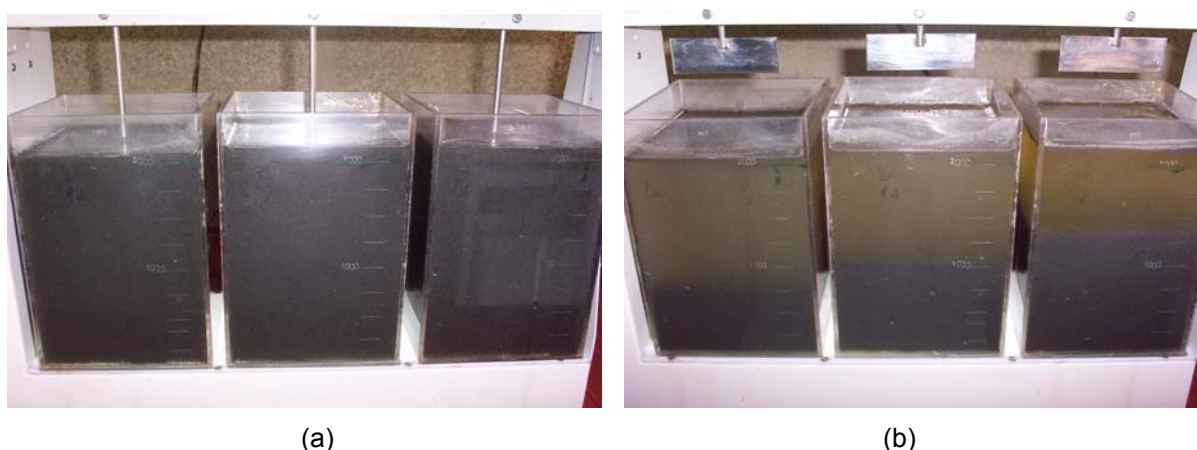


Figura 14 – Visualização das etapas dos ensaios 1, 5 e 4 (esquerda para direita) de separação sólido-líquido em teste de jarro. (a) Após adição de tanino e PAM sob agitação. (b) Separação de fases após a etapa 3.

Tabela 11 – Valores de sólidos sedimentáveis e turbidez após ensaios de separação sólido-líquido em dejetos de suínos com uso de tanino e PAM.

Grupo	Ensaio	Turbidez Residual (UT)	Sólidos Sedimentáveis (mL L ⁻¹)	Sólidos Sedimentáveis sem adição de PAM (mL L ⁻¹)
1	1	373 ± 70	473 ± 159	758 ± 11
	2	53 ± 32	600 ± 212	875 ± 7
	3	314 ± 5	425 ± 71	-
	4	52 ± 11	363 ± 124	-
2	5	94 ± 6	600 ± 71	788 ± 4
	6	56 ± 4	750 ± 36	920 ± 7
	7	133 ± 65	450 ± 71	-
	8	16 ± 4	612 ± 53	-

UT = Unidades de turbidez.

Não foram observadas clarificação, nem formação visual de flocos com a aplicação restrita de PAM ao dejetos de suíno. Porém, o seu emprego seqüencial a adição de tanino resultou na melhoria significativa na velocidade de sedimentação

do lodo, além de, visualmente, observarem-se flocos maiores e mais compactos à medida que sua concentração aumenta.

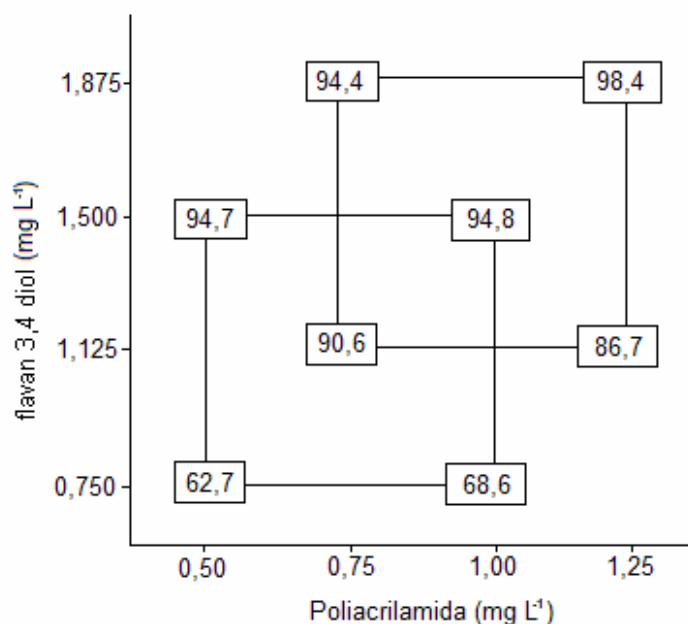


Figura 15 – Representação geométrica dos ensaios de separação sólido-líquido para o sistema tanino (flavan-3,4-diol)/PAM. Planejamento fatorial 2^2 com EVOP. Resposta em % de remoção de turbidez.

Na Tabela 12 são demonstrados os resultados obtidos para a remoção da DQO após os ensaios de separação sólido-líquido.

Tabela 12 – Demanda química de oxigênio (DQO) residual e percentuais de remoção após ensaios de separação sólido-líquido em dejetos de suínos com uso de tanino e PAM.

Grupo	Ensaio	DQO Residual (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
1	1	4297 ± 878	91,5
	2	3325 ± 853	93,4
	3	3631 ± 1413	92,8
	4	3091 ± 165	93,8
2	5	2723 ± 990	94,6
	6	3278 ± 563	93,5
	7	2191 ± 216	95,7
	8	3829 ± 445	92,4

Através dos percentuais de remoção de DQO observa-se elevada eficiência na redução de matéria orgânica da fração líquida, comparada com o efluente bruto, após os ensaios de separação sólido-líquido. Os valores de remoção demonstram baixa variabilidade entre resultados de DQO para todos os ensaios. Isso pode ser atribuído ao fato de o efluente de suíno possuir um elevado teor de proteínas e assim interagir com facilidade com o tanino, permitindo eficiência satisfatória na separação dos compostos orgânicos.

Quando foram realizados ensaios de separação empregando as mesmas concentrações de tanino e sem a adição de PAM a sedimentação do lodo formado foi mais lenta, necessitando um intervalo de tempo muito superior aos ensaios com emprego conjunto de coagulante e auxiliar para obter o mesmo volume de lodo sedimentado. Como exemplo pode ser observado os resultados de sólidos sedimentáveis para o ensaio 1 na Tabela 11 e também através da comparação da relação de sólidos sedimentáveis demonstrados na Figura 16. Neste ensaio o mesmo volume de solução de tanino (50 mL) foram adicionados a dois litros do efluente, em seqüência, à uma das replicatas foram adicionados 10 mL de solução de PAM. Pode-se verificar que a adição de PAM proporcionou a redução de cerca de 38% de volume do lodo em comparação à réplica onde não foi adicionada. Este fenômeno também foi observado para outros ensaios demonstrados na Figura 16.

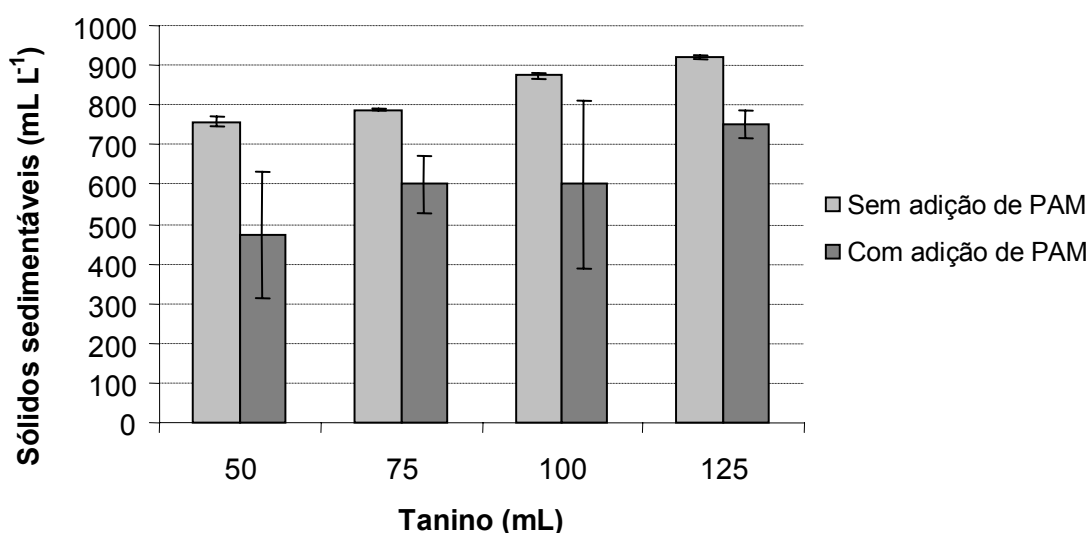


Figura 16 – Relação de sólidos sedimentáveis para adição de diferentes volumes de tanino, com e sem adição seqüencial de PAM, após separação sólido-líquido em dejetos de suíno.

Uma das possíveis explicações para estas observações é devido ao maior distanciamento entre os grupos funcionais da PAM, com relação ao tanino, tornando difícil a neutralização das cargas superficiais das partículas coloidais e não sendo efetivo sobre a clarificação. Por outro lado, esta característica da PAM favorece a união dos flocos formados pelo tanino, facilitando a coalescência dos flocos, com conseqüente aumento das massas e favorecendo as forças resultantes da ação da gravidade (DUAN *et al.*, 2003).

Outra característica observada nos ensaios de separação sólido-líquido é a diminuição do desvio padrão dos resultados obtidos para as médias na medida em que foram aumentadas as concentrações dos reagentes, tanto para os resultados de turbidez residual, quanto para o teor de sólidos sedimentáveis.

Através da análise do diagrama de Pareto para os efeitos da eficiência de remoção de turbidez provocados por mudanças de nível de concentração entre os reagentes, demonstrada na Figura 17, foi possível observar que somente há significância na remoção da turbidez pelo uso do tanino como coagulante, comprovando não ocorrer significância pelo uso de PAM como auxiliar de coagulação. Também pode ser observado que não há interação significativa entre a utilização simultânea de tanino e PAM para a remoção da turbidez do efluente.

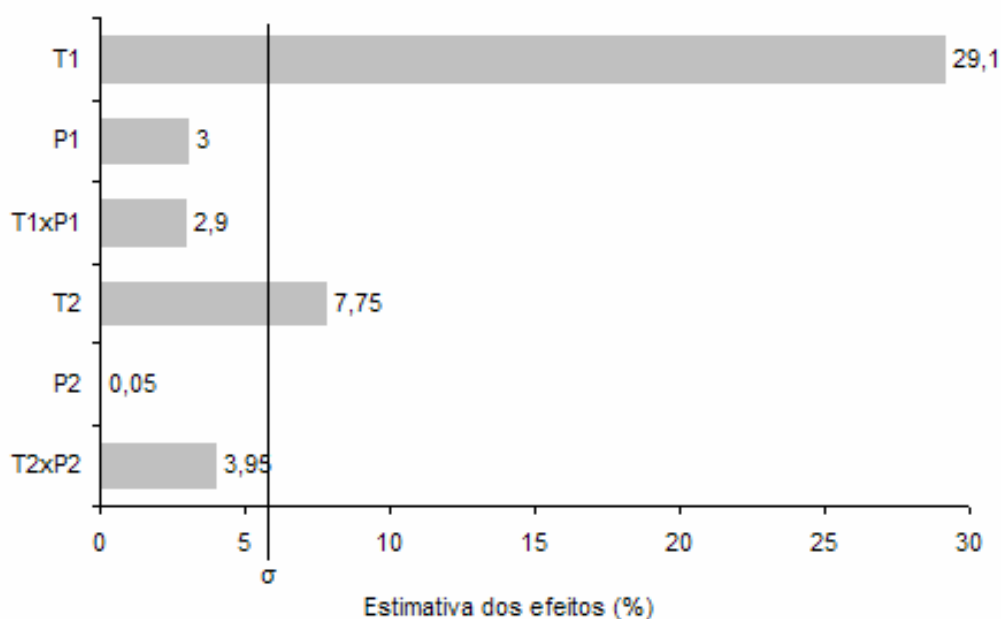


Figura 17 – Diagrama de Pareto para os efeitos calculados referentes à eficiência da remoção de turbidez (T1 = efeito do coagulante no grupo 1; P1 = efeito do auxiliar de coagulação no grupo 1; T2 = efeito do coagulante no grupo 2; P2 = efeito do auxiliar de coagulação no grupo 2; σ = limite de significância considerando 95% de confiança).

O cálculo dos efeitos permite perceber há menor acréscimo na eficiência de remoção da turbidez pelo aumento de nível da concentração de tanino no segundo grupo de ensaios em comparação com o primeiro. Para o primeiro grupo de ensaios, o aumento de nível deste reagente provocou o aumento global de 29,1 pontos percentuais à eficiência de remoção de turbidez. Já no segundo grupo de ensaios este valor diminuiu para 7,75 pontos percentuais. A adição de mais 25 mL de tanino por litro de efluente no segundo grupo de ensaios não apresenta acréscimo na eficiência de remoção de turbidez tão significativa quanto ao primeiro grupo, ou seja, pode-se prever que se torna desnecessário o aumento da adição de coagulante, quando avaliada seu acréscimo na remoção da turbidez.

O artigo 28, parágrafo 2 da Resolução CONAMA 357 (2005) diz que “para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado”. De posse deste termo, foram considerados aceitáveis somente os resultados com turbidez menores que 100 UT, contemplando a legislação para emissão em corpos receptores para as classes I, II ou III.

Foi considerado como ponto de melhor resposta o referente ao ensaio, onde foram adicionados 50 mL L⁻¹ de tanino e 10 mL L⁻¹ de PAM. Este ensaio apresentou 94,8% de remoção de turbidez, com turbidez residual menor do que 100 UT e também por apresentar menor volume de lodo com relação aos demais ensaios. Após seleção deste ponto foi realizada a determinação dos metais residuais no efluente tratado, cujas concentrações são apresentadas na Tabela 13 e comparadas à amostra peneirada. Esta tabela expressa os resultados das médias de duas repetições realizadas com amostras nos meses de agosto e dezembro de 2006.

A remoção da turbidez foi similar à obtida por Sievers *et al.* (1994), que compararam a remoção de sólidos suspensos voláteis (SSV) em dejetos de suínos. Este autores compararam a eficiência de clarificação entre o emprego de soluções de cloreto férrico, de polímeros naturais a base de quitosana e de polímeros sintéticos, estabelecendo relação entre a turbidez e os sólidos suspensos voláteis. Obtiveram desempenho muito similar entre os coagulantes, demonstrando remoção de aproximadamente 75% do teor de sólidos suspensos voláteis do efluente, porém os autores não demonstraram a avaliação do teor de Fe residual no efluente tratado.

Através dos dados apresentados na Tabela 13, pode-se observar as elevadas eficiências de separação de praticamente todos os metais, com remoção desses da fase líquida. As concentrações dos metais presentes após o tratamento tornam a fração líquida do efluente tratado adequado para descarte ou reaproveitamento, conforme estabelecido pelo CONAMA (2005). Entretanto, verifica-se menor eficiência na remoção de Ca, Mg e Sr, o que pode ser atribuído a maior concentração destes elementos na fração solúvel do efluente. Porém a concentração residual destes elementos não compromete o descarte ou a reutilização das águas residuárias após tratamento.

Tabela 13 – Concentração de metais antes e após separação sólido-líquido de dejetos de suíno, em teste de jarro, empregando tanino e PAM com respectivos percentuais de remoção. Decomposição empregando mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e determinações realizadas por ICP OES.

Metal	Peneirado (mg L⁻¹)	Clarificado (mg L⁻¹)	Remoção (%)	CONAMA* (mg L⁻¹)	U.S. EPA** (mg L⁻¹)
Al	16,3 ± 3,2	< 0,09	> 99	NI	5,0 – 20,0
Ba	0,85 ± 0,09	< 0,08	93,4	5,0	NI
Ca	277 ± 40	73,1 ± 20,5	73,6	NI	NI
Cd	< 0,004	< 0,004	--	0,2	0,01 – 0,05
Co	0,09 ± 0,02	< 0,01	> 98	NI	0,05 – 5,0
Cr	0,11 ± 0,02	< 0,004	> 93	0,5	0,1 – 1,0
Cu	6,3 ± 1,2	< 0,07	> 99	1,0	0,2 – 5,0
Fe	29,6 ± 6,0	0,11 ± 0,01	> 99	15,0	5,0 – 20,0
Mg	135 ± 25	30,3 ± 1,1	77,6	NI	NI
Mn	3,6 ± 0,8	0,21 ± 0,01	94,2	1,0	0,2 – 10,0
Ni	0,06 ± 0,01	< 0,001	> 86	2,0	0,2 – 2,0
Pb	< 0,007	< 0,007	--	0,5	5,0 – 10,0
Sr	3,5 ± 0,4	1,1 ± 0,3	68,8	NI	NI
Zn	18,1 ± 4,7	0,08 ± 0,01	> 99	5,0	2,0 – 10,0

NI = Valor não informado.

*Limites máximos permitidos pela legislação (CONAMA) para emissão em corpos de água receptores.

**Limites recomendados (U.S. EPA) para irrigação de longo (> 20 anos) e curto (< 20 anos) prazo.

Os resultados mostrados na Tabela 13 demonstram que o processo aplicado neste trabalho leva a uma maior eficiência de remoção de Cu e Zn (> 99% de remoção para ambos) do que os resultados obtidos por Westerman e Bicudo (2000), que investigaram a remoção de Cu e Zn em dejetos de suínos através do emprego de cloreto férrico (400 mg L^{-1} de FeCl_3), hidróxido de cálcio (2000 mg L^{-1} de Ca(OH)_2) e PAM (20 mg L^{-1}). Os autores relataram a separação de 87% dos teores de Cu e Zn do efluente. Além de também relatarem a diminuição da concentração original de Fe presente no efluente, de 30 ± 11 para $11 \pm 6 \text{ mg L}^{-1}$, o teor residual de Fe ainda compromete o reuso ou descarte das águas residuárias.

O lodo produzido após a separação sólido líquido foi seco, decomposto e realizadas as determinações para avaliar se os teores de metais estão de acordo com as exigências da legislação vigente (CONAMA, 2006). As concentrações obtidas em amostras de lodo são demonstradas na Tabela 14, expressas em base seca e comparadas com as concentrações limites máximas exigidas para uso agrícola de lodo gerado por tratamentos de efluentes sanitários. É importante ressaltar que não há disponibilidade de legislação nacional para uso agrícola de lodo do tratamento de efluentes animais.

Tabela 14 – Concentrações médias encontradas no lodo após separação sólido-líquido e concentrações máximas permitidas em lodo de esgoto sanitário segundo resolução do CONAMA. (n = 3)

Elemento	Lodo (mg kg^{-1})	CONAMA 375 (mg kg^{-1})
As	$1,5 \pm 0,1$	41
Ba	144 ± 2	1300
Cd	$1,2 \pm 0,2$	39
Cr	$19,3 \pm 3,8$	1000
Cu	999 ± 3	1500
Mo	$8,8 \pm 1,4$	50
Ni	$8,8 \pm 1,9$	420
Pb	$3,5 \pm 0,7$	300
Se	$4,1 \pm 0,7$	100
Zn	1975 ± 16	2800

Resultados expressos em base seca. Resultados obtidos conforme utilização de método 3050b (U.S. EPA SW-846) para decomposição das amostras e determinações por ICP OES e ICP-MS. Fonte: CONAMA (2006).

Observa-se que as concentrações encontradas nas amostras de lodo para os elementos descritos acima estão de acordo com os limites exigidos pela legislação para uso agrícola. Apesar de Cu e Zn apresentarem concentrações maiores com relação aos outros elementos, suas concentrações encontram-se cerca de 30% abaixo das concentrações máximas permitidas pela legislação.

5 CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos e com base nos resultados descritos neste trabalho, conclui-se que a aplicação da solução de polieletrólito derivado do extrato de tanino como coagulante, combinado com PAM como auxiliar de coagulação, é efetivo para separação de fases e a redução da concentração de metais investigados em efluentes da suinocultura.

Foram verificadas eficiências de remoção dos metais na fração líquida superiores a 86%, com exceção de Ca, Mg e Sr, cuja remoção foi em torno de 70%. Esses valores podem ser comparados como equivalentes aos observados após a filtragem do efluente. Avaliando-se os tempos necessários para separação e praticidade de manipulação do efluente, o processo de coagulação demonstrou-se mais rápido e prático.

Destaca-se que o tanino influi em maior extensão na remoção da turbidez (> 98%) e DQO (> 90%) da fração líquida do efluente, interagindo facilmente com o material em suspensão e promovendo a formação de flocos, enquanto que a PAM tornou a separação mais rápida, aumentando a velocidade de decantação do lodo e reduzindo seu volume.

Para monitoramento dos metais presentes no efluente, a utilização da mistura contendo ácido nítrico e peróxido de hidrogênio foi satisfatória para a decomposição das amostras, possibilitando as determinações por ICP OES.

Não foi observada tendência nas oscilações das concentrações dos metais no período investigado. As faixas de concentração dos metais foram concordantes com resultados obtidos na literatura. As oscilações observadas podem ser atribuídas à variação do plantel de suínos, com oscilações no número de animais conforme as diferentes fases de criação e, conseqüentemente, levando a variação no tipo de alimentação e variação na concentração de metais nas dejeções. Os dados de monitoramento servirão como base para decisões em trabalhos futuros que envolvam as etapas posteriores de tratamento existentes na ETDS.

Foi verificado que as concentrações dos elementos investigados no lodo após as separações sólido-líquido mantiveram-se abaixo dos limites máximos de concentração permitidos para os elementos controlados pela legislação que regulamenta seu uso agrícola. Acredita-se que a interação com as moléculas dos

polímeros poderá controlar a liberação dos metais ao solo, permitindo liberação controlada, baixa labilidade e por fim evitar a percolação e contaminação de ambientes aquáticos quando comparado com lodo resultante do emprego de sais hidrolisados. Porém, análises agronômicas e a monitoração de patógenos devem ser realizadas para enquadrar as características do lodo frente aos demais parâmetros exigidos pela legislação.

Acredita-se que as tendências do emprego de tecnologias ambientalmente sustentáveis influenciem o desenvolvimento e aplicação de sistemas de tratamento de resíduos animais e o emprego de polieletrólitos naturais, ou de fonte renovável, no tratamento de efluentes, reduzindo o impacto ambiental da atividade suinícola e permitindo o abatimento de custos.

Ressalta-se que os resultados obtidos por este estudo servirão como base de futuras pesquisas para a adequação das características do efluente de dejetos de suínos para posterior tratamento em sistemas biológicos. O tratamento de efluentes da suinocultura representa grande desafio para pesquisas futuras, tanto na reciclagem de nutrientes e reaproveitamento da biomassa, quanto na redução do impacto ambiental gerado por espécies nitrogenadas, espécies fosfatadas, metais, resíduos de antibióticos, hormônios e metabólitos. Estes últimos ainda possuem pouca apreciação pelas entidades competentes e por isso não encontram-se disponíveis informações necessárias para avaliar o respectivo impacto sobre os diversos ecossistemas.

Por ser caracterizado como uma das partes integrantes de um sistema de tratamento, futuramente, a combinação da aplicação de polieletrólitos para a separação de fases em efluentes animais com outras técnicas de tratamento, sejam químicas ou biológicas, permitirá o descarte ou reuso cada vez mais seguro das águas residuárias conforme demais parâmetros exigidos pela legislação vigente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC; **Official methods of analysis**. *Association of Official Analytical Chemists*, 15th ed. USA (1990) p. 84–85.

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. USA (1995) part 2000 p. 1-88.

BITTON, G.; **Wastewater microbiology**. 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, USA (2005) 746 p.

BOLAN, N.S.; ADRIANO, D.C.; MAHIMAIRAJA, S.; **Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure**. *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.* 34 (2004) p. 291-338.

BRASIL. Lei Federal Nº 9.433 de 08 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e altera o..., de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, [] jan. 1997. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/imprensa>>. Acesso em: 13 ago. 2006.

BULATOVIC, S.M.; **Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores: a review**. *Min. Eng.* 12 (1999) p. 341-354.

BURTON, C.H.; The contribution of separation technologies to the management of livestock Manure. In: 12th RAMIRAN INTERNATIONAL CONFERENCE, 2006, Dinamarca. **Anais...** Dinamarca: Danish Institute of Agricultural Sciences (2006) p. 43-48.

CHERNICHARO, C.A.L.; **Reatores anaeróbios. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 1^a ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 5 (1997) 246 p.

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>>. Acesso em 26 jun. 2006.

CONAMA (Brasil). Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para uso agrícola de lodos de esgotos..., e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 ago. 2005. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/imprensa>>. Acesso em 27 nov. 2006.

CRUZ, J.G.H.; **Alternativas para a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial**. 2004. 62f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L.; **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: RiMa (2002) 237 p.

DRESSLER, L.V.; **Investigação de métodos e procedimentos para a determinação de tanino e cromo em efluente de curtume**. 1994. 96f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1994.

DOURMAND, J.; JONDREVILLE, C.; Impact of nutrition on nitrogen, phosphorus and trace elements in pig manure and emissions in the air. In: 12th RAMIRAN INTERNATIONAL CONFERENCE, 2006, Dinamarca. **Anais...** Dinamarca: Danish Institute of Agricultural Sciences (2006) p. 37-42.

DUAN, J.; GREGORY, J.; **Coagulation by hydrolysing metal salts**. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 100-102 (2003) p. 475-502.

ECKENFELDER, W.W.; **Industrial water pollution control**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill Book Company (1989) p. 34-110.

EMBRAPA; **Termo de ajuste de conduta da suinocultura**: Relatório de Atividades 2005. Embrapa Suínos e Aves, DOC 108, Brasil (2006) 43 p.

FAN, A.; TURRO, N.J.; SOMASUNDARAN P.; **A study of dual polymer flocculation**. *Coll. and Surf. A* 162 (2000) p141-148.

HSEU Z.; **Evaluating metal contents in nine composts using four digestion methods**. *Biores. Technol.* 95 (2004) p. 53-59.

IBGE; **Indicadores da produção agropecuária**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Brasil (2006) 20 p.

JONDREVILLE, C.; REVY, P.S.; DOURMAD, J.Y.; **Dietary means to better control the environmental impact of copper and zinc by pigs from weaning to slaughter**. *Liv. Prod. Sci.* 84 (2003) p. 147-156.

KRUG, F.J.; **Métodos de preparo de amostras**. In: *VI Workshop Sobre Preparo de Amostras*. 6^a ed. Santa Maria: [] (2006) p. 125-144.

KORNEGAY, E.T.; HEDGES, J.D.; MARTENS, D.C.; KRAMER, C.Y.; **Effect of soil and plant mineral levels following application of manures of different copper levels**. *Plant. Soil* 45 (1976) p. 151-162.

KRAPAC, I.G., *et al.*; **Impacts of swine manure pits on groundwater quality**. *Environ. Poll.* 120 (2002) p. 475-492.

KUNZ, A.; **Tratamento de dejetos: desafios da suinocultura tecnificada**. *Suinocult. Ind.* (2004) p. 28-30.

KUNZ, A.; **Tratamento de dejetos de suínos: desafios associados a complexidade da matriz.** In: Kunz, A.; Soares, H.M.; Spiller, V.R.. (Org.). *Tecnologias para remoção de nutrientes de dejetos de origem animal.* Brasil (2005) p. 07-11.

KUNZ, A., HIGARASHI, M.M., OLIVEIRA, P.A.; **Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil.** *Cad. Cien. Technol.* 22 (2005) p. 651-665.

KUNZ, A.; Impactos da disposição inadequada de dejetos de animais sobre a qualidade de águas superficiais e subterrâneas. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE O USO DA ÁGUA NA AGRICULTURA, 2, 2006, Passo Fundo. **Anais...** Passo Fundo: UPF (2006) 1 CD-ROM.

LINDEMANN, M.D.; *et al.*; **Dietary chromium picolinate additions improve gain/feed and carcass characteristics in growing-finishing pigs and increase litter size in reproducing sows.** *J. Anim. Sci.* 73 (1995) p. 457-465.

LINDEN, A.; ANDERSON, K.; OSKARSSON, A.; **Cadmium in organic and conventional pig production.** *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40 (2001) p. 425-431.

MANAHAN, S.E.; **Fundamentals of environmental chemistry.** 2nd ed. CRC. USA (2001) p. 393-437.

MAXIMOVA, N.; DAHL, O.; **Environmental implications of aggregation phenomena: Current understanding.** *Current Opinion Colloid Interf. Sci.* 11 (2006) p. 246-266.

METCALF & EDDY; **Wastewater engineering: Treatment and reuse.** 4th ed. New York: McGraw Hill. USA (2003) 1819 p.

MIELE, M.; MACHADO J.S.; **Levantamento sistemático da produção e abate de suínos.** Embrapa, DOC 104 (2006) 27 p.

MONTEIRO, J.M.; *et al.*; **Uma abordagem da química a ecologia.** *Quim. Nova* 28 (2005) p. 892-896.

MORTIMER, D.A.; **Synthetic polyelectrolytes: A review.** *Polym. Inter.* 25 (1991) p. 29-41.

NAHM, K.H.; **Efficient feed nutrient utilization to reduce pollutants in poultry and swine manure.** *Crit. Review. Environ. Sci. Tech.* 32 (2002) p. 1-16.

NAYLOR, R.; *et al.*; **Losing the links between livestock and land.** *Science* 310 (2005) p. 1621-1622.

PERDOMO, C.P.; OLIVEIRA, P.A.V.; KUNZ, A.; **Metodologia sugerida para estimar o volume e a carga de poluentes gerados em uma granja de suínos**. Embrapa. COT 332 (2003) p. 1-6.

PEREIRA, E.R.; **Qualidade da água residuária em sistemas de produção e de tratamento de efluentes de suínos e seu reuso no ambiente agrícola**. 2006. 124f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

PESSOTTO, C.; **Bomba ambiental**. *Revista Expressão em Ecologia*. [] (2005) p36-40. Disponível em: <<http://www.expressao.com.br/ecologia/frames/edicoes.htm>>. Acesso em: 27 nov. 2006.

PILLON, C.N.; et al.; **Diagnóstico das propriedades suinícolas da área de abrangência do consórcio Lambari**. Embrapa. Documentos 84 (2003) 33 p.

SEGANFREDO, M.A.; **A poluição por dejetos de suínos: O aspecto econômico e o direito público**. *Porkworld* 9 (2002) p. 42-44.

SEGANFREDO, M.A.; GIROTTO, A.F.; **Viabilidade econômica do tratamento dos dejetos, em unidades terminadoras de suínos**. Embrapa. COT 301 (2002) p. 1-6.

SILVA, T.S.S.; **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 85f. Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Fundação Osvaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.

SIEVERS, D.M.; JENNER, M.W.; HANNA, M.; **Treatment of dilute manure wastewater by chemical coagulation**. *Am. Soc. Agric. Eng.* 37 (1994) p. 597-601.

STUMM, W.; MORGAN, J.J.; **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. John Wiley & Sons, New York (1996) 1022 p.

SUTTON, A.L.; et al.; **Effect of copper levels in swine manure on corn and soil**. *J. Environ. Qual.* 13 (1984) p. 198-203.

TEMPEL, A.S.; **Tannin-measuring techniques: A review**. *J. Chem. Ecol.* 8 (1982) p. 1289-1298.

THOMAS, D.N.; JUDD, S.J.; FAWCETT, N.; **Flocculation modeling: A review**. *Wat. Res.* 33 (1999) p. 1579-1592.

U.S. EPA; United States Environmental Agency. **Guidelines for water reuse**. United States Agency for International Development. USA (2004) p. 20-27.

U.S. EPA; United States Environmental Agency. **SW-846. Test methods for evaluation solid waste, physical chemical methods**. USA (1996) Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm#table>>. Acesso em: 02 dez. 2006.

VANOTTI, M.B.; **Evaluation of environmentally superior technology: Swine waste treatment system for elimination of lagoons, reduced environmental impact, and improved water quality.** USDA - ARS. Final Report. USA (2004) 56 p.

VELLENGA, L.; BEERS-SCHREURS, H.M.G.; WENSING, T.; The effects of zinc oxyde application on zinc levels in liver and faeces in weaning and fattening pigs. In: INTERNATIONAL PIG VETERINARY SOCIETY CONGRESS, 12, 1992. **Anais...** TPVS (1992) p. 617.

VOLLHARDT, K.P.C.; SCHORE, N.E.; **Chemportal for organic chemistry.** 5^a ed. USA (2007) Disponível em: <<http://portals.bfwpub.com/orgchem5e.php>>. Acesso em: 16 fev. 2007.

WESTERMAN, P.W.; BICUDO, J.R.; **Tangential flow separation and chemical enhancement to recover swine manure solids, nutrients and metals.** *Biores. Tech.* 73 (2000) p. 1-11.

ZHANG, R.H.; LEI, F.; **Chemical treatment of animal manure for solid-liquid separation.** *Am. Soc. Agric. Eng.* 41 (1998) p. 1103-1108.

ZHU, J.; NDEGWA, P.M.; LUO A.; **Changes in swine manure solids during storage may affect separation efficiency.** *Am. Soc. Agric. Eng.* 16 (2000) p. 571-575.