

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO
PRESENTES EM EFLUENTES AGROINDUSTRIAIS
PELA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Wilson Roberto Barreto dos Santos

**Santa Maria, RS, Brasil
2011**

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO PRESENTE EM EFLUENTES AGROINDUSTRIAIS PELA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA

Wilson Roberto Barreto dos Santos

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

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

**Santa Maria, RS, Brasil
2011**

2011

Todos os direitos autorais reservados a Wilson Roberto Barreto dos Santos. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita citando o autor.
Endereço: Rua Otávio Alves de Oliveira 196, bairro Nossa Senhora de Lourdes, Santa Maria, RS, 97050-550; End. Eletr: will_rbs@yahoo.com.br

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

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

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO OU FÓSFORO PRESENTE EM
EFLUENTES AGROINDUSTRIAIS PELA
PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA**

Elaborada por
Wilson Roberto Barreto dos Santos

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

Comissão Examinadora:

Sérgio Luiz Jahn, Dr. (UFSM)
Presidente/Orientador

Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)

Márcio Schwaab, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 19 de julho de 2011

AGRADECIMENTOS

Ao término de uma jornada, faz-se necessário contar com várias pessoas que de certa forma tomaram uma importância significativa nas várias atividades relacionadas à elaboração desta dissertação. Algumas tiveram uma importância decisiva com o passar do tempo pelos esclarecimentos e orientações prestadas, e outras pelos pequenos auxílios em ocasiões necessárias merecem ser também mencionadas.

Agradeço ao curso Pós-Graduação do Centro Tecnológico, da Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de participar do Mestrado em Engenharia de Processos.

Ao professor e orientador Dr. Sérgio Luiz Jahn, pela orientação e amizade no decorrer dessa caminhada.

Ao Corpo Docente do CT, pela oportunidade de compartilhar seus conhecimentos. Em especial aos professores: Edson Foletto, Ronaldo Hoffmann, Djalma Dias, Lisiane Terra e Márcio Schwaab.

Aos funcionários do Laboratório de Controle Ambiental Alfeu Ângelo Passini, Helena Goetz e Gustavo, pela amizade e pelo auxílio com as análises dos efluentes.

Aos secretários Ivanise Mariano Xavier e Leonardo Brondani pela atenção, amizade e auxílio.

Aos colegas do curso da Pós-Graduação pelo companheirismo troca de conhecimentos e amizade.

E todos aqueles que embora não foram diretamente, citados, mas, de alguma forma contribuíram na elaboração desse trabalho e certamente ficaram para sempre na lembrança.

EPIGRAFE

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

FERNANDO PESSOA

RESUMO

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

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO OU FÓSFORO PRESENTE EM EFLUENTES AGROINDUSTRIAIS PELA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA

Autor: Wilson Roberto Barreto dos Santos
Orientador: Sérgio Luiz Jahn
Santa Maria, RS, 19 de julho de 2011

Tendo em vista a potencialidade do emprego de processo físico-químico no tratamento de efluentes, este projeto teve por objetivo estudar a remoção de fósforo e nitrogênio presente em efluentes como de dejetos líquidos de suínos, frigoríficos de abate de bovinos (sangue bovino) e descartes de refrigerantes. A tecnologia empregada na remoção de nitrogênio e fósforo é a sua precipitação sob a forma de estruvita ($Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$). Para possibilitar a precipitação do nitrogênio e do fósforo como estruvita, foi necessária a presença de substâncias como o Mg e PO_4 , os quais foram supridos pela adição de ácido fosfórico, fosfato de potássio, hidróxido de magnésio, óxido de magnésio e cloreto de amônia em concentrações variadas. Essas concentrações foram adicionadas em reator de 2,0 L e permanecem sob agitação utilizando um equipamento "jar-test". Em seguida, as amostras foram filtradas e os precipitados foram analisados por difração de raios-X. Nos sobrenadantes analisados, foi verificada uma remoção de nitrogênio e fósforo acima de 80%. A remoção destes componentes depende do tipo de efluente ensaiado. O nitrogênio e fósforo, precipitados na forma de estruvita, podem ser utilizados na formulação de fertilizante com lenta liberação destes elementos.

Palavras-chave: Efluentes. Nitrogênio. Fósforo. DQO. DBO. Estruvita. Processos Físico-Químicos.

ABSTRACT

Mastership Dissertation
Program of Post-graduation in process engineering
Federal University of Santa Maria

REMOVAL OF NITROGEN AND PHOSPHORUS PRESENT IN AGROINDUSTRIAL EFFLUENTES BY PRECIPITATION OF STRUVITE

Author: Wilson Roberto Barreto dos Santos

Advisor: Sérgio Luiz Jahn

Date and place of defense, Santa Maria, RS, July 19th 2011

Given the potential of the use of physical-chemical process in wastewater treatment, this project aimed to study the reduction of phosphorus and / or nitrogen present in effluents and liquid manure from pigs, meat slaughter of cattle (bovine blood) and disposal of refrigerants. The technology used in the removal of ammonia and phosphorus is its precipitation in the form of struvite ($Mg (NH_4) PO_4 \cdot 6H_2O$). To enable the precipitation of ammonia and phosphorus as struvite, is necessary the presence of the participants such as Mg, which will be supplied by the addition of phosphoric acid, potassium phosphate, magnesium hydroxide, magnesium oxide and ammonium chloride concentrations varied. These concentrations were added in 2.0-liter beakers and kept under agitation using a jar-test equipment. Then the samples were filtered and the precipitates were analyzed by diffraction and X-ray. The supernatant was analyzed seen a removal of nitrogen and phosphorus above 80%. The removal of these components depends on the type of effluent tested. Nitrogen and phosphorus precipitated as struvite, can be used in the formulation of fertilizer with slow release of these elements.

Keywords: Wastewater. Nitrogen. Phosphorus. COD. BOD. Struvite. Physical-chemical processes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características físico-químicas do resíduo de coca-cola.....	55
Tabela 2 -Razões molares e eficiências de remoção de fósforo em amostra de descarte de refrigerante a base de cola.....	56
Tabela 3 -Características físico-químicas do resíduo de sangue bovino.....	61
Tabela 4 -Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio no sangue bovino.....	61
Tabela 5 -Parâmetros físico-químicos da ETDS.....	65
Tabela 6- Caracterização físico-química do efluente de dejetos de suínos.....	66
Tabela 7- Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio em dejetos de suínos com suspensão $Mg^{+2}:NH_4:PO_4^{-3}$ em pH 9,0.....	67
Tabela 8- Razões molares e eficiências de remoção de fósforo em dejetos de suínos com suspensão $Mg^{+2}:NH_4:PO_4^{-3}$ em pH 9,0.....	68
Tabela 9 -Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio em dejetos de suínos com suspensão $Mg^{+2}:NH_4:PO_4^{-3}$ em pH 9,5.....	69
Tabela 10 - Razões molares e eficiências de remoção do fósforo em dejetos de suínos com suspensão $Mg^{+2}:NH_4:PO_4^{-3}$ em pH 9,5.....	69
Tabela 11- Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio em dejetos de suínos com suspensão de MgO , $H_3PO_4^{-3}$ e HCl em Ph 9,0.....	74
Tabela 12 - Razões molares e eficiências de remoção de fósforo em dejetos de suínos com suspensão de MgO , $H_3PO_4^{-3}$ e HCl em pH 9.....	74
Tabela 13 - Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio em dejetos de suínos com suspensão de MgO , $H_3PO_4^{-3}$ e HCl em pH 9,5..	75
Tabela 14 - Razões molares e eficiências de remoção do fósforo em dejetos de suínos com suspensão de MgO , $H_3PO_4^{-3}$ e HCl em pH 9,5.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Remoção do nitrogênio pelo processo de lodos ativados.....	25
Figura 2 - Possível rota metabólica para oxidação anaeróbia do amônio.....	30
Figura 3 - Efeito da temperatura na máxima velocidade de crescimento de bactérias amônio e nitrito oxidantes.....	33
Figura 4 - Curva de calibração para o nitrogênio em absorbância 420nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.....	53
Figura 5 - Curva de calibração para o fósforo em absorbância 420nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.....	54
Figura 6 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste C1 em pH 9,5.....	58
Figura 7 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste C2 em pH 9,5.....	58
Figura 8 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste C3 em pH 9,5.....	58
Figura 9 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste C5 em pH 9,5.....	63
Figura 10 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste C6 em pH 9,5.....	63
Figura 11 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste C7 em pH 9,5.....	64
Figura 12 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste D1 em pH 9,0.....	71
Figura 13 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste D2 em pH 9,0.....	71
Figura 14 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste D3 em pH 9,0.....	72
Figura 15 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste D4 em pH 9,5.....	72
Figura 16 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste D5 em pH 9,5.....	72
Figura 17 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de Mg^{+2} : NH_4^+ : PO_4^{+3} , para o teste D6 em pH 9,5.....	73
Figura 18 - Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H_3PO_4 e MgO, para o teste D10 em pH 9,0.....	77

Figura 19 -Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H ₃ PO ₄ e MgO, para o teste D11 em pH 9,0.....	78
Figura 20- Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H ₃ PO ₄ e MgO, para o teste D12 em pH 9,0.....	78
Figura 21- Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H ₃ PO ₄ e MgO, para o teste D7 em pH 9,5.....	78
Figura 22- Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H ₃ PO ₄ e MgO, para o teste D8 em pH 9,5.....	79
Figura 23 -Espectro de difração de raio-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H ₃ PO ₄ e MgO, para o teste D9 em pH 9,5.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μ	Velocidade específica de crescimento
$\mu_{\text{máx}}$	Velocidade específica máxima de crescimento
C_s	Concentração de saturação
K_s	Constante de afinidade pelo substrato
Q_{O_2}	Velocidade específica de consumo de oxigênio
$Q_{O_2}X$	Velocidade de consumo de oxigênio
r	Velocidade de consumo de substrato
S	Concentração de substrato
ADE	Atividade desnitrificante específica
ATP	Adenosina trifosfato
Anammox	Anaerobic ammonium oxidation
CANON	Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DNA	Ácido desoxirribonucléico
DQO	Demanda química de oxigênio
FISH	Fluorescent In Situ Hybridisation
NADH	Hidrogênio dinucleotídeo adenina-nicotinamida
NMP	Número mais provável
OD	Oxigênio dissolvido
OLAND	Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification
PCR	Polymerase chain reaction
RBC	Rotating Biological Contactor
RDNA	Redução Desassimilatória do Nitrato a Amônio
RDS	Redução Desassimilatória do Sulfato
RNA	Ácido ribonucleico
RNA	RNA ribossômico
SBR	Sequencing Batch Reactor
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis
TRH	Tempo de retenção hidráulico
SHARON	Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite
SSV	Sólidos suspensos voláteis
SST	Sólidos suspensos totais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	17
1.1.1 Objetivo Geral	17
1.1.2 Objetivos Específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Metabolismo Microbiano do Nitrogênio	18
2.2 Importância da Remoção Biológica de Nitrogênio	20
2.3 Processo de Nitrificação e Desnitrificação	22
2.3.1 Sistema de Lodos Ativados.....	24
3.4 Novos Processos de Remoção Biológica de Nitrogênio	26
3.4.1 Desnitrificação Aeróbia.....	26
3.4.2 Anammox.....	27
3.4.3 Processos Envolvendo Nitrificação Parcial e Oxidação Anaeróbia do Amônio.....	32
3.4.3.1 SHARON.....	32
3.4.3.2 Processo OLAND.....	34
3.4.3.3 Processo CANON.....	35
3.5 Fósforo no meio ambiente	36
3.5.1 Remoção de fósforo.....	37
3.5.2 Remoção de fósforo por processos físicos.....	39
3.5.3 Remoção de fósforo por processos biológicos.....	40
3.5.4 Remoção de fósforo por processos químicos.....	40
3.5.5 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Fe e Al.....	42
3.5.6 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Ca..	43
3.5.7 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Mg..	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 Descrição Geral	48
4.2 Coleta dos efluentes	48
4.3 Instrumentação e Métodos Analíticos	49
4.4 Materiais Diversos	50
4.5. Processo de Formação e Precipitação do Efluente Sintético estruvita...	51
4.5.1 Curva de Calibração para a relação concentração do Nitrogênio e Absorbância.....	52
4.5.2 Curva de Calibração para relação concentração de Fósforo e Absorbância.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1. Caracterização da amostra in natura do refrigerante Coca-Cola	55
5.1.1. Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação química do fósforo com adição de $(Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3})$ na Coca-cola.....	57
5.1.2. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e demanda química de oxigênio (DQO).....	57
5.1.3. Caracterização do sólido gerado no tratamento do descarte do Refrigerante.....	57
5.2. Caracterização da amostra in natura de sangue bovino	59

5.2.1. Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação química do nitrogênio com adição de $(Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3})$ no sangue bovino.....	61
5.2.2. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e demanda química de oxigênio (DQO) no sangue bovino.....	62
5.2.3. Caracterização do sólido gerado no tratamento.....	63
5.3. Caracterização da amostra in natura de dejetos de suínos.....	64
5.3.1 Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação Química do nitrogênio e fósforo com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e KH_2PO_4 e NH_4Cl no efluente de dejetos de suínos em pH 9,0.....	67
5.3.2 Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação química do nitrogênio e fósforo com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e KH_2PO_4 e NH_4Cl no efluente de dejetos de suínos em pH 9,5.....	69
5.3.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e demanda química de oxigênio (DQO) no dejetos de suínos.....	70
5.3.4 Caracterização do sólido gerado no tratamento de dejetos de suínos.....	71
5.3.5. Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação Química do nitrogênio e fósforo com adição do composto (HCl, H_3PO_4 e MgO) no efluente de dejetos de suínos em pH 9,5.....	73
5.3.6 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) com adição do composto (HCl, H_3PO_4 e MgO).....	75
5.3.7 Caracterização do sólido gerado no tratamento de dejetos de suínos com adição de HCl, H_3PO_4 e MgO.....	76
5.3.8 Caracterização do sólido gerado no tratamento de dejetos de suínos com adição de HCl, H_3PO_4 e MgO.....	77
6 CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

A grande diversidade das atividades industriais ocasiona durante o processo produtivo, a geração de efluentes, os quais podem poluir/contaminar o solo e a água, sendo preciso observar que nem todas as indústrias geram efluentes com poder impactante nesses dois ambientes. Em um primeiro momento, é possível imaginar serem simples os procedimentos e atividades de controle de cada tipo de efluente na indústria. Todavia, as diferentes composições físicas, químicas e biológicas, as variações de volumes gerados em relação ao tempo de duração do processo produtivo, a potencialidade de toxicidade e os diversos pontos de geração na mesma unidade de processamento recomendam que os efluentes sejam caracterizados, quantificados e tratados e/ou acondicionados, adequadamente, antes da disposição final no meio ambiente.

As características físicas, químicas e biológicas do efluente industrial são variáveis com o tipo de indústria, período de operação, matéria-prima utilizada e com a reutilização de água. Com isso, o efluente líquido pode ser solúvel ou com sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada. Entre as determinações mais comuns para caracterizar a massa líquida estão as determinações físicas (temperatura, cor, turbidez, sólidos), as químicas (pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica, metais) e as biológicas (bactérias, protozoários, vírus).

O conhecimento da vazão e da composição do efluente industrial possibilita a determinação das cargas de poluição / contaminação, o que é fundamental para definir o tipo de tratamento, avaliar o enquadramento na legislação ambiental e estimar a capacidade de autodepuração do corpo receptor. Desse modo, é preciso quantificar e caracterizar os efluentes, para evitar danos ambientais, demandas legais e prejuízos para a imagem da indústria junto à sociedade.

Com o aumento da atividade industrial nos últimos tempos, associado à crescente escassez de recursos naturais, vem aumentando significativamente a consciência ambiental. Surge então a necessidade de ações que reduzam o impacto da atividade antropogênica sobre a natureza. O maior consumo de matérias-primas e energia, além do grande volume de despejos industriais lançados no meio

ambiente, vem provocando reações justas e necessárias em vários segmentos da sociedade, desde pequenas comunidades até entidades governamentais e não-governamentais (ONG's), preocupados com a preservação do meio-ambiente.

Grande parte desse problema advém de processos industriais agressivos ao meio ambiente, em que há uma elevada geração de efluentes líquidos e gasosos, além de resíduos sólidos, com grande impacto à natureza. Atividades industriais que consomem muita água no seu processo industrial, geralmente geram um elevado volume de efluentes sendo que a indústria de refrigerantes abate de animais e dejetos líquidos de suínos é um exemplo típico.

A maior dificuldade no tratamento desses efluentes é devida à presença de elevadas quantidades de nutrientes e compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade como, por exemplo, compostos nitrogenados e fosfatados. Sendo assim, torna-se difícil obter resultados satisfatórios para o tratamento desses efluentes pelos processos tradicionais.

Os processos biológicos são amplamente empregados nos sistemas de tratamento de efluentes devido à sua maior simplicidade e menores custos operacionais. Entretanto, a aplicação de tais processos pode ter limitações quando os efluentes apresentam em sua composição, poluentes recalcitrantes e/ou poluentes que possam inibir a atividade da biomassa. Conseqüentemente, os sistemas de tratamentos não alcançarão os níveis de remoções necessários para atender as exigências dos padrões de lançamento de efluentes. Geralmente, tais tipos de efluentes são submetidos a processos mais onerosos, como os tratamentos por floculação-precipitação, adsorção em carvão ativado, evaporação, oxidação química, incineração.

Os efluentes gerados pelas indústrias de refrigerantes, frigoríficos de carnes e dejetos líquidos de suínos contêm uma grande variedade de poluentes inorgânicos e são considerados efluentes de difícil tratamento, pois contêm altos níveis de DQO, DBO, N, P e sólidos suspensos. Estes fatos, associados às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes, têm levado a esforços recentes de pesquisadores por métodos de tratamento mais eficientes. Neste contexto, o tratamento físico-químico apresenta maior custo, em razão da necessidade de aquisição, transporte, armazenamento e aplicação dos produtos químicos. No entanto, é a opção mais indicada nas indústrias que geram resíduos líquidos tóxicos, inorgânicos ou orgânicos não biodegradáveis.

A presente pesquisa visou à aplicação de processo físico-químico, especificamente, na precipitação de compostos fosfatados e nitrogenados. Desenvolveu-se uma solução sintética (estruvita ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) para a remoção desses nutrientes onde foram estudados as principais variáveis do processo. As variáveis ensaiadas foram a concentração de reagentes e pH de precipitação.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

- Avaliar a eficiência da remoção química de N_{Kjedal} e P_{total} presentes em efluentes que contenham grandes concentrações como efluente de suinocultura, descartes de refrigerantes e sangue bovino empregando processo físico-químico para a formação de estruvita. Com esta finalidade, a eficiência de remoção de P_{total} e N_{Kjedal} através do emprego de MgCl_2 e MgO como fonte de Mg para a precipitação de estruvita ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi investigada.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Empregar soluções sintéticas, determinando a composição química onde a remoção de N e/ou P é máxima, estudando a influência da utilização de diferentes fontes de magnésio MgCl_2 , MgO , fósforo KH_2PO_4 , H_3PO_4 e pHs (9,0 e 9,5) para o dejetos de suínos, MgCl_2 , KH_2PO_4 para descartes de refrigerantes e sangue bovino em pH 9,5 e posteriormente estudar a ordem de adição dos reagentes nesses efluentes. Complementando o estudo, o precipitado (lodo) obtido após o tratamento químico com o $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi caracterizado a fim de fazer o balanço de massa para os teores de P e N, também, para obter informações sobre a natureza dos possíveis compostos presentes no mesmo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metabolismo Microbiano do Nitrogênio

A maior parte do nitrogênio global existe sob a forma de nitrogênio gasoso, não prontamente disponível para a biota terrestre. O suprimento, bem como a ciclagem ambiental das formas disponíveis deste elemento, é largamente dependente da decomposição biológica do nitrogênio, presente nos componentes acumulados dentro da biota (Mceldowney et al., apud PRATES, 1997).

As vias metabólicas envolvidas no ciclo do nitrogênio inorgânico têm sido conduzidas tanto por microorganismos amplamente descritos na literatura, bem como por alguns ainda pouco conhecidos. Os possíveis caminhos para obtenção de energia e as enzimas envolvidas, estão relacionadas com a adaptação e sobrevivência destes microorganismos sob uma variedade de condições ambientais (YE; THOMAS, 2001).

Na biosfera, o nitrogênio encontra-se, principalmente como um gás altamente estável, que pode ser utilizado pelas “bactérias fixadoras de nitrogênio”, tais como *Rhizobium*, *Azobacter* e *Cianobactérias*. O processo metabólico de fixação biológica de nitrogênio molecular atmosférico, que corresponde a uma redução do nitrogênio gasoso a íon amônio, é bastante importante para as plantas e animais, uma vez que fornece um composto nitrogenado assimilável pelos seres vivos (VIEIRA; GAZZIENELLI; MARES-GUIA, 1991, BROCK; MADIGAN, 1994).

A fixação bacteriana do nitrogênio é um processo metabólico que necessita de energia para quebrar a ligação do nitrogênio ($N\equiv N$). Tal processo pode também ocorrer quimicamente na atmosfera, via descargas elétricas (relâmpagos), através da fixação industrial (indústria de fertilizantes) ou por processos de queima de combustíveis fósseis. Contudo, cerca de 85% da fixação de nitrogênio na Terra são de origem biológica (BROCK; MADIGAN, 1994).

O íon amônio produzido pela fixação bacteriana do nitrogênio ou pela amonificação de compostos nitrogenados orgânicos pode ser assimilado para síntese celular ou oxidado a nitrato pela atividade de bactérias nitrificantes abundantes no solo. O nitrato formado é convertido, através do processo de

desnitrificação, a óxido nitroso e nitrogênio gasoso, que é liberado para a atmosfera (BROCK; MADIGAN, 1994, VIEIRA; GAZZINELLI e MARES-GUIA, 1991).

A redução assimilatória do nitrato leva à formação do íon amônio, que será utilizado para a biossíntese celular. Este processo ocorre sob condições aeróbias e anaeróbias, não resultando em rendimento energético, e o produto, íon amônio, não é excretado para o meio. A quantidade de nitrogênio reduzido é proporcional aos requerimentos celulares para a produção de biomassa. Quando existe grande concentração do íon amônio, o processo é inibido ou torna-se insignificante (TIEDJE, 1988).

A redução desassimilatória do nitrato a íon amônio (RDNA) ocorre sob condições de oxigênio limitante e serve para dissipar o excesso de potencial redutor ou gerar amônia para assimilação e crescimento celular anaeróbio (YE; THOMAS, 2001). Esse processo é regulado pelo oxigênio, mas não é afetado pelo íon amônio e o nitrogênio reduzido não é utilizado pela célula. Este processo tem sido verificado em bactérias de metabolismo fermentativo (PRATES, 1997).

A primeira reação da via da RDNA é a redução do nitrato a nitrito, denominada respiração do nitrato. Esse passo é acoplado à produção de energia na maioria dos organismos. Apesar de necessário, não é passo limitante. Além do mais, o nitrito formado poderia prontamente ser convertido em gás pelas desnitrificantes presentes na comunidade. Portanto, o passo crítico é a conversão do nitrito em íon amônio. A RDNA seria benéfica para a célula bacteriana, pois constituiria um mecanismo de retirada do nitrito acumulado no meio, uma reserva de elétrons que permitiria a reoxidação do NADH, e a produção de energia através do transporte de elétrons por fosforilação oxidativa, como ocorre na redução do nitrito pelas desnitrificantes. Dentre os benefícios citados, o mais postulado é o da reserva de elétrons (TIEDJE, 1988).

Em relação ao ciclo do nitrogênio, a reação mais recentemente descoberta é a oxidação anaeróbia do íon amônio, via nitrito, possibilidade encontrada pelo metabolismo microbiano para converter amônio em nitrogênio gasoso na ausência de oxigênio e de matéria orgânica. As atividades microbianas de oxidação anaeróbia do amônio e desnitrificação são os mecanismos majoritários na conversão de nitrogênio combinado a nitrogênio gasoso, completando o ciclo do nitrogênio (YE; THOMAS, 2001).

As reações das quais participam as espécies inorgânicas de nitrogênio envolvem um sistema enzimático bastante variado, que em algumas vias é bem elucidado, embora em outras seja, ainda, pouco conhecido. Entre estas enzimas estão a nitrogenase, que leva à formação do íon amônio, a amônia monoxigenase, que produz hidroxilamina e nitrito redutase e óxido redutase, que formam óxido nitroso e nitrogênio gasoso, respectivamente (YE; THOMAS, 2001).

2.2 Importância da Remoção Biológica de Nitrogênio

A atividade microbiana combinada, conforme anteriormente descrito, completa o ciclo do nitrogênio na natureza. No entanto a entrada de altas cargas de nitrogênio devido à atividade humana, seja na forma de esgoto doméstico ou efluentes industriais, causam um grande desequilíbrio no sistema. Neste contexto, conhecer o metabolismo microbiano do nitrogênio é de grande importância para o tratamento e biorremediação destes compostos.

As principais fontes de nitrogênio orgânico lançados na natureza são o esgoto doméstico, os dejetos de animais e os efluentes altamente protéicos de certos processos industriais. Na forma de esgoto, tanto doméstico quanto industrial, o nitrogênio orgânico é rapidamente desaminado e uréia que é hidrolisada pela enzima urease para liberar amônia (GRAY, 1992), conforme a reação 01.



Até o esgoto doméstico entrar na planta de tratamento, 90% do nitrogênio está presente como amônia ou componentes orgânicos instáveis que são rapidamente transformados em amônia, devido a reação de amonificação, que em pH neutro encontra-se em meio aquoso como íon amônio (NH_4^+). Esgoto doméstico, com uma concentração de nitrogênio amoniacal de $35\text{mg N-NH}_4^+ \text{L}^{-1}$, é extremamente diluído comparado com outros efluentes ricos em nitrogênio, tais como efluentes de indústria frigorífica com concentração média de $170\text{mg N-NH}_4^+ \text{L}^{-1}$ (GRAY, 1992, MIRANDA et al., 2000).

A concentração de nitrogênio presente no esgoto doméstico excede o requerimento microbiano para oxidar a quantidade de carbono presente, então

somente parte do nitrogênio é removida por atividade heterotrófica convencional, sendo incorporado na biomassa microbiana. O nitrogênio residual estimula a atividade autotrófica, que, se descartado nos cursos d'água, ocasionará a eutroficação devido à atividade fotoautotrófica. A utilização do nitrogênio por fotoautotróficos produz uma grande quantidade de biomassa na forma de algas (GRAY, 1992).

Além disso, elevadas concentrações do íon amônio podem ter implicações ecológicas, como influenciar fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido no meio, uma vez que, para oxidar 1,0mg de amônio são necessários cerca de 4,3mg de oxigênio. Portanto, o lançamento de um efluente contendo um elevado valor de DBO nitrogenada (devido aos compostos de nitrogênio), poderá resultar em consumo de oxigênio, devido a nitrificação, o que pode interferir, de forma bastante negativa na comunidade aquática. Por outro lado, em pH básico o íon amônio se transforma em amônia, que, dependendo de sua concentração, pode ser tóxica para estes organismos (PRATES, 1997).

No caso de tratamento de efluentes que apresentam uma baixa relação C/N, utilizando um sistema de nitrificação e desnitrificação, o conteúdo de carbono orgânico biodisponível pode ser insuficiente para uma completa desnitrificação, fazendo-se necessária a adição de uma fonte externa de carbono orgânico. Além disso, a eficiência de remoção de nitrogênio nestes sistemas é função da razão de reciclo. Teixeira et al. (2002) determinaram a eficiência teórica de remoção de nitrogênio, em função da vazão de reciclo entre os reatores de nitrificação e desnitrificação por eles estudados.

Frente aos riscos ambientais, os efluentes industriais ou municipais necessitam atender a rigorosos padrões de concentração de nitrogênio para serem descartados, ao final do tratamento. A Resolução N° 20 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estipula a quantidade de N que pode ser lançada depende da vazão de efluente que é encaminhada ao meio ambiente (BRASIL, 1993).

As pesquisas em remoção de nitrogênio estão voltadas para melhorar a eficiência e reduzir custos, otimizando as estratégias de tratamento disponíveis ou buscando programar novos processos e, possivelmente, novos microrganismos capazes de converter nitrogênio amoniacal em nitrogênio gasoso, sua forma inerte (POLLICE; TANDOI; LESTINGI, 2002). A eliminação química de amônio por

precipitação com amônio-fosfato de magnésio ou por “stripping” é viável, mas gera custos mais elevados que os processos de tratamento biológicos (FUX et al., 2002).

O processo ou sistema de tratamento biológico a ser escolhido está intrinsecamente relacionado ao tipo de microrganismo que se pretende favorecer. Os biorreatores que operam sob condições de aeração possibilitam o desenvolvimento de microrganismos aeróbios, que através da respiração aeróbia oxidam as moléculas orgânicas e/ou inorgânicas. Nos biorreatores anaeróbios, por sua vez, são selecionados microrganismos capazes de utilizar o metabolismo fermentativo ou respiração anaeróbia. Portanto, a oxidação dos compostos pode ocorrer por diferentes vias do metabolismo microbiano, possibilitando o desenvolvimento de vários aspectos da engenharia dos biorreatores e resultando em variantes dos processos aeróbios e anaeróbios usuais (VAZOLLER, 1988).

2.3 Processos de Nitrificação e Desnitrificação

Amônio, a forma reduzida de nitrogênio, é oxidado por bactérias autotróficas nitrificantes a nitrato, via nitrito, por um processo conhecido como nitrificação. Somente uma pequena proporção de nitrogênio amoniacal é assimilada pela biomassa heterotrófica durante o tratamento de efluentes e o remanescente é oxidado por bactérias quimio-autotróficas. Bactérias autotróficas são hábeis em utilizar o nitrogênio em uma via não assimilativas, como fonte de energia, então somente uma pequena quantidade de biomassa é produzida (GRAY, 1992).

A oxidação microbiana do íon amônio ocorre em dois estágios, envolvendo diferentes bactérias nitrificantes quimio-autotróficas, que utilizam amônio ou nitrito como uma fonte de energia, oxigênio como acceptor final de elétrons, amônio como fonte de nitrogênio e carbonato como fonte de carbono (GRAY, 1992).

O primeiro estágio do processo é a oxidação do íon amônio a nitrito, reação 02.



Esta reação é geralmente considerada ser catalisada pelo gênero *Nitrosomonas* e duas espécies, *N. Europaea* e *N. Monocella*, são freqüentemente isoladas. Entretanto, outros gêneros têm também sido identificados como *Nitrospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosocytis* e *Nitrosogloea*. O íon hidrogênio liberado na

oxidação da amônia a nitrito ocasiona uma queda no pH do efluente, o que pode ser um problema em sistemas fechados, ou com longo tempo de retenção, pois a redução do pH poderá inibir ou mesmo parar a nitrificação (GRAY, 1992). Em um segundo estágio, nitrito é oxidado a nitrato como mostra a reação 03.



O gênero *Nitrobacter* é considerado ser responsável pela segunda reação nitrificante (reação 03), mas *Nitrocystis*, *Nitrococcus* e *Nitrospina* também têm sido citadas. A reação global da nitrificação de amônio para nitrato requer o fornecimento de uma alta quantidade de oxigênio, em torno de 4,5g O₂ para cada 1g N-NH₄ oxidado (GRAY, 1992).

A desnitrificação é um processo biológico aplicado para remover NO₃⁻ ou NO₂⁻ de efluentes pela redução a N₂. Muitas variedades de bactérias heterotróficas são hábeis em desnitrificar efluentes em condições anóxicas (*Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Alcaligenes*, *Thiobacillus*, *Bacillus*). Este processo ocorre na presença de uma fonte de carbono que funciona como doador de elétrons, enquanto NO₃ age como acceptor de elétrons na cadeia respiratória (SÁNCHEZ et al., 2000).

A determinação da atividade desnitrificante específica (ADE) possibilita calcular a máxima carga de nitrogênio que pode ser tratada por um sistema. Baseados nisso, Sánchez et al. (2000) estudaram os efeitos da relação C/N, concentração de SSV (sólidos suspensos voláteis) e agitação na determinação da ADE e estes parâmetros foram avaliados para estabelecer as condições operacionais ótimas. A máxima ADE obtida foi com 1,5g SSV.L⁻¹, uma relação C/N de 1,3 e frascos agitados a 180 rpm, sendo observada, neste caso, uma completa desnitrificação a N₂ (98-99% de N₂ na composição do gás).

Segundo Ilies e Mavinic (2001), a temperatura afeta ambos os processos, nitrificação e desnitrificação. Estes autores investigaram a capacidade de remoção de nitrogênio de um sistema 4-estágio "Bardenpho" (caracterizado por um pré e pós-processo de desnitrificação), para tratar líquidos percolados de aterros contendo acima de 2200mgN-NH₄⁺.L⁻¹, sob progressivo decréscimo da temperatura ambiente (de 20°C para 10°C), ao longo de 311 dias. Durante 260 dias, a 20°C, o sistema manteve-se estável, gerando efluente livre de amônia e com baixa concentração de

NO_x . Quando a temperatura foi diminuída para 17°C, a concentração de NO_x do sistema aumentou, enquanto a concentração de amônia no efluente permaneceu zero, evidenciando uma inibição apenas da etapa de desnitrificação. O processo de nitrificação pareceu não ser afetado pela diminuição da temperatura até 14°C. Entretanto, quando a temperatura alcançou 10°C, o percentual de remoção de amônia passou de 100% para menos de 50% e a remoção de nitrogênio por desnitrificação diminuiu para menos de 5% do seu potencial, resultando num progressivo acúmulo de NO_x no efluente. Mesmo elevando novamente a temperatura, não houve qualquer sinal de recuperação da nitrificação ou desnitrificação.

A temperatura ótima para o crescimento de bactérias nitrificantes está na faixa entre 28 e 36°C, esperando-se pouco ou escasso crescimento abaixo de 4°C (MUXÍ, 1994).

Os valores de pH ótimo para a nitrificação estão ao redor de 7,5. O pH tem acentuado efeito inibitório para Nitrobacter, além de governar a dissociação do íon amônio. O amônio e o ácido nitroso não dissociado são tóxicos para as bactérias da nitrificação, sendo que valores de 10-150mg/L são inibitórios para Nitrosomonas e 0,1-1mg/L inibem Nitrobacter (MUXÍ, 1994).

No entanto, em alguns processos, tais como SHARON, OLAND e CANON, os quais são descritos adiante, ocorre uma nitrificação parcial até nitrito e desnitrificação de nitrito para nitrogênio gasoso, o que implica em altas concentrações de nitrito no meio. Nestes casos, precauções especiais devem ser tomadas devido ao risco de perdas de nitrito para o ambiente via efluente, pois, devido a sua toxicidade, pode trazer prejuízos para as plantas, fauna aquática, microrganismos nitrificantes e até mesmo para saúde humana (VERSTRAETE; PHILIPS, 1998).

2.3.1 Sistema de Lodos Ativados

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, a nível mundial, para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que uma elevada qualidade do efluente e reduzidos e requisitos de área são necessários. No entanto, inclui um elevado índice de mecanização, implicando em alto consumo de energia

elétrica. Basicamente, compreende um tanque de aeração, tanque de decantação e recirculação de lodo. A biomassa consegue ser facilmente separada no decantador devido à formação de floco, no qual estão presentes bactérias heterotróficas aeróbias, autotróficas nitrificantes, heterotróficas desnitrificantes, filamentosas e protozoários, envolvidos em uma matriz de polissacarídeos (SPERLING, 2002).

A medida do diâmetro do floco, realizada através da análise microscópica, informa a respeito das condições gerais do lodo e pode ser correlacionada com a eficiência do processo. De modo geral, um floco que apresente um pequeno diâmetro ($<50\mu\text{m}$) caracteriza um lodo disperso e de difícil sedimentação; um diâmetro de floco médio a grande (>100 a $300\mu\text{m}$) é encontrado em lodos com boas condições de sedimentabilidade (VAZOLLER, 1988).

No tanque aerado ocorre a nitrificação, conversão de amônio a nitrato, mas não há remoção de nitrogênio. A desnitrificação é alcançada em ausência de oxigênio, pela respiração bacteriana do nitrato para oxidação da matéria orgânica, formando nitrogênio gasoso que é liberado para atmosfera (SPERLING, 2002).

O esquema da Figura 1 mostra um sistema de lodos ativados modificado, comumente empregado para nitrificação-desnitrificação. Primeiramente, tem-se uma fase anóxica onde a matéria orgânica (DQO) presente no efluente bruto é removida juntamente com o nitrato, pelo processo de desnitrificação; a amônia presente no efluente bruto é levada a nitrato na fase aerada, através da nitrificação; o nitrato formado recircula para o primeiro tanque, bem como parte da biomassa separada no decantador secundário.

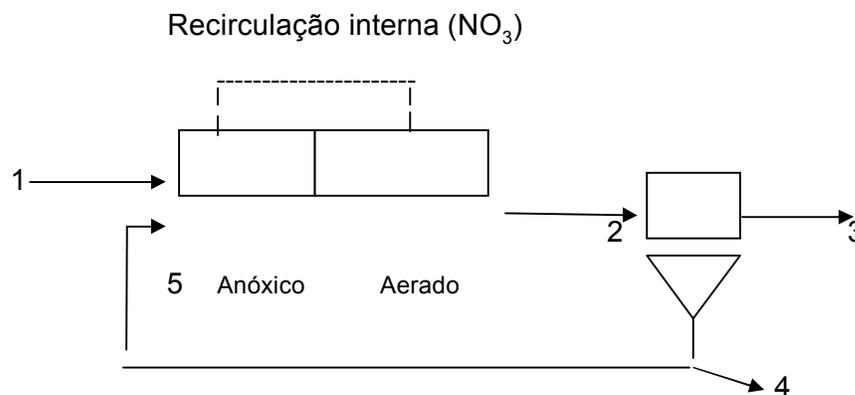


Figura 1 - Remoção de nitrogênio pelo sistema de lodos ativados
 1-Efluente bruto (NH_4 , DQO); 2 - Suspensão de lodo; 3 – Efluente tratado;
 4 – Excesso de lodo; 5 – Recirculação de lodo. (Fonte: SPERLING, 2002).

Em um sistema de lodos ativados como o apresentado anteriormente, mesmo considerando 100% de conversão nas etapas de nitrificação e desnitrificação, a eficiência de remoção de nitrogênio depende fortemente da razão de reciclo, sendo este um limitante do processo (TEIXEIRA et al., 2002).

Para melhorar esta eficiência, algumas variações do sistema são propostas, como o processo “Bardenpho”, que emprega dois tanques anóxicos, para uma pré e pós desnitrificação, e dois tanques aerados, conforme descrito por Ilies e Mavinic (2001).

3.4 Novos Processos de Remoção Biológica de Nitrogênio

Recentemente, novos processos relacionados com a eliminação biológica de nitrogênio que podem ocorrer em plantas de tratamento de efluentes, tais como a desnitrificação aeróbia, a oxidação anaeróbia do amônio e a desnitrificação por bactérias nitrificantes litoautotróficas, têm sido descritos como alternativas promissoras frente as tecnologias usuais, tendo em vista o aumento da eficiência e redução de custos.

3.4.1 Desnitrificação Aeróbia

A remoção de nitrogênio e fósforo de efluentes tem se tornado um problema municipal e industrial, frente aos padrões de qualidade exigidos. Na Europa, uma diretiva de 21 de maio de 1991 definiu como máximo para concentração de nitrogênio e fósforo no efluente final de 10-15 e 1-2mg.L⁻¹, respectivamente, o que implica uma eficiência de remoção de 70 a 80% para o caso do tratamento de esgoto doméstico. No entanto, a média atual dos tratamentos utilizados para remoção de nitrogênio e fósforo deste resíduo está ao redor de 40% (PATUREAU et al., 2000).

Até pouco tempo, para estabelecer um balanço de nitrogênio em plantas de tratamento de efluentes, eram considerados apenas os processos de nitrificação e desnitrificação, sem atentar para a existência atípica de bactérias fixadoras de nitrogênio, nitrificantes heterotróficas, amonificantes e desnitrificantes aeróbias. A

atividade inesperada destas bactérias explicaria a dificuldade em fechar os balanços de massa em muitas plantas de tratamento e em solos (PATUREAU et al., 2000).

Estas reações têm possibilitado o desenvolvimento de novos sistemas, frente às plantas convencionais que utilizam a combinação de nitrificação e desnitrificação em duas fases separadas. Segundo Kshirsagar; Gupta e Gupta (1995), demonstraram a viabilidade de combinar nitrificação e desnitrificação em um único reator aeróbio, inoculando lodo ativado nitrificante com “Thiosphaera pantotropha”, de conhecida atividade desnitrificante aeróbia.

Patureau et al. (2000) compuseram um “mix” com amostras de ecossistema natural e de lodo ativado, o qual foi progressivamente adaptado alternando fases aeróbia/anóxica na presença de NO_3^- , visando enriquecer a microflora de desnitrificantes aeróbias. A influência do oxigênio dissolvido (OD) e da razão C/N na cinética de redução aeróbia do NO_3^- foi estudada em cultura contínua.

Um ensaio foi conduzido em paralelo, nas mesmas condições, contendo, porém, cultura de *Microvirgula Aerodenitrificans*.

Os resultados mostraram não haver influência do OD no desempenho desnitrificante aeróbia, acima de um valor mínimo de 0,35mg/L para o consórcio e 4,5mg/L para *M. Aerodenitrificans*. A uma carga de $160\text{mg NO}_3^- \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, a velocidade de desnitrificação do consórcio e da cultura de *M.*

Aerodenitrificans foi de 122 e $66\text{mg NO}_3^- \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente. O aumento da carga aumentou a atividade de *M. Aerodenitrificans* em maior proporção, comparada ao consórcio.

Segundo Patureau et al. (2000), isto mostra que o sistema enzimático desnitrificante e sistema de respiração de oxigênio funcionam em paralelo, ou seja, o oxigênio não é inibidor direto da atividade e síntese de enzimas desnitrificantes.

No entanto, ao diminuir a concentração de oxigênio, além do valor mínimo, as enzimas desnitrificantes têm sua atividade aumentada.

3.4.2 Processo Anammox

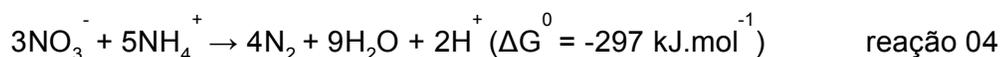
Até a década de 90, apenas processos aeróbios vinham sendo discutidos para oxidação do amônio. No entanto, Mulder et al. (1995) observaram uma perda de amônio em um reator desnitrificante de leito fluidizado, aplicado ao tratamento de

efluente de um reator metanogênico que foi operado para degradação de resíduos de uma planta de produção de fermento, em Delft (Holanda).

Neste mesmo reator foi verificado um elevado consumo de amônio e nitrato com concomitante produção de gás. Experimentos em fluxo contínuo demonstraram a estequiometria do processo como sendo de 5mol de NH_4^+ para cada 3mol de NO_3^- , resultando em 4mol de N_2 .

Ficou, então, comprovada a descoberta de um novo processo de oxidação anaeróbia do amônio, em que amônio era oxidado a nitrogênio gasoso sob condições anóxicas, com nitrato servindo como acceptor de elétrons. Este processo foi denominado “Anaerobic ammonium oxidation” – Anammox.

Em teoria, já se sabia que amônio poderia ser usado como um doador inorgânico de elétrons para a desnitrificação, conforme mostra a reação 04.



A energia livre (ΔG^0) para esta reação está na mesma ordem de grandeza que a energia livre do processo de nitrificação aeróbia (para o qual $\Delta G^0 = -362\text{kJ.mol}^{-1}$), demonstrando que o processo de oxidação anaeróbia do amônio é quase tão favorável quanto o processo de nitrificação aeróbia. Em 1977, BRODA, baseado em cálculos termodinâmicos, já previa a existência de bactérias quimiolitotróficas capazes de oxidar amônio a nitrogênio gasoso com NO_3^- , CO_2 ou O_2 como oxidante (MULDER et al., 1995).

Alguns anos mais tarde, foram verificados que nitrito também poderia servir como acceptor de elétrons, tendo, inclusive, ΔG^0 mais favorável de acordo com a reação 05.



Para uma melhor compreensão do processo, a biomassa proveniente do reator descrito por Mulder et al. (1995) foi enriquecida em um meio mineral

autotrófico para o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios amônio-oxidantes.

O meio continha amônio e nitrito como único doador e receptor de elétrons, respectivamente, e carbonato como única fonte de carbono. A concentração de oxigênio foi mantida abaixo dos níveis de detecção ($<1\mu\text{M}$) para prevenir efeitos inibitórios. Após enriquecimento da cultura com meio sintético, em reator de leito fluidizado, a velocidade de remoção de nitrogênio aumentou de $0,4\text{kgN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ no lodo original para $2,4\text{kgN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (GRAAF et al., 1996).

O tipo de microrganismo dominante na cultura de enriquecimento foram células Gram-negativas com uma morfologia não usual apresentando uma coloração avermelhada. O método de NMP mostrou que nitrificantes aeróbias estiveram presentes no lodo, mas o número permaneceu constante e em torno de $(9\pm 5)\times 10^3$ células. $(\text{mgSV})^{-1}$ de amônio oxidantes e $(1\pm 0,9)\times 10^3$ células. $(\text{mgSV})^{-1}$ de nitrito oxidantes. Comparado a uma cultura pura de *Nitrosomonas europaea* com 9×10^9 células. $(\text{mgSV})^{-1}$, o número de nitrificantes foi considerado muito pequeno para ter alguma influência representativa no processo (GRAAF et al., 1996).

Buscando esclarecer o metabolismo do processo, Graaf et al. (1997) procedeu um estudo da oxidação aneróbica do amônio utilizando ^{15}N radioativamente marcado. Partindo da cultura anteriormente citada, as etapas do processo foram definidas e hidroxilamina e hidrazina foram identificados como importantes compostos intermediários.

A rota metabólica apresentada na Figura 2 indica que em uma primeira etapa amônio é oxidado pela hidroxilamina para formar hidrazina. Então, os equivalentes de redução derivados de N_2H_4 reduzem o nitrito para regenerar a hidroxilamina e formar N_2 .

Parte do NO_2^- é levado a NO_3^- , o que geraria equivalentes de redução para fixação do CO_2 e conseqüente crescimento da biomassa.

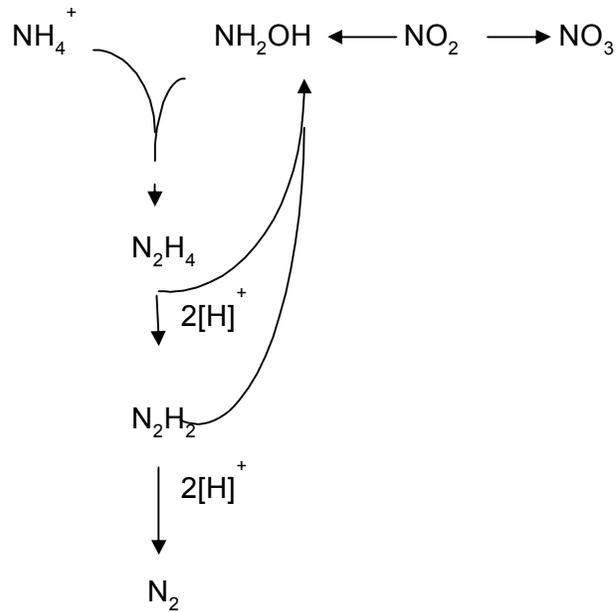
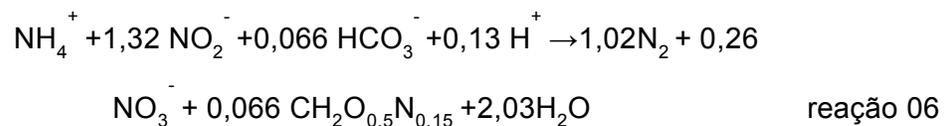


Figura 2 - Possível rota metabólica para oxidação anaeróbica do amônio (Fonte: GRAAF et al., 1997).

A partir da rota metabólica proposta para a oxidação anaeróbica do íon amônio, alguns estudos com esta biomassa foram realizados, visando a determinação de parâmetros estequiométricos da reação. Neste sentido, um reator seqüencial em batelada com uma eficiente retenção da biomassa (>90%) foi otimizado para o estudo da comunidade anammox. Importantes parâmetros tais como rendimento da biomassa ($0,066 \pm 0,01 \text{ molC.}(\text{mol NH}_4^+)^{-1}$), máxima velocidade específica de consumo de amônio ($45 \pm 5 \text{ nmol.min}^{-1} \cdot (\text{mg proteína})^{-1}$) e a máxima velocidade específica de crescimento ($0,0027 \text{ h}^{-1}$, tempo de duplicação de 11 dias), puderam ser determinados (STROUS et al., 1998).

Com base nestes dados e de estudos anteriores (GRAAF et al., 1996), foi proposta a estequiometria da oxidação anaeróbica do amônio, conforme mostra a reação 06.



Na literatura especializada atual, é crescente o número de publicações revelando elevadas perdas de nitrogênio em plantas de tratamento de efluentes,

indicando que a oxidação anaeróbia do amônio pode ser mais freqüente do que previamente assumido. Para compreender o processo e sua importância, seja em ambientes naturais ou em plantas de tratamento, é desejável identificar outras bactérias com esta capacidade, uma vez que os organismos anammox já conhecidos têm sido extremamente difíceis de cultivar em cultura pura (EGLI et al., 2001).

As vantagens do processo Anammox sobre a tradicional combinação de nitrificação e desnitrificação para tratamento de efluentes são as de menor demanda de oxigênio, utilizada pelas nitrificantes para oxidação parcial do amônio a nitrito, e nenhum requerimento de fonte externa de carbono, pois o processo é autotrófico. A desvantagem estaria relacionada a baixa velocidade de crescimento das bactérias anammox, o que prolongaria o “start-up” do processo (EGLI et al., 2001).

Por outro lado, esta mesma característica seria responsável pela pequena produção de lodo, uma vez que o tempo estimado de duplicação é de 11 dias (JETTEN et al., 2002). Tendo em vista que o aumento do número de bactérias é muito lento, a utilização de reatores com um sistema de retenção de biomassa eficiente é necessária para o enriquecimento (SCHMIDT et al., 2002).

A implementação do processo Anammox como uma tecnologia viável de tratamento de efluentes manuseável, requer uma melhor compreensão das faixas de permissibilidade para nitrito e amônio, das cargas de carbono orgânico e níveis de oxigênio admissíveis e do pH do meio (EGLI et al., 2001). Diferentes configurações de reatores têm sido aplicadas na conversão de amônio no processo Anammox.

A utilização de reatores de leito fluidizado permite a aplicação de elevadas cargas de nitrogênio. No entanto, reatores do tipo Reator Sequencial em Batelada (RBS) são mais simples e podem ser operados de maneira estável por um longo período de tempo, além de que altas velocidades de conversão de nitrogênio podem ser alcançadas (JETTEN et al., 2002).

Um enriquecimento em microrganismos Anammox foi obtido por Egli et al. (2001) a partir de uma biomassa retirada de um biodisco rotatório de contato, usado para o tratamento de efluente rico em amônio e com baixo conteúdo de carbono orgânico. O enriquecimento levou a uma população de 88% de bactérias Anammox, as quais foram identificadas por uma análise da seqüência 16S rDNA e por FISH.

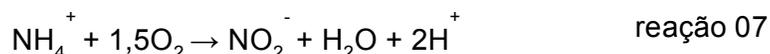
A percentagem de identidade entre a bactéria estudada e organismos Anammox anteriormente identificados, foi de 90,9% para *Brocadia anammoxidans* e entre 98,5 e 98,9% para *Kuenenia stuttgartiensis*.

3.4.3 Processos Envolvendo Nitrificação Parcial e Oxidação Anaeróbia do Amônio

Novos sistemas de nitrificação onde íon amônio é parcialmente convertido a nitrito (prevenindo a formação de nitrato), tais como OLAND, SHARON e CANON, os quais serão descritos nos itens seguintes, têm surgido como possibilidade de associação à desnitrificação autotrófica por oxidação anaeróbia do amônio. Desta maneira, o processo torna-se auto-sustentável, uma vez que não há necessidade de adição de nitrito ou fonte externa de carbono, e possibilita uma economia significativa de oxigênio (energia) com a nitrificação parcial em relação ao processo tradicional (FUX et al., 2002).

3.4.3.1 Processo SHARON

O processo Sharon (“Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite”) é uma técnica empregada para tratamento biológico de efluentes com altas cargas de nitrogênio. Neste processo, o amônio é parcialmente convertido a nitrito sob condições aeróbias por bactérias amônio-oxidantes (Nitrosomonas), de acordo com a reação 07.



Devido ao curto tempo de retenção hidráulica TRH (aproximadamente 1 dia) e alta temperatura (35°C), as bactérias nitrito-oxidantes (Nitrobacter) são lavadas do reator. A temperatura, associada ao curto TRH, torna-se um fator de seletividade, pois, como mostra a Figura 3, a 35°C a máxima velocidade de crescimento ($\mu_{\text{máx}}$) de bactérias nitrito-oxidantes é aproximadamente a metade do que a das amônio-oxidantes (0,5 e 1 dia⁻¹, respectivamente) (VERSTRAETE; PHILIPS, 1998; JETTEN et al., 2002; KEMPEN et al., 2001).

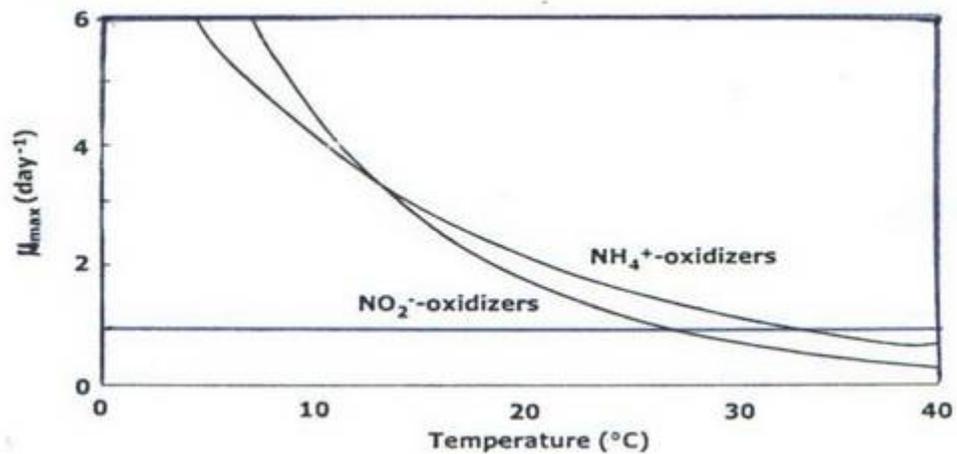


Figura 3 - Efeito da temperatura na máxima velocidade de crescimento de bactérias amônio e nitrito oxidantes (Fonte: JETTEN et al., 2002).

A nitrificação parcial a nitrito também foi reportada por Pollice, Tandoi e Lestingi (2002) como sendo tecnicamente viável e economicamente favorável, especialmente para o tratamento de efluentes com altas concentrações de amônio e baixa relação C/N. A nitrificação pode ser obtida pela regulação apropriada do pH, temperatura e tempo de retenção do lodo do sistema. Associados a estes métodos já conhecidos, o sistema de aeração intermitente, pode ter um importante papel na inibição de nitrito oxidantes. Estes autores demonstraram pela realização de testes de nitrificação utilizando dois reatores, operados sob aeração contínua e intermitente, que a nitrificação parcial a nitrito foi regularmente obtida sob limitação de oxigênio, independente do tempo de retenção de lodo.

Dessa forma, o sistema de aeração foi proposto como um parâmetro alternativo ao TRH para o controle da oxidação de amônio a nitrito.

JETTEN et al. (2002) estudaram a combinação dos processos SHARON e Anammox para a remoção de nitrogênio. O reator utilizado para o processo SHARON foi alimentado com efluente de digestão de lodo com elevada concentração de amônio, operado a 35°C e com um TRH inicial de 2 dias, para conversão de 50% do amônio a nitrito. Quando o processo de nitrificação foi estabelecido, o TRH diminuiu para 1 dia para favorecer as bactérias amônio-oxidantes, devido a sua maior velocidade de crescimento nesta condição. Para o processo Anammox, foi escolhido um reator RBS, o qual recebeu como inóculo um lodo enriquecido em biomassa Anammox.

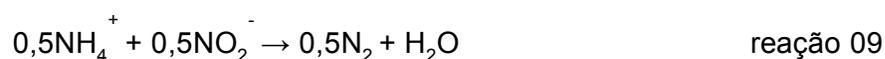
Após um período de adaptação da biomassa, o reator RBS passou a receber o efluente do reator SHARON contendo amônio e nitrito na proporção molar de aproximadamente 1:1 (ideal 1:1,32). Os substratos amônio e nitrito foram convertidos a nitrogênio gasoso no reator Anammox, demonstrando que o sistema combinado pôde ser operado com sucesso.

3.4.3.2 Processo OLAND

No processo OLAND (“Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification”), o oxigênio é fornecido em quantidade estequiométrica para que a nitrificação proceda apenas até nitrito e, subseqüentemente, devido à escassez de aceptores de elétrons, o nitrito formado é consumido para oxidar o restante do amônio (VERSTRAETE; PHILIPS, 1998).

O potencial de um sistema OLAND com lodo nitrificante como biocatalisador foi investigado por Kuai e Verstraete (1998), em escala laboratorial. Um reator RBS foi inoculado com $3\text{gSSV}\cdot\text{L}^{-1}$, alimentado com efluente sintético contendo $1\text{gN-NH}_4\cdot\text{L}^{-1}$ e operado a 33°C . A uma carga de $0,13\text{gN-NH}_4\cdot\text{d}^{-1}$ a velocidade de remoção de nitrogênio foi da ordem de $50\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, correspondente a uma velocidade de remoção específica de $16\text{mgN}\cdot(\text{gSSV})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Os microrganismos que catalisaram o processo OLAND foram assumidos ser nitrificantes, dominadas por amônio oxidantes do gênero Nitrosomonas.

As reações sumarizadas a seguir demonstram que espécies de Nitrosomonas presentes no lodo nitrificante obtêm energia suficiente para manutenção celular, a partir desta ação combinada de nitrificação e desnitrificação (VERSTRAETE; PHILIPS, 1998) como mostram as reações 08 e 09.



O processo OLAND, comparado ao processo de nitrificação e desnitrificação convencional, permite uma economia de 62,5% de oxigênio (energia) e 100% de

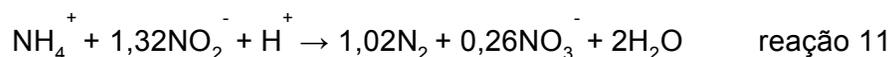
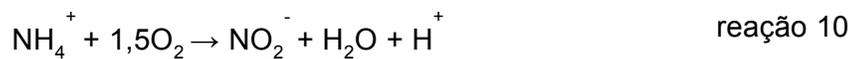
agente redutor (fonte de carbono orgânico). Além de que, a oxidação direta de amônio a nitrogênio gasoso pode ser alcançada em uma única fase (VERSTRAETE; PHILIPS, 1998).

O processo OLAND não requer condições anóxicas, mas pode ocorrer em condições microaeradas. A hipótese formulada por PHILIPS et al. (2002) para reações do tipo OLAND é que sob condições de limitação de oxigênio, as nitrificantes podem passar a oxidação de amônio com nitrito para nitrogênio gasoso e utilizar este gás como um meio de transporte. Dessa forma, as nitrificantes poderiam se mover para fora do sedimento de lodo e ascender ao longo de uma coluna de água. Tal movimento, baseado nas bolhas de gás, propiciaria às bactérias a oportunidade de migrar para a superfície e captar oxigênio para recomeçar a nitrificação aeróbia, levando a formação de nitrito. Uma vez que o nitrogênio fosse liberado para a atmosfera, os microrganismos retornariam para o sedimento por gravidade. No interior do sedimento, devido a zonas de limitação de oxigênio, o nitrito formado reagiria com amônio liberando novamente nitrogênio gasoso.

3.4.3.3 Processo CANON

Substanciais perdas de nitrogênio têm sido reportadas em reatores com baixa concentração de oxigênio dissolvido e com baixa quantidade de DQO presente no efluente. É provável que nestes sistemas, um processo de desnitrificação autotrófica seja promovido por bactérias tipo Anammox (SLIEKERS et al., 2002). Bactérias que oxidam amônio a nitrito necessitam de oxigênio, enquanto bactérias que convertem nitrito a nitrogênio gasoso são anaeróbias. Recentemente, tem sido mostrado que ambas bactérias podem co-existir em um único reator desde que o sistema seja mantido em condições de oxigênio limitado (SLIEKERS et al., 2002).

No processo CANON (“Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrito”), amônio é parcialmente convertido a nitrito por amônio oxidantes aeróbias sob oxigênio limitado e, subseqüentemente, bactérias Anammox convertem o nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso e pequena quantidade de nitrato é formada, conforme as reações 10 e 11 (SLIEKERS et al., 2002).



Considerando que bactérias Anammox são reversivelmente inibidas por baixas concentrações de oxigênio (0,5% da saturação do ar), para que o processo CANON possa ocorrer em um único reator, a oxidação aeróbia do amônio deve remover todo o oxigênio do líquido (SLIEKERS et al., 2002). Para tanto, o fluxo de entrada de amônio no reator deve ser mantido acima do fluxo de entrada de oxigênio (SLIEKERS et al., 2002).

Hao, Heijnen e Doosdrecht (2002) desenvolveram um modelo matemático para o processo CANON em biofilme e avaliaram os parâmetros relevantes envolvidos no processo. O nível ótimo de oxigênio dissolvido no qual ocorreu a máxima remoção de nitrogênio é relatada para uma determinada carga superficial no biofilme. Uma carga superficial de $2\text{gN}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, associada com uma concentração de oxigênio dissolvido de $1,3\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ no líquido, com um mínimo de 1 mm de profundidade do biofilme pareceram ser as condições apropriadas para um processo de remoção de amônio em um único estágio. Sob estas condições e a temperatura de 30°C, a eficiência de remoção de amônio foi de 94% (82% de eficiência de remoção de nitrogênio total). Melhor eficiência de remoção de amônio poderia ser alcançada com um aumento da concentração de oxigênio dissolvido, mas isto poderia limitar fortemente o processo Anammox, diminuindo o total de nitrogênio removido.

3.5 Fósforo no meio ambiente

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

sintéticos, bastante aplicados em sistemas de produção agrícola (DRINKWATER; SNAPP, 2007).

A quantidade de fósforo aplicada ao solo através do uso de dejetos de suínos, geralmente é maior do que a quantidade que a planta necessita absorver. Isto é explicado pela baixa capacidade de absorção de fósforo pela planta, que pode variar de 5 a 25% do teor de P_{tot} no solo, sendo função das características físico-químicas dos solos. (Larsen et al., 1978 apud KORNDÖRFER, 1978).

Quando o excesso de fósforo atinge as águas, somado a outros fatores pode causar a eutrofização. Este fenômeno é causado pelo excesso de nutrientes (como o fósforo e o nitrogênio) num corpo d'água, levando à proliferação excessiva de alguns organismos (algas, cianobactérias, plantas), reduzindo o oxigênio dissolvido e que ao entrarem em decomposição, levam ao aumento de microorganismos e à conseqüente deterioração da qualidade do corpo d'água, inviabilizando uso para consumo e levando outros organismos a morte. (RAST; THORNTON, 1996).

Do mesmo modo, o consumo dessa água com a qualidade deteriorada, pode levar a alguns problemas graves para a saúde humana e de outros animais, tais como efeitos neuro e hepatotóxicos. Existe também a possibilidade da proliferação de alguns microorganismos, como a *Pfiesteria Piscicida*, que produz uma toxina, matando toda cadeia alimentar de crustáceos a peixes. Esta toxina pode afetar também os humanos, causando náuseas, dores de cabeça, feridas na pele e problemas de memória (LAWTON; CODD, 1991). Neste sentido, algumas medidas que possam minimizar estes problemas vêm sendo adotadas, visando introduzir o modelo de desenvolvimento sustentável. Neste modelo, o meio ambiente passa a ser visto como uma fonte esgotável e finita de recursos, devendo haver uma exploração racional dos recursos naturais pela nossa sobrevivência e a de gerações futuras (KUNZ, 2003).

3.5.1 Remoção de fósforo

As formas mais comuns de fósforo encontradas em soluções aquosas são os ortofosfatos, polifosfatos e fosfatos orgânicos. Os ortofosfatos H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} são as formas disponíveis para o metabolismo biológico sem a necessidade de ruptura da molécula. Os polifosfatos são as moléculas que possuem mais de dois átomos de fósforo ligados à átomos de oxigênio e, em alguns casos,

átomos de hidrogênio combinados à moléculas mais complexas. Os polifosfatos ainda podem sofrer hidrólise em solução aquosa, que geralmente é muito lenta, convertendo-se em ortofosfatos. Já os fosfatos orgânicos são importantes constituintes de lodos de águas residuárias (MAURER; BOLLER, 1999).

A maior parte do fósforo encontrado no dejetos bruto de suínos está na forma orgânica ou como polifosfatos, sendo que após passar por tratamentos com microorganismos aeróbios e anaeróbios, onde a matéria orgânica é decomposta em subprodutos, a maior parte do fósforo dessas frações é transformada a ortofosfatos solúveis (METCALF; EDDY, 1991).

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

Os processos para remoção de fósforo de efluentes consistem em extrair o fósforo e convertê-lo em um produto que possa ser utilizado posteriormente como, por exemplo, fertilizante. Em quase todos os processos, o fósforo removido é convertido em uma fração sólida, por processos de sedimentação, flotação ou filtração, podendo ser um sal insolúvel, ou uma massa microbiológica no lodo ativado, uma biomassa em lagoas de tratamento ou também adsorvido em materiais sólidos que tenham alguma afinidade com os íons de fósforo. Entretanto, a partir destes processos o fósforo não é obtido puro e sim misturado com os produtos que são formados com outros compostos existentes no efluente (SHU et al., 2006).

Os processos para a remoção de fósforo de efluentes podem ser baseados em três tipos: físicos, biológicos ou químicos. Os processos físicos são geralmente caros e algumas vezes pouco eficientes na remoção de fósforo, e, nos processos biológicos pode ocorrer uma alta variação na eficiência de remoção de fósforo, pois existem muitas dificuldades operacionais neste tratamento. Os processos baseados no tratamento químico do efluente com sais de Ca, Fe e Al são seguros e já bem estabelecidos (CLARK; STEPHENSON; PEARCE, 1997).

3.5.2 Remoção de fósforo por processos físicos

Vários processos para a remoção de fósforo vêm sendo propostos, entre os quais os de remoção física. Entretanto, esses processos às vezes não possuem um princípio de remoção de fósforo bem definido. Muitos materiais sólidos têm sido investigados a fim de avaliar a sua capacidade para a remoção de fósforo, pois a adsorção de fósforo depende da granulometria, porosidade e comportamento hidráulico do material. Entre os adsorventes testados para remoção de fósforo estão a escória de indústria metalúrgica, óxidos de Al e Fe, zeólitas, silicatos, carvão, entre outros. Porém, poucos destes materiais têm sido aplicados em unidades de tratamento de efluente. Outra forma de remoção física de fósforo é por ultrafiltração ou osmose reversa, que são processos muito caros, devido a isso, pouco utilizados (METCALF; EDDY, 1991).

Geralmente, o mecanismo que rege um processo físico deste tipo é a adsorção de sólidos solúveis ou gases em uma superfície sólida ou, mais raramente em uma superfície líquida. As interações formadas entre o soluto e a superfície adsorvedora podem ser covalentes ou por forças de Van der Waals (HARRIS, 2005).

Alguns pesquisadores fizeram estudos para remoção de fósforo utilizando a escória de diferentes misturas de óxidos de metais da indústria metalúrgica. Foi verificada boa taxa de remoção de fósforo, a ocorrência de saturação do material e a falta de clara fundamentação dos mecanismos de adsorção e, em outros casos, foi observada a ocorrência de precipitados. Sendo assim, estes materiais poderiam não só atuar de maneira física na remoção de fósforo, mas também de maneira química.

Com a escória, a remoção de fósforo é prejudicada em função da quantidade de matéria orgânica, sólidos e outras impurezas presentes no efluente. Estudos utilizando zeólitas sintéticas, silicatos contendo íons de Al ativados, óxido de Fe, entre outros materiais foram feitos por diversos pesquisadores, os quais verificaram que, vários cuidados deveriam ser tomados para uma boa eficiência de remoção de fósforo. Estes envolvem o ajuste de pH, temperatura, superfície de contato, regeneração do adsorvente e também o custo, pois alguns materiais ainda são muito caros (ZENG; LI; LIU, 2004, ONYANGO et al., 2007).

Em muitos estudos não foi comentado o possível destino dos materiais após o uso, o que ainda é um problema nos tratamentos de remoção de fósforo de efluentes usando materiais sólidos adsorventes. Provavelmente, a utilização deste

processo ainda não seja a solução adequada para atender todos os parâmetros ambientais. Outro fator que pode limitar a utilização deste processo na remoção de fósforo na suinocultura, é que a maior parte dos estudos foi feita com soluções sintéticas ou com efluentes urbanos que possuem concentração de fósforo (inferior a 25 mg L^{-1}) menor que o efluente da suinocultura (na faixa de 70 mg L^{-1} de fósforo ou superior a este valor no efluente de suínos tratado).

3.5.3 Remoção de fósforo por processos biológicos

A remoção biológica de fósforo é feita por microorganismos ou alguns tipos de plantas aquáticas. Esta remoção pode ser feita por dois mecanismos independentes que envolvem a absorção direta de fósforo por células crescendo em suspensão ou aumentando a capacidade de estoque de fósforo como polifosfato na biomassa microbial no lodo ativado. Estudos feitos utilizando bactérias e enriquecimento com bactérias selecionadas acumuladoras de polifosfatos inorgânicos (*Enhanced biological phosphorus removal* – EBPR), microalgas, compartimentos contendo algumas espécies de plantas aquáticas (*Wetland*), entre outros, vem demonstrando bom potencial para a remoção de fósforo (MAURER; BOLLER, 1999, CARLSSON et al., 1997).

Entretanto, alguns parâmetros podem afetar a eficiência do processo, tais como pH, DQO, fósforo, Mg, Ca, K, tempo de incubação, tempo de retenção do lodo, temperatura, aeração (tempo e volume de ar injetado), limitação de nutriente, excesso de NO_3^- no reator anaeróbio, competição entre microorganismos, entre outros (BASHAN; BASHAN, 2004; OEHMEN et al, 2007).

3.5.4 Remoção de fósforo por processos químicos

Muitas vezes é necessário recorrer a processos de remoção química de fósforo como etapa complementar ao tratamento de remoção biológica de fósforo, quando há parâmetros que interferem no processo (Item 3.5.3.).

Como um exemplo de remoção biológica de fósforo, complementado por um processo químico, pode ser citado o estudo feito por Pastor et al. (2007), que removeram fósforo através da formação de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

em um sistema EBPR mantendo o pH do efluente em 8,7 através da adição de NaOH. A eficiência do processo foi superior a 80%.

A precipitação química em efluentes envolve a adição de reagentes químicos para alterar o estado físico de sólidos dissolvidos e suspensos, para facilitar a sua remoção por precipitação/sedimentação. Os processos químicos somados a operações físicas têm sido freqüentemente utilizados para complementar o tratamento secundário (após tratamento biológico) de efluentes, para remoção de compostos orgânicos, fósforo, entre outros (METCALF; EDDY, 1991).

O tratamento químico de remoção de fósforo vem ganhando bastante atenção devido a algumas vantagens se comparado com outros processos de remoção de fósforo. Entre as principais vantagens, pode-se afirmar que é um processo rápido, previsível, de fácil controle, pode ser automatizado, tolera compostos tóxicos e mudanças de temperatura. Além disso, a montagem da estrutura física da estação é flexível a mudanças estruturais, geralmente o espaço requerido para instalação dos equipamentos é pequeno e o custo é inferior se comparado com os outros processos de tratamento (Poon; Brueckner, 1975 apud AYOUB; SEMERJIAN, 2003).

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

Com o processo químico de remoção de fósforo, muitas partículas sólidas do efluente, micro-poluentes e metais pesados são removidos, e o lodo formado pode ter alguma utilidade, principalmente como fertilizante. Além disso, quando utilizado reagente alcalino na remoção de fósforo, alguns microorganismos podem ser inativados se o pH de trabalho for superior a 9,0 ou totalmente inativados em valores de pH superiores a 11 (VANOTTI et al., 2007).

Atualmente, as formas de remoção de fósforo em efluentes mais utilizadas são através da precipitação e/ou coagulação com a adição de reagentes químicos que contém íons de Mg, Fe, Al ou Ca. Muitas vezes, polímeros são adicionados juntamente com os reagentes destes elementos. Os processos que utilizam compostos de Fe e Al estão sendo pouco utilizados devido ao lodo formado, que apresenta um baixo valor agregado e uma baixa qualidade para posterior utilização como fertilizante, devido à presença de Fe e Al (SZÖGI; VANOTTI; HUNT, 2006).

Nos últimos anos, tem-se investigado o efeito do Ca e Mg, tanto na precipitação química de fósforo como na clarificação de efluentes em pH alcalino (LIBÂNIO, 2005).

De acordo com os produtos de solubilidade em água, as reações ácido-base e a formação de complexos dissolvidos, curvas de solubilidade dos fosfatos em função do pH podem ser construídas, entretanto, os cálculos de solubilidade em água não são suficientes para descrever os mecanismos de formação de fosfatos em um efluente, tendo em vista que estes mecanismos são complexos. Isto porque, no efluente, pode existir uma combinação variada de processos de precipitação, redissolução, adsorção e coagulação/floculação, principalmente, devido a complexidade do sistema (MAURER; BOLLER, 1999; FAIRLAMB, 2006).

3.5.5 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Fe e Al

Os compostos mais utilizados de Fe e Al para tratamentos de água e efluentes são FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Os íons de Fe e Al são utilizados principalmente como coagulantes, isto é, por serem positivamente carregados formam ligações com os átomos de oxigênio, podendo coordenar até seis moléculas de água, liberando os átomos de hidrogênio e reduzindo o pH da solução, processo conhecido como hidrólise (LIBÂNIO, 2005). Devido a este processo, estes compostos são na maioria das vezes aplicados para a remoção de material particulado, onde ocorre a coagulação/floculação. Porém, também pode ocorrer a remoção de fósforo na forma de FePO_4 ou AlPO_4 insolúvel. Na reação 12 pode ser observada a reação de formação do FePO_4 e do AlPO_4 .



Onde: X = Fe ou Al

Teoricamente, a mínima solubilidade do AlPO_4 ocorre em pH 6,3 e do FePO_4 ocorre em 5,3, entretanto, testes práticos já demonstraram boas eficiências de remoção de fósforo em valores de pH diferentes (4,5; 7,5; entre outros) para estes reagentes. (METCALF; EDDY; 1991).

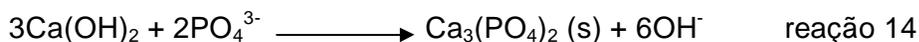
Neste sentido, Fytianos, Voudrias e Raikos (1998), estudaram a remoção de PO_4^{3-} em águas e efluentes urbanos utilizando FeCl_3 ; com este processo obtiveram 63% de remoção de PO_4^{3-} para a razão molar entre Ferro e fósforo de 1:1 em pH 4,5, usando excesso de FeCl_3 para que a remoção de fósforo atingisse 100%. ÖZACAR e colaboradores (2007), compararam a eficiência da remoção de PO_4^{3-} com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e mistura de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com tanino, polímeros sintéticos e argila em um efluente sintético. Observaram que para uma remoção aceitável de PO_4^{3-} com o uso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, um excesso de Al era necessário ser adicionado no efluente sintético, principalmente quando o PO_4^{3-} está presente em concentrações na ordem de 1 mg L^{-1} . Além disso, concluíram que quando o PO_4^{3-} está em baixa concentração (em torno de 1 mg L^{-1}), este era removido por adsorção em partículas coloidais de $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado no processo de coagulação. Porém, quando o PO_4^{3-} está presente em concentrações da ordem de 20 mg L^{-1} , o processo de remoção envolveria a precipitação na forma de AlPO_4 . A remoção de PO_4^{3-} foi da ordem de 95% apenas com o uso do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH 7,5, porém, com a adição dos outros coagulantes, a remoção de PO_4^{3-} ocorre na presença de menores concentrações de Al.

A baixa remoção de fósforo com os compostos de Fe e Al em baixos valores de pH pode ser explicada através da formação de várias espécies químicas em solução com estes íons. Takács; Murthy e Fairlamb (2006), descreveram um modelo para precipitação de PO_4^{3-} utilizando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Neste modelo foi proposto que há a formação do íon Fe (III) (solúvel), de um complexo de solúvel ($\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$), de um complexo sólido ($\text{Fe}_{1,6}\text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3,8}$) e de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (sólido), os quais são dependentes do pH para se formarem.

3.5.6 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Ca

A precipitação de fósforo com compostos de Ca vem sendo utilizada devido ao baixo custo do processo, uma vez que a cal hidratada pode ser utilizada, sendo neste caso um processo viável para o tratamento de efluentes. Além da remoção de fósforo, o uso da cal hidratada atua na clarificação do efluente, se este possuir material particulado passível de coagulação/floculação, bem como condições de pH e alcalinidade adequadas. Devido ao fato de existir uma alcalinidade, geralmente com concentração superior a 100 mg L^{-1} (CaCO_3) no efluente, quando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é

adicionado, forma primeiramente o CaCO_3 , sendo necessário neste caso, de uma quantidade maior de reagente para remover o fósforo (reações 13 e 14) (METCALF; EDDY, 1991).



A precipitação de minerais de Ca e de PO_4^{3-} de soluções aquosas tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, devido à importância destes compostos em diferentes campos tais como geoquímica, mineralogia de sedimentação, fertilizantes, indústria alimentícia e saúde. A reação do Ca com o PO_4^{3-} pode levar a formação de diversos compostos, entre os quais se pode citar em ordem crescente de solubilidade, a hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], fosfato tricálcico [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], fosfato octacálcico [$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], fosfato dicálcico [CaHPO_4] e hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado [$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Além da formação destes compostos com estrutura cristalina, um composto amorfo pode ser formado que é conhecido como fosfato de cálcio amorfo (de fórmula aproximada $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, similar ao fosfato tricálcico) (ABBONA; MADSEN; BOISTELLE, 1986).

A $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é o mineral mais estável, porém, tem sido estabelecido que um certo número de espécies atuam como precursores da precipitação da $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e, entre elas, o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, o $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sendo significativamente afetados pelo pH, pela concentração de Ca e Mg, bem como pela concentração de CO_3^{2-} e matéria orgânica presente, com o tempo, estas espécies vão se convertendo em $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Entretanto, considerando a formação dos compostos $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que é relativamente rápida, o crescimento da $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ será muito lenta até se converter em um mineral, podendo demorar de meses a anos (MUSVOTO; WENTZEL e EKAMA, 2000, BOISTELLE; LOPEZ-VALERO, 1990).

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

a nucleação e o subsequente crescimento da $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, competindo pela malha de sítios com os íons de Ca (SALIMI; HEUGHEBAERT; NANCOLLAS, 1985).

A partir de investigações desse processo, pode-se concluir que em soluções supersaturadas contendo Ca, Mg e fósforo, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são compostos que precipitam primeiramente, com $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitando em pH abaixo de 7,0 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precipitando em pH mais elevado. Fatores como o elevado pH, alta força iônica, alta razão molar $\text{HCO}_3^- : \text{PO}_4^{3-}$, certas proteínas e a falta de elementos para a formação de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ também estabilizam o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Devido a estes fatores, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pode ser esperado precipitar em efluentes que contenham estas características (ABBONA; MADSEN; BOISTELLE, 1988).

Neste sentido, Vanotti et al. (2007) utilizaram cal hidratada para precipitar $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em um efluente de suínos, após este passar por um tratamento de desnitrificação biológica, onde o NH_4^+ e o CO_3^{2-} foram reduzidos em aproximadamente 96% e 69%, respectivamente. Com isso, o consumo de reagente foi reduzido com uma remoção de Psol de 68, 88, 95 e 97% nos valores de pH 9,0; 9,5; 10,0 e 10,5, respectivamente. Weaver e Ritchie (1994), também utilizaram cal hidratada para a remoção de Ptot e Psol de efluente da suinocultura. Neste trabalho, fizeram uma comparação entre dois tipos de cal, a hidratada e a cal de forno (misturada com outras substâncias). Foi removido mais de 95% de Ptot e a cal hidratada foi mais eficiente, porém a cal de forno tem um custo menor.

3.5.7 Remoção de fósforo por processos químicos utilizando compostos de Mg

Os compostos contendo o Mg são utilizados, principalmente, para a formação intencional da estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que remove NH_4^+ e PO_4^{3-} e que será discutida posteriormente. Entretanto, já foi reportado o uso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puro ou misturado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em tratamento de efluentes urbanos, pelos autores Dubose e Idelovitch (1973), que verificaram, além da remoção de fósforo, nitrogênio, remoção de sólidos suspensos e carbono orgânico total com elevada eficiência.

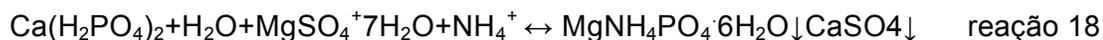
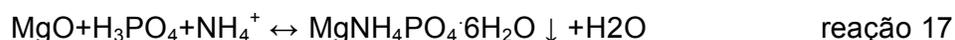
As maiores partes dos estudos feitos para a remoção de fósforo encontrados na literatura, estão relacionados à remoção de fósforo na forma de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (reação 1) (TÜRKER; CELLEN, 2007). Além da remoção de fósforo, a formação de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ promove também a remoção de nitrogênio do efluente. Entretanto,

para formação deste mineral são necessárias condições especiais tais como elevadas concentrações de P_{sol} e do NH_4^+ , baixas concentrações de sólidos suspensos e pH superior a 7,5. Além disso, a razão molar $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ deve ser em torno de 1:1:1 sendo, muitas vezes, necessário fazer a adição de Mg pois este, geralmente, está em menor concentração no efluente. Cabe ressaltar que, a formação de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pode levar de horas a dias dependendo destas condições. Além do mais, estudos também estão sendo feitos para a aplicação deste mineral como fertilizante (CORRE et al., 2007, SUZUKI et al., 2002).

A precipitação química como MAP pode formar compostos virtualmente ou completamente insolúveis que poderão ser separados da fase líquida. Esses compostos são mineralogicamente conhecidos como estruvita e sua reação de formação é expressa na reação 15.



As quantidades necessárias de reagentes químicos poderão ser calculadas teoricamente através das reações 16, 17 e 18.



O MAP é um cristal branco, com estrutura cristalina ortorrômbica e de baixa solubilidade (0,0023 g/100 g H_2O). Sua precipitação é controlada pelo pH, condições de supersaturação, temperatura, além da presença de impurezas no meio, como íons cálcio (KIM et al., 2007). Por conter nitrogênio e fósforo em proporções estequiometricamente definidas, apresenta valor como fertilizante, uma vez que a demanda global por nutrientes agrícolas nitrogenados está em constante crescimento (ULUDAG-DEMIR, 2005).

Suzuki et al. (2007), fizeram um estudo de remoção de fósforo e nitrogênio na forma de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em efluente da suinocultura. O processo foi feito em um reator de cristalização para a remoção de fósforo com a adição de solução de MgCl_2

a 30% (m/v). Nas melhores condições (pH 8,0), conseguiram uma redução de 79% do P_{tot} e 73% do N_{kjeldhal} . Nelson; Mikkelsen e Hesterberg (2003), removeram fósforo de efluente suíno de lagoa anaeróbica, após a adição de $MgCl_2$. Obtiveram a melhor formação de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ entre o pH 8,9 e 9,25, com uma eficiência de remoção de fósforo entre 91 e 96%. Uma experiência pioneira no Japão mostra que o lodo químico gerado pode ser utilizado como insumo para fabricação de fertilizantes, os elementos químicos Mg, P e N presentes no lodo químico precipitado possuem a mesma composição que os elementos presentes nos adubos comerciais (LI & ZHAO, 2001).

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Descrição Geral

A presente pesquisa objetiva a melhoria da qualidade de efluentes finais como dejetos de suínos, descartes de refrigerantes (coca-cola) e sangue bovino, utilizando processo físico-químico de sedimentação e precipitação do mineral estruvita. A primeira etapa do trabalho foi o preparo da solução sintética para precipitação química de cristais do mineral estruvita ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e construção de uma curva de calibração padrão do nitrogênio e fósforo.

A segunda etapa do trabalho foi empregar soluções sintéticas, determinando a composição química onde a remoção de N e/ou P é máxima. Estudo-se a influência da utilização de diferentes fontes de Mg, (MgCl_2 , MgO) e pH (9,0 e 9,5) para o efluente de dejetos de suínos e MgCl_2 e pH 9,5 para sangue bovino e descarte de refrigerante. Posteriormente, estudo-se a ordem de adição dos reagentes em solução rica em N e P como sangue bovino, dejetos de suínos e descartes de refrigerante.

Na terceira etapa do trabalho foram feitas análises químicas dos sobrenadantes após filtragem para saber se houve remoção de nitrogênio e/ou fósforo, dos precipitados (lodo), para saber se houve a formação de cristais de estruvita por meios de difração raios-X.

4.2 Coletas dos efluentes

As amostras de coca-cola foram adquiridas em supermercados da cidade de Santa Maria – RS. Foram comprados fardos fechados com seis “pets” de 2L, retirados o gás com o aparelho de “teste de jarros”, deixado em repouso durante um dia e mantidas refrigeradas a 4°C. Após foram feitos os ensaios para a remoção química do fósforo.

A amostra de resíduos proveniente de sangue animal foi cedida por um Frigorífico localizado na cidade de Santa Maria - RS. O sangue animal foi coletado nos tanques de descartes e foram armazenadas em frascos de vidros, mantidas refrigeradas a 4°C por um período máximo de uma semana.

As amostras de dejetos de suínos são provenientes da ETDS, localizada na cidade de Nova Palma RS. O efluente que é recebido na ETDS é oriundo da granja de criação de suínos, sendo este proveniente de todas as fases da cadeia produtiva (gestação, maternidade, creche, crescimento e terminação), tem capacidade de produção conjunta de 475 animais e geração mês de 4,5 m³ de dejetos. As amostras foram coletadas nas lagoas e armazenadas em frascos de polietileno e mantidas refrigeradas a 4°C por um período máximo de uma semana. Todos os produtos químicos utilizados eram grau analítico.

4.3 Instrumentação e métodos analíticos

Para a determinação da concentração de fósforo nas amostras foi utilizado o método de digestão por ácido persulfato de potássio.

Para a determinação da concentração do nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺) nas amostras foi utilizado o método colorimétrico de Nessler segundo Vogel (1981).

A demanda química de oxigênio (DQO) é determinada pelo método do refluxo fechado com aquecimento em bloco modelo Dry Block MA 4005, de acordo com Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 1995), a determinação da demanda bioquímica de oxigênio em cinco dias (DBO₅), é descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 1999.

Os sólidos totais (ST) foram determinados por secagem de acordo com *Standard Methods for Examination of Water na Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1995).

Para a medição do pH das amostras foi utilizado um potenciômetro digital modelo W3B pHMeter (*Bel Engineering, Italy*), equipado com eletrodo de vidro combinado. Foi utilizado um agitador-aquecedor magnético modelo TMA 10 CE para fazer a homogeneização da análise química do fósforo.

As amostras dos efluentes foram homogeneizadas com um agitador modelo “Jar-test” em acrílico com controlador de rotação com hastes e pás planas de inox com capacidade máxima de 2,0L (*Milan – JT 102*). As amostras foram filtradas à vácuo após o tratamento, através de filtros de celulose (*Qualy, JProLab*) com diâmetro médio de poro de 0,14 µm usando um sistema de filtração com bomba a vácuo BUCHI® Vacuum pump v700.

Para o procedimento de pesagem, antes e após secagem do lodo (precipitado) e dos reagentes da solução sintética, foi utilizada uma balança analítica de precisão modelo AS(5500) (Marte classe II – Brasil), com resolução de 0,005 g e carga máxima de 5000 g classe II. A fim de observar alguma possível formação mineral no lodo, foram feitos espectros de difração e fluorescência de raios-X no lodo seco em estufa convencional Orion® modelo 515/4-C (Fanem, Brasil) a temperatura de 50 °C durante 48h, para não ocorrer a decomposição química da estruvita formada.

Para os espectros de difração de raio-X foi utilizado um Difrátômetro de raio-X marca Philips, modelo MPD 1880. As condições de análise por difração de raio-X foram: Fonte Tubo de Cukalfa, Energia 40KV e 40Ma, Faixa de ângulo: 2,5 a 70°, Passo: 0,02°, Tempo de coleta por passo: 1s, presente no LMMM no Laboratório de Física da UFSM.

As concentrações iniciais e finais das análises químicas do nitrogênio e fósforo foi utilizado um Spectro vision modelo T6-UV (Biosystems) com software UVWin 5.0, onde foram feitas leituras por intermédio de varredura onde foi fixado a absorvância em 420 nm.

Para o cálculo da percentagem de remoção de nitrogênio e fósforo neste trabalho, foi utilizado a equação 01:

$$\% \text{ de Remoção do N e P} = \frac{Q_e - Q_s}{Q_e} \times 100\% \quad \text{Equação 01}$$

Onde: Q_e = quantidade que entrou,
 Q_s = quantidade que saiu.

4.4 Materiais diversos

A vidraria e os demais materiais de uso comum em laboratório também foram utilizados no trabalho, os quais foram lavados com água deionizada e descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) (exceto para aqueles materiais utilizados para a determinação de N, que foram descontaminados por imersão em HCl 10% (v/v)) durante 24 horas e, posteriormente, enxaguados com água deionizada.

4.5 Processo de formação e precipitação do efluente sintético (estruvita)

Os ensaios físico-químicos para formação do efluente sintético e precipitação do mineral estruvita foram realizados em aparelho de teste de jarros com três jarros. Os jarros foram preenchidos cada um com 1,0L de água destilada, os reagentes com íons de Mg^{+2} , NH_4^+ e PO_4^{+3} foram preparados primeiramente em soluções padrões para posteriormente obtenção do efluente sintético e retirando-se alíquotas para tratamento dos efluentes para remoção do nitrogênio e fósforo. As soluções padrões preparadas foram:

- Cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) P.A. (*Merck*), preparado em solução de 203,3g/L (1M);

- Fosfato de sódio (KH_2PO_4) P.A. (*Reagen, Brasil*) preparado em solução de 136,09g/L (1M);

- Cloreto de amônia (NH_4Cl) P.A. (*Merck*), preparado em solução de 53,49g/L (1M);

- Hidróxido de sódio (NaOH), preparado em solução de 160g/L (4M) para correção do pH.

Após o preparo das soluções padrões, foram realizados os ensaios para formação e precipitação de cristais de estruvita. As condições de mistura dos reagentes com a água destilada ocorreu a uma velocidade de 200rpm durante um período de dez minutos, onde posteriormente, o conteúdo dos jarros era submetido a trinta minutos de repouso. Após essa etapa de sedimentação, foram filtrados para obtenção do lodo (precipitado) e retiradas alíquotas do sobrenadante dos jarros para fazer as análises químicas para determinar as concentrações residuais.

Ao longo da investigação, variou-se a ordem de adição dos reagentes Mg^{+2} : PO_4^{+3} : NH_4^+ , uma vez que a precipitação, na forma de cristais de estruvita, ocorre quando a concentração combinada dos três componentes excede o limite de solubilidade do mineral.

Os testes dividiram em três e tipos.

Tipo 1 – Adição dos reagentes juntos e elevação do pH - Durante esta fase do trabalho, adicionou-se 1,0L de água destilada no jarro e foram adicionados os reagentes (magnésio, fosfato e amônia) juntos mantendo a relação (1:1:1) entre os íons envolvidos em concordância com o valor determinado pelos cálculos

estequiométricos. Feita a leitura do pH inicial, posteriormente elevou-se o pH para 9,5 com adição de NaOH (4M).

Tipo 2 – Durante esta fase do trabalho, adicionou-se 1,0L de água destilada no jarro, feita a leitura do pH inicial, elevou-se o pH para 9,5 com adição de NaOH (4M). Foram adicionados os reagentes (magnésio, fosfato e amônia) juntos mantendo a relação (1:1:1) entre os íons envolvidos em concordância com o valor determinado pelos cálculos estequiométricos. O pH baixou, adicionou-se mais NaOH (4M) para estabilização do pH 9,5.

Tipo 3 – Para a realização da 3ª fase de testes, variou-se a solução da amônia colocando um excesso de 10% manipulando a relação molar entre $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ ficando descrito como 1:1.1:1. Adicionou-se 1,0L de água destilada no jarro, foram adicionados os reagentes ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$) juntos. Depois de adicionados os reagentes, elevou-se o pH para 9,5 adicionando-se NaOH (4M) para estabilização.

Foram feitos os mesmos procedimentos descritos nas fases 1, 2 e 3 para o estudo da remoção de nitrogênio e fósforo no efluente de dejetos de suíno, descarte de refrigerante e sangue bovino.

A escolha do pH (9,5) de trabalho na remoção química do fósforo e nitrogênio das amostras foi escolhido com base em informações da literatura, pois o estudo da remoção química desses nutrientes será feito em função do pH e levado em consideração, principalmente pela eficiência de remoção desses nutrientes.

As análises realizadas nas amostras do sobrenadante em todas as etapas foram N-NH₃ e P-PO₄⁻³. As metodologias utilizadas para as análises estão descritas no item 4.3.

4.5.1 Curva de calibração para relação concentração do nitrogênio e absorvância

Para os ensaios utilizando o nitrogênio, foi construída uma curva de calibração, concentração de nitrogênio em função da absorvância, ilustrada na Figura 4. Para a construção da curva de calibração do nitrogênio, foi utilizado 3,82g de NH₄Cl diluídos em 1000ml de água destilada (solução padrão). Por intermédio da solução padrão foram retiradas seis amostras com concentrações diferentes (5, 10, 20, 30, 40, 50 ppm) e diluídas em 100 mL de água destilada para fazer a análise química e as leituras no espectrofotômetro pela absorvância em 420 nm. Através da

curva de calibração, que se determinou a concentração do nitrogênio nos efluentes estudados neste trabalho.

A equação da reta gerada pela curva de calibração, do gráfico concentração em função da absorbância, foi:

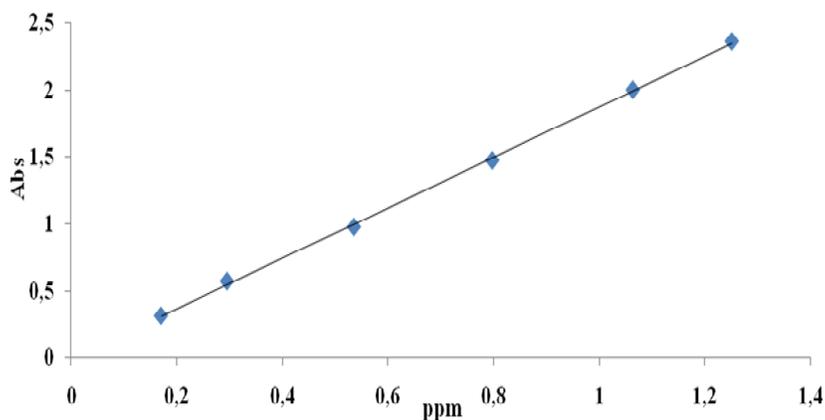


Figura 4 - Curva de calibração para o nitrogênio em absorbância 420nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.

$$Y = 1,880X - 0,004$$

Equação 02

$$R^2 = 0,99$$

Em que:

Y = Absorbância do nitrogênio medida no espectrofotômetro;

X = Concentração do nitrogênio na fase líquida;

Substituindo Y na fórmula:

$$\text{mg/L} = \frac{75 \times Y}{A \times B}$$

Equação 03

Onde: A = volume da amostra utilizada para digestão mg/L; B = volume da amostra utilizada para análise ml;

4.5.2 Curva de Calibração para relação concentração de fósforo e absorbância

Para os ensaios utilizando o fósforo, foi construída uma curva de calibração, concentração de fósforo em função da absorbância, ilustrada na Figura 5. Para a construção da curva de calibração do fósforo, foi utilizado 0,4390g de KH_2PO_4

diluídos em 1000ml de água destilada (solução padrão). Por intermédio da solução padrão foram geradas seis amostras com concentrações diferentes de (1, 2, 4, 6, 8, 10ppm). Através da análise química foi construída a curva de calibração que se determinou a equação da reta do fósforo para ser utilizado no calculo das concentrações nos efluentes estudados neste trabalho.

A equação da reta gerada pela curva de calibração, do gráfico, concentração em função da absorbância, foi:

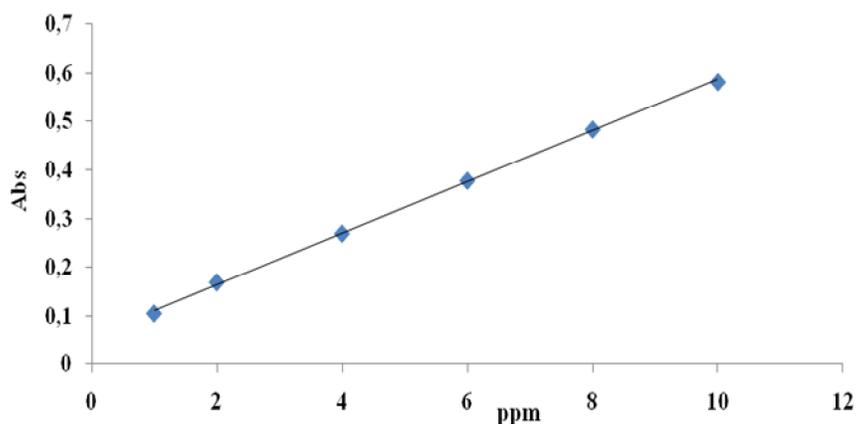


Figura 5 - Curva de calibração para o fósforo em absorbância 420nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.

$$Y = 0,052X + 0,059$$

Equação 04

$$R^2 = 0,99$$

Onde:

X= Concentração do fósforo na fase líquida (mg/l);

Y= Absorbância do fósforo no espectrofotômetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos estudos obtidos nos experimentos realizados no efluente de dejetos suíno de Nova Palma, descartes de refrigerantes (coca-cola) e sangue bovino empregando soluções sintéticas para formação do mineral estruvita ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$).

5.1 Caracterização da amostra in natura de refrigerante Coca-Cola

Inicialmente, o resíduo de descarte de refrigerante foi caracterizado em função da DQO, DBO_5 , Pt_{ot} (mg.L) e pH. Essa caracterização foi feita no sentido de se verificar se ocorre alguma possível alteração destes componentes após o tratamento de remoção química de fósforo utilizando soluções sintéticas para formação do mineral estruvita. Na Tabela 1 podemos observar os valores obtidos.

Tabela 1 - Características físico-químicas do resíduo de coca-cola

Parâmetro	Valor determinado
pH	3,17
Fósforo Total ($mg\ PO_4^{-3}.L^{-1}$)	406,08
DBO_5 (mg/L^{-1})	249,10
DQO (mg/L^{-1})	368,10

5.1.1 Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação química do fósforo com adição de ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$) na coca-cola

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das eficiências de remoção do fósforo associadas às razões molares aplicadas ao longo dos testes de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 2 - Razões molares e eficiências de remoção de fósforo em amostra de descarte de refrigerante a base de cola.

$Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$	Ensaio	Concentração		Remoção %	pH inicial	pH final
		Inicial	Concentração final			
		P(mg/L)	P(mg/L)	P(%)		
1:1:1	C1	406,08	1,79	99,11	3,17	9,5
1:1:1	C2	406,08	2,55	98,76	3,17	9,5
1:1.1:1	C3	406,08	3,11	98,46	3,17	9,5

As quantidades de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e NH_4Cl utilizadas nos ensaios foram determinadas em função da concentração de PO_4^{-3} presente nas amostras de descarte de refrigerante a base de cola e em razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 ($Mg^{+2}: NH_4^+ : PO_4^{-3}$), conforme apresentado na Tabela 2. Os cálculos das quantidades de reagentes utilizados foram realizados de acordo com as equações 02, 03 e 04 apresentadas no item 4.5.1 e 4.5.2.

Os ensaios para a remoção química de fósforo no efluente de descarte da coca-cola foram feitos empregando-se um volume de 2,0L em um jar-test sob rotação de 200rpm como descrito no item 4.5, 1ª, 2ª e 3ª fase. Fazendo o balanço de massa da quantidade de íons de amônio e íons de magnésio que reagiu com íon de fosfato em pH 9,5, foram encontrados remoções que indicam que a precipitação química do fósforo na forma do mineral estruvita ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3} \cdot 6H_2O$) ocorre respeitando razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 entre os íons envolvidos estudados nesse trabalho.

A melhor eficiência de remoção do fósforo total foi de 99% obtida no ensaio C1, resultando em uma concentração final de aproximadamente 1,79 mg/L. A segunda melhor eficiência foi no ensaio C2, onde foi possível remover 98,76% com concentração final de 2,55mg/L, no ensaio C3, onde houve um excesso de amônia foram removidos 98,46% com concentração final de 3,11 mg/L (Tabela 2). Esses resultados também foram encontrados por outros pesquisadores (OBULI; KURIAN, 2008) que alcançaram remoções de aproximadamente 90% de fósforo e 92% de amônia, respeitando a razão molar de 1:1:1 entre os íons $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$, para um valor de pH de dosagem igual a 9,0.

5.1.1 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e Demanda Química de Oxigênio (DQO)

De acordo com os resultados obtidos, não foi observada mudança significativa nas concentrações de DBO₅ e DQO após o tratamento das amostras. Durante o experimento realizado no resíduo do refrigerante a base de coca utilizando MgCl₂.6H₂O e NH₄Cl, a DBO₅ total foi reduzida de 249 mg/l para 170 mg/l, correspondendo a uma remoção total de aproximadamente 31,72%. Como se nota, não houve uma boa eficiência de remoção, no entanto, em razão da elevada concentração de DBO₅ no resíduo de coca-cola, o efluente final ainda necessita da continuação do tratamento para remoção da DBO₅ remanescente, uma vez que se encontra acima dos padrões estabelecidos pela Legislação Ambiental do Rio Grande do Sul, CONAMA 357/05, o qual determina: "as concentrações máximas permissíveis para lançamento dos despejos nos corpos de água receptores é de 60 mg/L, ou redução da carga poluidora em termos de DBO₅ em no mínimo 80% e não conferir ao corpo receptor características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade da água para a classe na qual esse está enquadrado". Comportamento semelhante pode ser observado ao analisar os teores de DQO.

Nos valores observados no tratamento houve decréscimo de aproximadamente 23,77% onde a concentração inicial foi de 368 mg/L e a final de 280 mg/L. Resultados semelhantes foram observados por Lix, Zhao e Hao (1999) na precipitação com MgCl₂.6H₂O e Na₂HPO₄.12H₂O/MgO e H₃PO₄ em pH 9,0, obtendo-se percentual de remoção de DQO de aproximadamente 16,9%. Os autores ressaltam que a precipitação química deve ser precedida de processo biológico para remoção da DQO do sobrenadante. Sugere-se, ainda, que a precipitação com MAP seja utilizada apenas como pré-tratamento para minimizar a toxicidade da amônia antes do tratamento biológico.

5.1.2 Caracterização do sólido gerado no tratamento do descarte do refrigerante

Para que o sólido resultante do tratamento seja devidamente aproveitado, é necessário analisar se o resíduo gerado é o mesmo desejado pela indústria agrícola. Uma das avaliações possíveis é a análise por difração de raios-X (DRX). Essa

análise caracteriza o sólido de forma a determinar a formação do cristal desejado bem como o caráter amorfo do mesmo. As Figuras 6, 7, e 8 apresentam os difratogramas referentes aos sólidos originados no tratamento do descarte de refrigerante a base de cola.

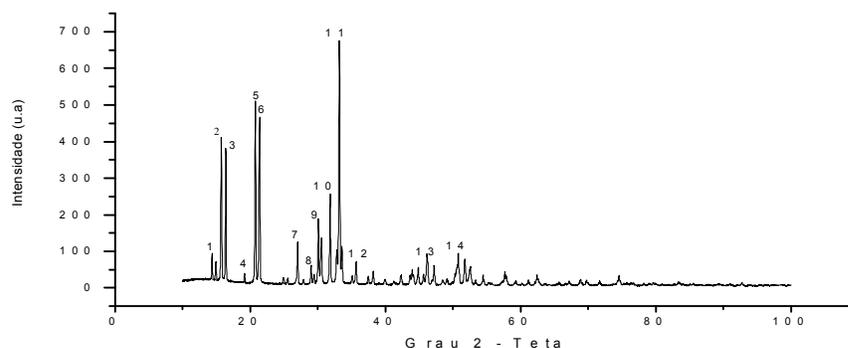


Figura 6 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da Amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2} \cdot NH_4^+ \cdot PO_4^{-3}$ para o teste C1 em pH 9,5.

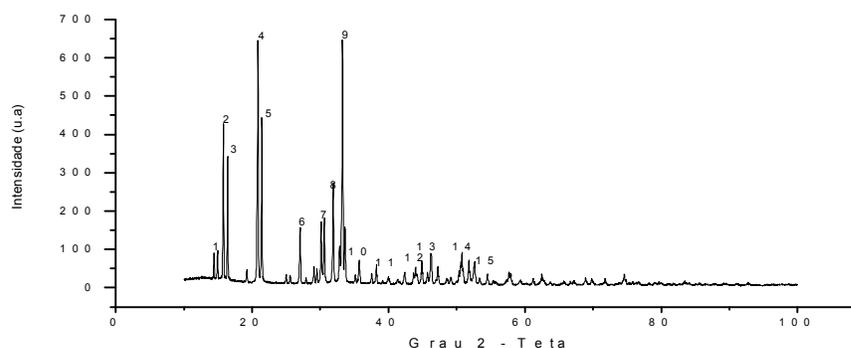


Figura 7 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2} \cdot NH_4^+ \cdot PO_4^{-3}$ para o teste C2 em pH 9,5.

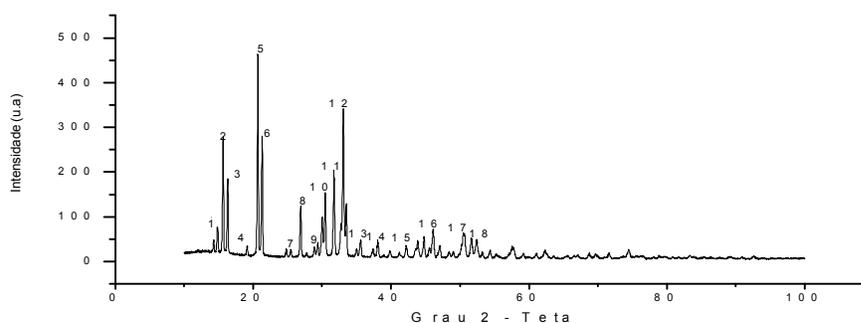


Figura 8 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2} \cdot NH_4^+ \cdot PO_4^{-3}$ para o teste C3 em pH 9,5.

A partir da análise do espectro de difração de raios-X nas figuras 6, 7 e 8, tem-se o caráter predominantemente cristalino nos sólidos analisados, sendo identificada a cristalização do MAP nas três amostras em questão.

Pode-se constatar que há um deslocamento do espectro, devido a uma provável mistura de compostos minerais (microestruturas cristalinas) e amorfos, visto que alguns picos de maiores intensidades não correspondem, segundo valores tabelados das intensidades das distâncias interatômicas, a nenhum mineral exatamente (BRINDLEY; BROWN, 1984).

Cabe ressaltar que o processo para a formação de um mineral nas condições ambientes de temperatura e pressão pode ser lento, desta maneira poderiam ser necessárias algumas horas, dias, semanas ou até meses para verificar a formação de estruturas cristalinas neste lodo. Entretanto, de acordo com o valor da distância interatômica entre os picos de menor intensidade ocorreu uma provável formação de $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ para os ensaios C1 e C2.

Já para o ensaio C3, obtido pelo excesso de 10% de amônia, destaca-se dentre os ensaios analisados, uma maior predominância de compostos amorfos no sólido formado.

Os minerais identificados foram $(Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}.6H_2O)$, material amorfo e possível presença de hidreto de magnésio. As dosagens de sais de magnésio e amônia podem ter proporcionado uma reação preferencial entre esses íons e outros íons presentes no refrigerante. Sendo assim, pode-se chegar à conclusão que o fósforo presente no lodo seco nos ensaios C1 e C2 não é amorfo, já no ensaio C3 pode-se concluir que é amorfo.

5.2 Caracterização da amostra in natura de sangue bovino

O rebanho bovino brasileiro é um dos maiores do mundo – em torno de 198,5 milhões de cabeças, em 2006 (CNPIC, 2006). As maiores regiões produtoras estão no Centro-Oeste (34,24%), seguidas pelo Sudeste (21,11%), Sul (15,27%), Nordeste (15,24%) e Norte, com 14,15% do rebanho nacional (ANUALPEC, 2003 apud SIC, 2006).

Como conseqüências das operações de abate para obtenção de carne e derivados originam-se vários subprodutos e/ou resíduos que devem sofrer

processamentos específicos: couros, sangue, ossos, gorduras, aparas de carne, tripas, animais ou suas partes condenadas pela inspeção sanitária.

Normalmente, a finalidade do processamento e/ou da destinação dos resíduos ou dos subprodutos do abate é função de características locais ou regionais, como a existência ou a situação de mercado para os vários produtos resultantes e de logística adequada entre as operações. Por exemplo, o sangue pode ser vendido para processamento, visando a separação e uso, ou comercialização de seus componentes (plasma, albumina, fibrina) mas também pode ser enviado para graxarias, para produção de farinha de sangue, usada normalmente na preparação de rações animais. De qualquer forma, processamentos e destinações adequadas devem ser dados a todos os subprodutos e resíduos do abate, em atendimento às leis e normas vigentes, sanitárias e ambientais (PACHECO, 2006).

Em frigoríficos, assim como em vários tipos de indústria, o alto consumo de água acarreta grandes volumes de efluentes - 80 a 95% da água consumida é descarregada como efluente líquido (UNEP et al., 2000).

Segundo Vilas Boas et. al. (2001), nos efluentes de matadouros e frigoríficos, o efluente é composto por grande quantidade de sangue, fragmentos de tecidos, gorduras que é liberado durante o processo de abate. Desta forma, possuem altos valores de DBO₅ (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio), sólidos em suspensão, graxas e material flutuante. Os efluentes de graxarias, se existirem na unidade industrial, também apresentam altos valores de DBO₅ e DQO (PACHECO, 2006).

O sangue tem a DQO mais alta de todos os efluentes líquidos gerados no processamento de carnes. Sangue líquido bruto tem uma DQO em torno de 400g/L, uma DBO₅ de aproximadamente 200g/L e concentração de nitrogênio em torno de 30g/L. Em média, tem-se por cabeça de gado em torno de 1 a 5 kg de DBO₅, 0,25 a 1 kg de nitrogênio e 0,03 a 0,1 Kg de fósforo total (PACHECO, 2006).

O sangue bovino foi caracterizado em função da DQO, DBO₅, N_{kjidal} (mg.L) e pH. Essa caracterização foi feita no sentido de se verificar se ocorre alguma possível alteração destes componentes após o tratamento de remoção química de N_{kjidal} utilizando soluções sintéticas para formação do mineral estruvita. Na Tabela 3 podemos observar os valores obtidos.

Tabela 3 - Características físico-químicas do resíduo de sangue bovino

Parâmetro	Valor determinado
pH	6,5
N _{Kjeldahl} (mg N.L ⁻¹)	615,75
DBO ₅ (mg/L ⁻¹)	264
DQO (mg/L ⁻¹)	452

5.2.1 Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação química do nitrogênio com adição de (Mg⁺²:NH₄⁺:PO₄⁻³) no sangue bovino

As quantidades de MgCl₂.6H₂O e KH₂PO₄⁻³ utilizadas nos ensaios foram determinadas em função da concentração de NH₄⁺ presente na amostra de sangue bovino e em razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 (Mg⁺²: NH₄⁺ : PO₄⁻³), (Tabela 4). Os cálculos das quantidades de reagentes utilizados foram realizados de acordo com as equações 02, 03 e 04 apresentadas no item 4.5.1 e 4.5.2.

A Tabela 4 mostra as eficiências de remoção do nitrogênio associadas às razões molares aplicadas ao longo dos testes de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 4 - Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio no sangue bovino.

Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Ensaio	Concentração	Concentração	Remoção %	pH inicial	pH final
		Inicial	final			
1:1:1	C5	N(mg/L) 615,75	N(mg/L) 18,60	N(%) 97	6,5	9,5
1:1:1	C6	615,75	22,80	96,30	6,5	9,5
1:1.1:1	C7	615,75	25,40	95,87	6,5	9,5

Os ensaios para a remoção química de N_{Kjeldahl} no sangue bovino foram feitos empregando-se um volume de 15ml diluídos em 1,0L de água destilada em um jar-test sob rotação de 200rpm como descrito no item 4.5, 1^a, 2^a e 3^a fase.

Fazendo o balanço de massa da quantidade de íons de fosfato e íons de magnésio que reagiu com íon de amônia em pH 9,5, foram encontrados remoções que indicam que a precipitação química do nitrogênio na forma do mineral estruvita ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}.6H_2O$) ocorre respeitando razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 entre os íons envolvidos estudados nesse trabalho.

A melhor eficiência de remoção do N_{kjedai} foi de 97% obtida no ensaio C5, resultando em uma concentração final de aproximadamente 18,60 mg/L. A segunda melhor eficiência foi no ensaio C6, onde foi possível remover 96,30% com concentração final de 22,80mg/L e no ensaio C7, onde houve um excesso de amônia, foram removidos 95,87% com concentração final de 25,40mg/L (Tabela 4).

Esse resultado também foi encontrado por outros pesquisadores (OBULLI; KURIAN, 2008), que alcançaram remoções de aproximadamente 90% de fósforo e 92% de amônia, respeitando a razão molar de 1:1:1 entre os íons $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$, para um valor de pH de dosagem igual a 9,0.

5.2.2 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) no sangue bovino

De acordo com os resultados obtidos, não foi observada mudança significativa nas concentrações de DBO_5 e DQO após o tratamento das amostras. No experimento realizado no resíduo do sangue bovino utilizando $MgCl_2.6H_2O$ e KH_2PO_4 , a DBO_5 total foi reduzida de 264 mg/l para 184 mg/l, correspondendo a uma remoção total de aproximadamente 30,30%.

Como se nota, não houve uma boa eficiência de remoção, no entanto, em razão da elevada concentração de DBO_5 no resíduo de sangue bovino, o efluente final ainda necessita da continuação do tratamento para remoção da DBO_5 remanescente, uma vez que se encontra acima dos padrões estabelecidos pela Legislação Ambiental do Rio Grande do Sul, CONAMA 357/05. Comportamento semelhante pode ser observado ao analisar os teores de DQO.

Os valores observados no tratamento houve decréscimo de aproximadamente 21,23% onde a concentração inicial foi de 452mg/L e a final de 356mg/L. Resultados semelhantes foram observados por Lix, Zhao e Hao (1999) na precipitação com $MgCl_2.6H_2O$ e $Na_2HPO_4.12H_2O/MgO$ e H_3PO_4 em pH 9,0, obtendo-se percentual de remoção de DQO de aproximadamente 16,9%.

Os autores ressaltam que a precipitação química deve ser precedida de processo biológico para remoção da DQO do sobrenadante. Sugere-se, ainda, que a precipitação com MAP seja utilizada apenas como pré-tratamento para minimizar a toxicidade da amônia antes do tratamento biológico.

5.2.3 Caracterização do sólido gerado no tratamento

As Figuras 9, 10 e 11 a seguir apresentam os difratogramas referentes aos sólidos originados no tratamento do resíduo de sangue bovino.

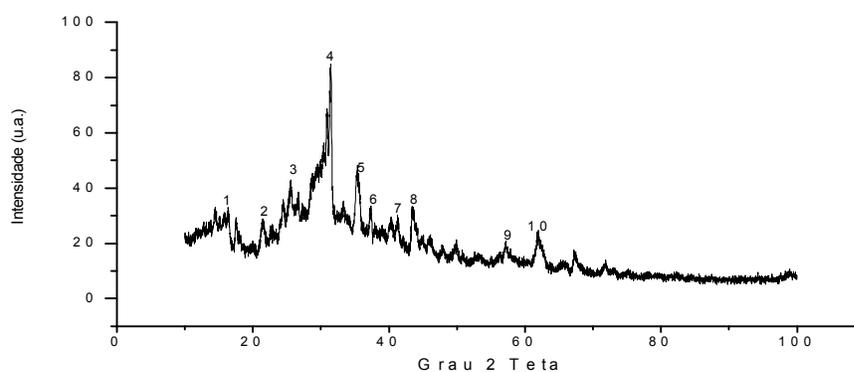


Figura 9 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2} \cdot NH_4^+ \cdot PO_4^{-3}$ para o teste C5 em pH 9,5.

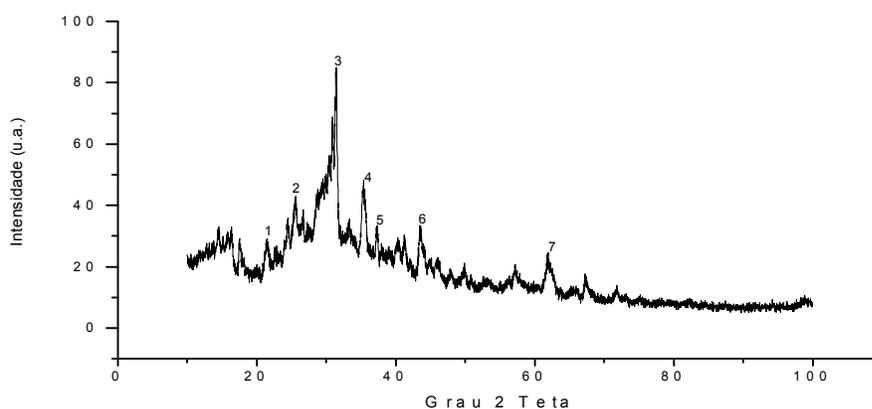


Figura 10 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2} \cdot NH_4^+ \cdot PO_4^{-3}$ para o teste C6 em pH 9,5.

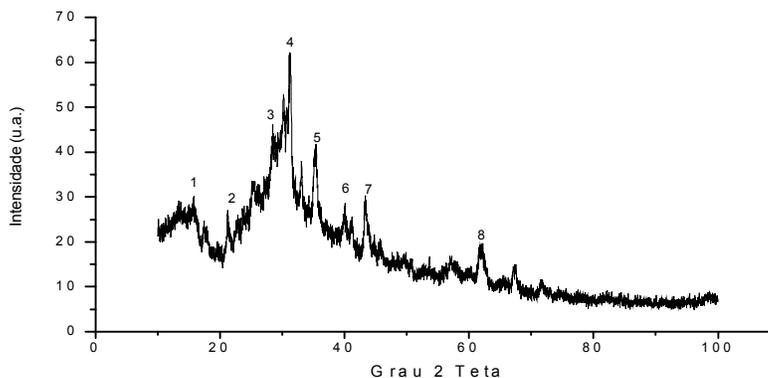


Figura 11 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2}:NH_4^+ :PO_4^{-3}$ para o teste C7 . em pH 9,5.

A partir da análise dos espectros de difração de raios-X, tem-se o caráter predominantemente amorfo nos sólidos formados. Logo, não houve a formação do MAP a partir do uso de sangue bovino como fonte de nitrogênio e fósforo.

5.3 Caracterização da amostra in natura de dejetos de suínos

O volume de dejetos produzidos diariamente, por animal pode variar de 10 a 15 litros, conforme o número de animais, a etapa de produção (maternidade, crescimento ou terminação), ou do tipo de tecnologia utilizada para a criação dos animais (PERDOMO; OLIVEIRA; KUNZ, 2003).

A constituição dos dejetos é bastante complexa e geralmente as concentrações de alguns componentes são muito altas. Como exemplos, na Tabela 5, são listados alguns parâmetros físico-químicos dos dejetos de suínos antes e após passar pela estação de tratamento de dejetos de suínos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Suínos e Aves (2008).

A forma mais comum e de menor custo de armazenamento e tratamento dos dejetos feito pelos suinocultores é através de esterqueiras, bioesterqueiras ou lagoas para posterior uso direto como fertilizante no solo. Além disso, muitas vezes ocorre uma diluição excessiva dos dejetos pelo manejo inadequado da água nas instalações (bebedores e limpeza) gerando problemas no armazenamento e no transporte para áreas adjacentes à matriz. (KUNZ, 2006).

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos da etds

Parâmetros	Dejeto Bruto	Entrada do Flotodecantador	Entrada UASB	Entrada RBA	Saída do Decantador
pH	-	-	7,4 ± 0,1	7,2 ± 0,5	NI
	17567 ±				
DQO (mg/L)	6301	16483 ± 5933	9617 ± 4692	5654 ± 3198	
Ntot (mg/L)	1844 ± 392	1720 ± 301	1415 ± 246	1326 ± 321	439 ± 286
Ptot (mg/L)	498 ± 110	392 ± 106	167 ± 142	138 ± 54	71 ± 30
DBO (mg/L)	9153 ± 2799	8086 ± 2568	5748 ± 2604	3235 ± 2156	246
OD (mg/L)	NI	NI	NI	2,7 ± 1,9	NI
SST (mg/L)	NI	NI	NI	2375 ± 1260	NI

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DQO: Demanda química de oxigênio

NI: Valor não informado

Ntot: Nitrogênio total

OD: Oxigênio dissolvido

RBA: Reator biológico aerado – sistema de lodos ativados

SST: Sólidos suspensos totais

UASB: Digestor anaeróbio de fluxo ascendente

Ptot: Fósforo total

A forma mais comum e de menor custo de armazenamento e tratamento dos dejetos feito pelos suinocultores é através de esterqueiras, bioesterqueiras ou lagoas para posterior uso direto como fertilizante no solo. Além disso, muitas vezes ocorre uma diluição excessiva dos dejetos pelo manejo inadequado da água nas instalações (bebedores e limpeza) gerando problemas no armazenamento e no transporte para áreas adjacentes à matriz. (KUNZ, 2006).

Esta prática sem tratamento prévio pode acarretar na lixiviação e/ou percolação dos resíduos para corpos d'água superficiais e subterrâneos, devido ao excesso de componentes que são lançados no solo (metais, nutrientes, entre outros) que não são totalmente aproveitados. Os problemas ambientais são agravados ainda, devido ao fato da maior parte dos poluentes nos dejetos ser solúvel em água, tais como o fósforo e o nitrogênio (nutrientes), podendo assim ser facilmente transportados para recursos hídricos causando a eutrofização (KUNZ, 2006).

A poluição provocada pelo manejo inadequado dos dejetos de suínos cresce em importância, principalmente devido a necessidade de viabilizar soluções tecnológicas adequadas de tratamento e que sejam, ao mesmo tempo, compatíveis

com as condições econômicas dos produtores, atendendo às exigências legais e que possam ser de fácil operacionalização (PERDOMO; OLIVEIRA; KUNZ, 2003).

O efluente coletado na ETDS de Nova Palma - RS foi caracterizado em função da DBO, DQO, N_{Kjedal} ($mg\ N.L^{-1}$), P_{tot} e pH. Essa caracterização foi feita no sentido de se verificar se ocorre alguma possível alteração destes componentes após o tratamento de remoção química de fósforo e nitrogênio utilizando composto de estruvita.

Na Tabela 6 podem ser observados os valores obtidos.

Tabela 6 - Caracterização físico-química do efluente de dejetos de suínos

Parâmetro	Valor determinado
pH	6,5
$N_{Kjedahl}$ ($mg\ N.L^{-1}$)	747
Fósforo Total ($mg\ PO_4^{-3}.L^{-1}$)	655,38
DBO ($mg\ O_2.L^{-1}$)	204
DQO ($mg\ O_2.L^{-1}$)	390

Essa caracterização também se torna importante, pois a presença em elevadas concentrações, tanto do NH_4^+ quanto da alcalinidade devido a CO_3^{2-} , são potenciais interferentes no tratamento para remoção química de fósforo e nitrogênio com $MgCl_2.6H_2O$ e MgO em pH alcalino.

Sabe-se que o efluente proveniente da suinocultura é uma mistura muito complexa, contendo grande quantidade de urina e fezes. Segundo Sommer e Husted (1995 apud VANOTTI; SZÖGI; HUNT, 2003), mais de 55% do nitrogênio do efluente é excretado na urina, e cerca de 70% ou mais de nitrogênio é proveniente da uréia, que é hidrolizada pela enzima urease, resultando em NH_4^+ e CO_3^{2-} .

Como a remoção química de fósforo e nitrogênio, neste trabalho, baseia-se no uso do $MgNH_4PO_4.6H_2O$, estes componentes (NH_4^+ e CO_3^{2-}), se presentes, podem consumir o reagente utilizado, dificultando a elevação do pH e, conseqüentemente, a remoção desses nutrientes.

Suzuki et al. (2007) fizeram um estudo de remoção de fósforo e nitrogênio na forma de $MgNH_4PO_4.6H_2O$ em efluente da suinocultura. O processo foi feito em um

reator de cristalização para a remoção de fósforo com a adição de solução de $MgCl_2$. Nas melhores condições (pH 8,0), conseguiram uma redução de 73% do P_{tot} e 79% do N_{kejdal} . Nelson; Mikkelsen e Hesterberg (2003) removeram fósforo de efluente suíno de lagoa anaeróbica, após a adição de $MgCl_2$. Obtiveram a melhor formação de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ entre o pH 8,90 e 9,25, com uma eficiência de remoção de fósforo entre 91 e 96%.

Na investigação experimental do efluente de dejetos de suíno, foram utilizadas diferentes fontes de magnésio e fosfato, sendo que todos os reagentes químicos utilizados possuíam grau analítico (PA). Os reagentes utilizados nos experimentos foram $MgCl_2$, KH_2PO_4 , MgO e H_3PO_4 , e o pH foi ajustado em 9,0 e 9,5 com adição de $NaOH(4M)$.

5.3.1 Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação química do nitrogênio e fósforo com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e KH_2PO_4 e NH_4Cl no efluente de dejetos de suíno em pH 9,0

A remoção de $N_{kjeldahl}$ em amostras de dejetos de suínos foi estudada pelo processo de precipitação química utilizando-se compostos contendo magnésio e fosfato (MAP).

A Tabela 7 mostra a eficiência de remoção do nitrogênio associadas à razão molar aplicada ao longo do teste de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 7 - Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio em dejetos de suínos com suspensão $mg^{+2}:nh_4:po_4^{-3}$ em pH 9,0

$Mg^{+2}:NH_4:PO_4^{-3}$	Ensaio	Concentração	Concentração	Remoção %		pH final
		Inicial	final	N(%)	pH inicial	
1:1:1	D1	747	58,02	92,20	6,5	9,0
1:1:1	D2	747	60,27	91,90	6,5	9,0
1:1.1:1	D3	747	68,24	90,68	6,5	9,0

A Tabela 8 mostra a eficiência de remoção do fósforo associadas à razão molar aplicada ao longo do teste de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 8 - Razões molares e eficiências de remoção de fósforo em dejetos de suínos com suspensão $Mg^{+2}:NH_4:PO_4^{-3}$ em pH 9,0.

$Mg^{+2}:NH_4:PO_4^{-3}$	Ensaio	Concentração	Concentração	Remoção %	pH inicial	pH final
		Inicial	final			
		P(mg/L)	P(mg/L)	P(%)		
1:1:1	D1	655,38	54,61	91,66	6,5	9,0
1:1:1	D2	655,38	59,23	90,96	6,5	9,0
1:1.1:1	D3	655,38	65,24	89,95	6,5	9,0

As quantidades de $MgCl_2.6H_2O$ e $KH_2PO_4^{-3}$ e NH_4Cl utilizadas nos ensaios foram determinadas em função da concentração de NH_4^+ e PO_4^{-3} presente na amostra de dejetos de suínos e em razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 ($Mg^{+2}: NH_4^+ : PO_4^{-3}$), conforme apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Os cálculos das quantidades de reagentes utilizados foram realizados de acordo com as equações 02, 03 e 04 apresentadas no item 4.5.1 e 4.5.2.

Os ensaios para a remoção química desses nutrientes (N e P) foram feitos empregando-se um volume de 1,0L de dejetos de suínos coletados da ETDS em Nova Palma – RS e foram adicionados em um jar-test sob rotação de 200rpm como descrito no item 4.5, 1ª, 2ª e 3ª fase. Fazendo o balanço de massa da quantidade de fosfato e amônia que reagiu com o íon de magnésio em pH 9,0, foram encontrados remoções que indicam que a precipitação química do nitrogênio e do fósforo na forma do mineral estruvita ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}.6H_2O$) ocorre respeitando as razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 entre os íons envolvidos estudados nesse trabalho.

A precipitação química com compostos de magnésio, fosfato e nitrogênio é uma reação que depende do valor do pH da amostra (TENGRUI et al., 2007).

Diversos trabalhos científicos, realizados com diferentes tipos de águas residuárias, apontam como faixa ótima de pH valores entre 8,5 a 9,0 (TENGRUI et al., 2007; BURNS et al., 2002; JEFFER et al, 2002; ÇELEN & TÜRKÜY, 2001). Com base nesses dados foi avaliada a precipitação química com valores de pH 9,0 e 9,5. A melhor eficiência de remoção do $N_{Kjeldahl}$ foi de 92,20% obtida no ensaio D1, resultando em uma concentração final de aproximadamente 58,02 mg/L.

A segunda melhor eficiência foi no ensaio D2, onde foi possível remover 91,90% com concentração final de 60,27mg/L e no ensaio D3 onde houve um excesso de amônia, foram removidos 90,68% com concentração final de 68,24mg/L (Tabela 7).

Já para o P_{total} a melhor eficiência de remoção foi de 91,66% obtida no ensaio D1 onde obteve concentração final de 54,61mg/L; já no ensaio D2 foi possível remover 90,96% com concentração final de 59,23mg/L e no ensaio D3 com excesso de amônia, houve uma remoção de 89,95% com concentração final de 65,24mg/L (Tabela 8). Esse resultado também foi obtido por outros pesquisadores (OBULI; KURIAN, 2008) que alcançaram remoções de aproximadamente 90% de fósforo e 92% de amônia, respeitando a razão molar de 1:1:1 entre os íons $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$, para um valor de pH de dosagem igual a 9,0.

5.3.2 Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação Química do nitrogênio e fósforo com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e KH_2PO_4 e NH_4Cl no efluente de dejetos de suíno em pH 9,5

A Tabela 9 mostra a eficiência de remoção do nitrogênio associadas à razão molar aplicada ao longo do teste de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 9 - Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio em dejetos de suínos com suspensão $mg^{+2}:nh_4:po_4^{-3}$ em ph 9,5

$Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$	Ensaio	Concentração	Concentração	Remoção %	pH inicial	pH final
		Inicial	final			
		N(mg/L)	N(mg/L)	N(%)		
1:1:1	D4	747	18,54	97,51	6,5	9,5
1:1:1	D5	747	24,75	96,68	6,5	9,5
1:1.1:1	D6	747	46,12	93,82	6,5	9,5

A Tabela 10 mostra a eficiência de remoção do fósforo associadas à razão molar aplicada ao longo do teste de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 10 - Razões molares e eficiências de remoção do fósforo em dejetos de suínos com suspensão $mg^{+2}:nh_4:po_4^{-3}$ em ph 9,5

Concentração	Concentração	Remoção %
--------------	--------------	-----------

Mg ⁺² :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ⁻³	Inicial		final		pH inicial	pH final
	Ensaio	P(mg/L)	P(mg/L)	P(%)		
1:1:1	D4	655,38	27,69	95,77	6,5	9,5
1:1:1	D5	655,38	42,80	93,46	6,5	9,5
1:1.1:1	D6	655,38	48,14	92,65	6,5	9,5

Os ensaios para a remoção química de nitrogênio e fósforo foram feitos da mesma maneira apresentados no item 5.3.1

Fazendo o balanço de massa da quantidade de fosfato e amônia que reagiu com o íon de magnésio em pH 9,5, foram encontrados remoções que indicam que a precipitação química do nitrogênio e do fósforo na forma do mineral estruvita (Mg⁺²:NH₄⁺:PO₄⁻³.6H₂O) ocorre respeitando as razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 entre os íons envolvidos estudados nesse trabalho.

A melhor eficiência de remoção do N_{kjeldahl} foi de 97,51% obtida no ensaio D4, resultando em uma concentração final de aproximadamente 18,54 mg/L, a segunda melhor eficiência foi no ensaio D5 onde foi possível remover 96,68% com concentração final de 24,75mg/L e no ensaio D6 onde houve um excesso de amônia, foram removidos 93,82% com concentração final de 46,12mg/L (Tabela 9).

Já para o P_{total} a melhor eficiência de remoção foi de 95,77% obtida no ensaio D4 onde obteve concentração final de 27,69mg/L, já no ensaio D5 foi possível remover 93,46% com concentração final de 42,80mg/L e no ensaio D6 com excesso de amônia, houve uma remoção de 92,65% com concentração final de 48,14mg/L (Tabela 10).

5.3.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e demanda química de oxigênio (DQO) no dejetos de suínos

De acordo com os resultados obtidos, não foi observada mudança significativa nas concentrações de DBO e DQO após o tratamento das amostras. A DBO₅ total foi reduzida de 204 mg/l para 170 mg/l, correspondendo a uma remoção total de aproximadamente 16,66%. Como se nota, não houve uma boa eficiência de remoção, no entanto, em razão da elevada concentração de DBO₅ no dejetos de suínos, o efluente final ainda necessita da continuação do tratamento para remoção da DBO₅ remanescente, uma vez que se encontra acima dos padrões estabelecidos pela Legislação Ambiental do Rio Grande do Sul, CONAMA 357/05. Comportamento

semelhante pode ser observado ao analisar os teores de DQO. Os valores observados no tratamento mostraram um decréscimo de aproximadamente 23,30%, onde a concentração inicial foi de 390 mg/L e a final de 300 mg/L do efluente em pH 9,0. Já para o pH 9,5 a remoção foi maior comparado com o pH 9,0, a DBO₅ no dejetos de suíno removeu 32,35% onde a concentração inicial foi de 204 mg/L e a final de 138mg/L. Quanto a DQO, a concentração inicial foi de 390mg/L e a final de 294mg/L, removendo 24,61%.

5.3.4 Caracterização do sólido gerado no tratamento de dejetos de suínos

Ao final dos estudos, preocupou-se em identificar o mineral ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}.6H_2O$) no lodo químico produzido, esse lodo foi seco a uma temperatura de 50°C durante 48h. As Figuras 12, 13 e 14 apresentam os difratogramas referentes aos sólidos originados no tratamento de dejetos de suínos para o nitrogênio e fósforo em pH 9,0.

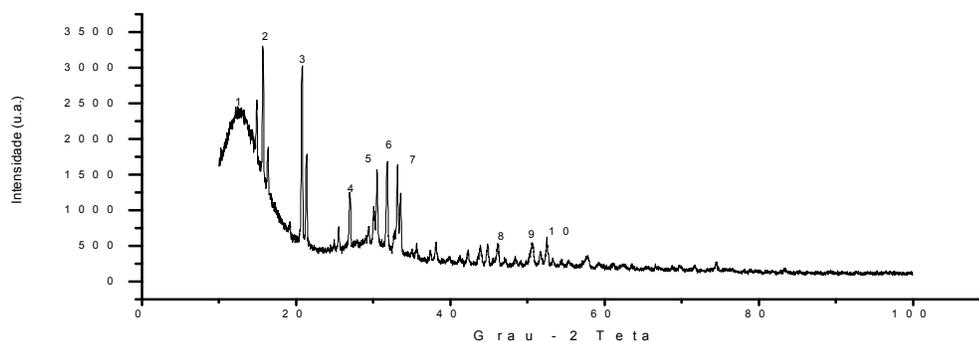


Figura 12 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ para o teste D1 em pH 9,0.

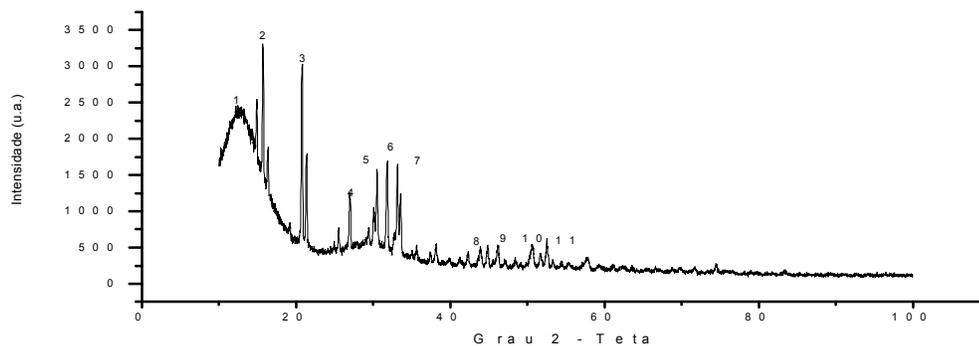


Figura 13 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ para o teste D2 em pH 9,0.

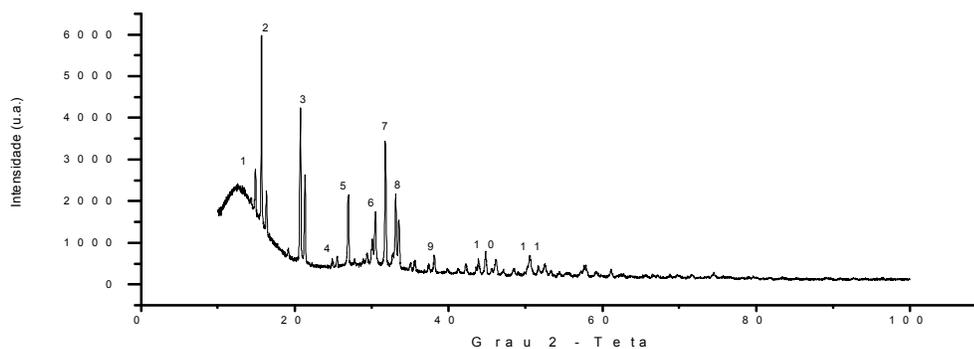


Figura 14 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ para o teste D3 em pH 9,0.

As figuras 15, 16 e 17 apresentam os difratogramas referentes aos sólidos originados no tratamento de dejetos de suínos para o nitrogênio e fósforo em pH 9,5.

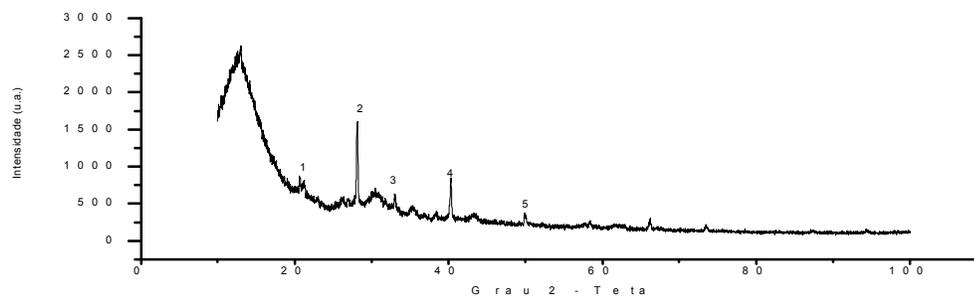


Figura 15 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ para o teste D4 em pH 9,5.

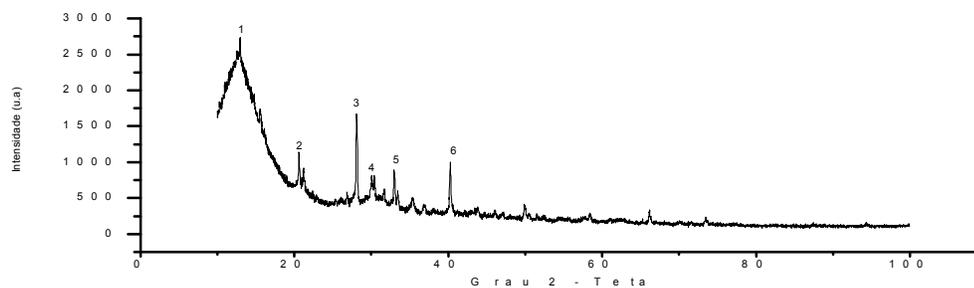


Figura 16 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ para o teste D5 em pH 9,5.

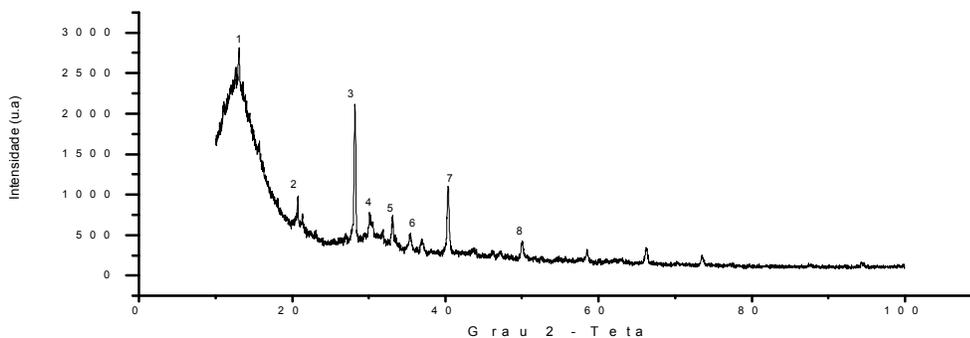


Figura 17 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de $Mg^{+2} \cdot NH_4^+ \cdot PO_4^{-3}$ para o teste D6 em pH 9,5.

A partir da análise do espectro de difração de raios-X, nas figuras, tem-se o caráter predominantemente cristalino no sólido analisado, sendo identificada a cristalização do MAP nas amostras em questão. Pode-se constatar que há um deslocamento do espectro, devido a uma provável mistura de compostos minerais (microestruturas cristalinas) e amorfos, visto que alguns picos de maiores intensidades não correspondem, segundo valores tabelados das intensidades das distâncias interatômicas, a nenhum mineral exatamente (BRINDLEY; BROWN, 1984).

Cabe ressaltar que o processo para a formação de um mineral nas condições ambientes de temperatura e pressão pode ser lento, desta maneira poderiam ser necessárias algumas horas, dias, semanas ou até meses para verificar a formação de estruturas cristalinas neste lodo. Entretanto, de acordo com o valor da distância interatômica entre os picos de menores intensidades indicaram uma provável formação de $Mg^{+2} \cdot NH_4^+ \cdot PO_4^{-3}$.

Os minerais identificados foram $(Mg^{+2} \cdot NH_4^+ \cdot PO_4^{-3} \cdot 6H_2O)$, material amorfo e possível presença de hidreto de magnésio e potássio. As dosagens de sais de magnésio podem ter proporcionados uma reação preferencial entre esses íons e outros íons presentes no dejetto de suíno. Sendo assim, pode-se chegar a conclusão que, o nitrogênio e o fósforo presente no lodo seco não é amorfo.

5.3.5 Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação química do nitrogênio e fósforo com adição do composto $(MgO, H_3PO_4^{-3}$ e HCl) no efluente de dejetto de suíno em pH 9,0

As quantidades de reagentes $MgO, H_3PO_4^{-3}$ e HCl utilizadas nos ensaios

foram determinadas respectivamente 0,98g, 20ml e 60ml em função da concentração de NH_4^+ e PO_4^{-3} presente na amostra de dejetos de suíno e em razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 ($\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3}$), conforme apresentados nas Tabelas 11 e 12. Os cálculos das quantidades de reagentes utilizados foram realizados de acordo com as equações 02, 03 e 04 apresentadas no item 4.5.1 e 4.5.2.

A Tabela 11 mostra a eficiência de remoção do nitrogênio associadas à razão molar aplicada ao longo do teste de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 11 - Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio em dejetos de suínos com suspensão de MgO , $\text{H}_3\text{PO}_4^{-3}$ e HCl em pH 9,0

$\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4:\text{PO}_4^{-3}$	Ensaio	Concentração	Concentração	Remoção %		
		Inicial	final	N(mg/L)	N(mg/L)	N(%)
1:1:1	D10	747	77,31	89,66	6,50	9,0
1:1:1	D11	747	102	86,34	6,50	9,0
1:1.1:1	D12	747	137,40	81,60	6,50	9,0

A Tabela 12 mostra a eficiência de remoção do fósforo associadas à razão molar aplicada ao longo do teste de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 12 - Razões molares e eficiências de remoção de fósforo em dejetos de suínos com suspensão de MgO , $\text{H}_3\text{PO}_4^{-3}$ e HCl em pH 9,0

$\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4:\text{PO}_4^{-3}$	Ensaio	Concentração	Concentração	Remoção %		
		Inicial	final	P(mg/L)	P(mg/L)	P(%)
1:1:1	D10	655,38	83,23	87,30	6,5	9,0
1:1:1	D11	655,38	103,20	84,25	6,5	9,0
1:1.1:1	D12	655,38	148,40	77,35	6,5	9,0

Os ensaios para a remoção química de $\text{N}_{\text{kjeldahl}}$ e P_{total} no efluente de dejetos de suínos foram feitos empregando-se um volume de 1,0L em um jar-test sob rotação de 200rpm como descrito no item 4.5, 1ª, 2ª e 3ª fase. Fazendo o balanço de massa da quantidade de íons de fosfato e amônia que reagiu com íons de magnésio em pH 9,0 foram encontrados remoções que indicam que a precipitação química do $\text{N}_{\text{kjeldahl}}$ e

P_{total} na forma do mineral estruvita ($Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}.6H_2O$) ocorre respeitando razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 entre os íons envolvidos estudados nesse trabalho.

A melhor eficiência de remoção do $N_{kjedall}$ foi de 89,66% obtida no ensaio D10, resultando em uma concentração final de aproximadamente 77,31 mg/L, a segunda melhor eficiência foi no ensaio D11 onde foi possível remover 86,34% com concentração final de 102mg/L e no ensaio D12 onde houve um excesso de amônia, foram removidos 81,60% com concentração final de 137,40mg/L (Tabela 11).

Já para o P_{total} a melhor eficiência de remoção foi de 87,30% obtida no ensaio D10 onde obteve concentração final de 83,23mg/L, já no ensaio D11 foi possível remover 84,25% com concentração final de 103,20mg/L e no ensaio D12 com excesso de amônia houve uma remoção de 77,35% com concentração final de 148,40mg/L (Tabela 12).

Nota-se que com a adição desse composto (HCl, H_3PO_4 e MgO) e respeitando as razões molares houve uma queda na remoção de nitrogênio e fósforo provavelmente pela utilização de ácido clorídrico e fosfórico.

5.3.6 Tratamento físico-químico pelo processo de formação e precipitação química do nitrogênio e fósforo com adição do composto (HCl, H_3PO_4 e MgO) no efluente de dejetos de suíno em pH 9,5

A Tabela 13 mostra a eficiência de remoção do nitrogênio associadas à razão molar aplicada ao longo do teste de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 13 - Razões molares e eficiências de remoção de nitrogênio em dejetos de suínos com suspensão de MgO, $H_3PO_4^{-3}$ e HCl em pH 9,5

$Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$	Ensaio	Concentração	Concentração	Remoção %	pH inicial	pH final
		Inicial	final			
		N(mg/L)	N(mg/L)	N(%)		
1:1:1	D7	747	46,10	93,82	6,5	9,5
1:1:1	D8	747	54,70	92,67	6,5	9,5
1:1.1:1	D9	747	56,40	92,44	6,5	9,5

A Tabela 14 mostra a eficiência de remoção do fósforo associadas à razão molar aplicada ao longo do teste de precipitação química durante a fase de investigação, bem como o pH do conteúdo dos jarros ao final do ensaio.

Tabela 14 - Razões molares e eficiências de remoção do fósforo em dejetos de suínos com suspensão de MgO, $\text{H}_3\text{PO}_4^{-3}$ e HCl em pH 9,5

$\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3}$	Ensaio	Concentração	Concentração	Remoção %		
		Inicial	final	P(%)	pH inicial	pH final
		P(mg/L)	P(mg/L)	P(%)	pH inicial	pH final
1:1:1	D7	655,38	48,20	92,64	6,5	9,5
1:1:1	D8	655,38	50,80	92,24	6,5	9,5
1:1.1:1	D9	655,38	53,47	91,84	6,5	9,5

Os ensaios para a remoção química de nitrogênio e fósforo foram feitos da mesma forma no item 5.3.5

Fazendo o balanço de massa da quantidade de fosfato e amônia que reagiu com o íon de magnésio em pH 9,5, foram encontrados remoções que indicam que a precipitação química do nitrogênio e do fósforo na forma do mineral estruvita ($\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{-3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ocorre respeitando as razões molares de 1:1:1 e 1:1.1:1 entre os íons envolvidos estudados nesse trabalho.

A melhor eficiência de remoção do N_{kjedal} foi de 93,82% obtida no ensaio D7, resultando em uma concentração final de aproximadamente 43,10 mg/L, a segunda melhor eficiência foi no ensaio D8 onde foi possível remover 92,67% com concentração final de 54,70mg/L e no ensaio D9 onde houve um excesso de amônia foram removidos 92,44% com concentração final de 56,40mg/L (Tabela 13).

Já para o P_{total} a melhor eficiência de remoção foi de 92,64% obtida no ensaio D7 onde obteve concentração final de 48,20mg/L, já no ensaio D8 foi possível remover 92,24% com concentração final de 50,80mg/L e no ensaio D9 com excesso de amônia houve uma remoção de 91,84% com concentração final de 53,47mg/L (Tabela 14).

5.3.7 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) com adição do composto (HCl, H_3PO_4 e MgO)

De acordo com os resultados obtidos, não foi observada mudança significativa

nas concentrações de DBO e DQO após o tratamento das amostras. A DBO₅ total foi reduzida de 204 mg/l para 180 mg/l, correspondendo a uma remoção total de aproximadamente 11,76%. Como se nota, não houve uma boa eficiência de remoção, no entanto, em razão da elevada concentração de DBO₅ no dejetos de suínos, o efluente final ainda necessita da continuação do tratamento para remoção da DBO₅ remanescente, uma vez que se encontra acima dos padrões estabelecidos pela Legislação Ambiental do Rio Grande do Sul, CONAMA 357/05.

Comportamento semelhante pode ser observado ao analisar os teores de DQO. Os valores observados no tratamento houve decréscimo de aproximadamente 16,90% onde a concentração inicial foi de 390 mg/L e a final de 324 mg/L do efluente em pH 9,0. Já para o pH 9,5 a remoção foi maior comparado com o pH 9,0, a DBO₅ no dejetos de suíno removeu 23,52% onde a concentração inicial foi de 204 mg/L e a final de 156mg/L. Quanto a DQO a concentração inicial foi de 390mg/L e a final de 304mg/L removendo 22%. Resultados semelhantes foram observados por Li, et al (1999) na precipitação com MgCl₂.6H₂O e Na₂HPO₄.12H₂O, MgO e H₃PO₄ em pH 9,0, obtendo-se percentual de remoção de DQO de aproximadamente 16,9%.

5.3.8 Caracterização do sólido gerado no tratamento de dejetos de suínos com adição de HCl, H₃PO₄ e MgO

As figuras 18, 19 e 20 apresentam os difratogramas referentes aos sólidos originados no tratamento de dejetos de suínos em pH 9,0.

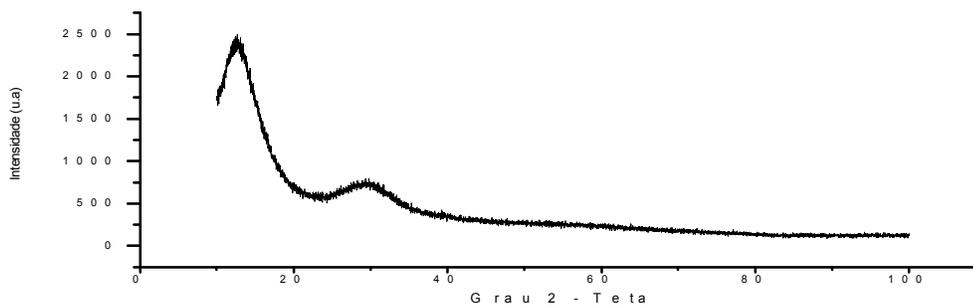


Figura 18 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H₃PO₄ e MgO para o teste D10 em pH 9,0.

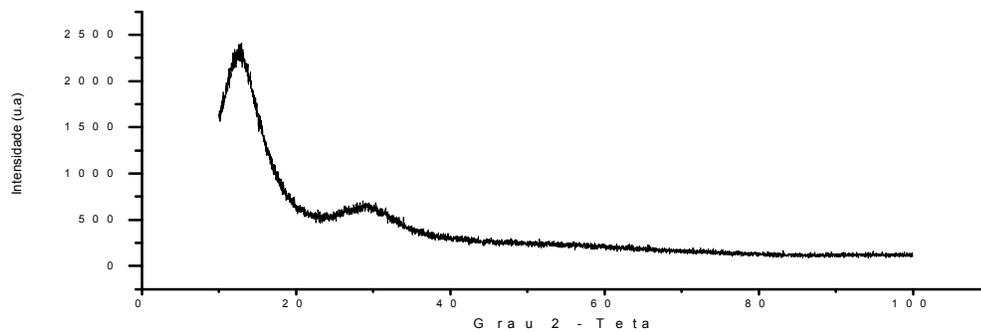


Figura 19 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H₃PO₄ e MgO para o teste D11 em pH 9,0

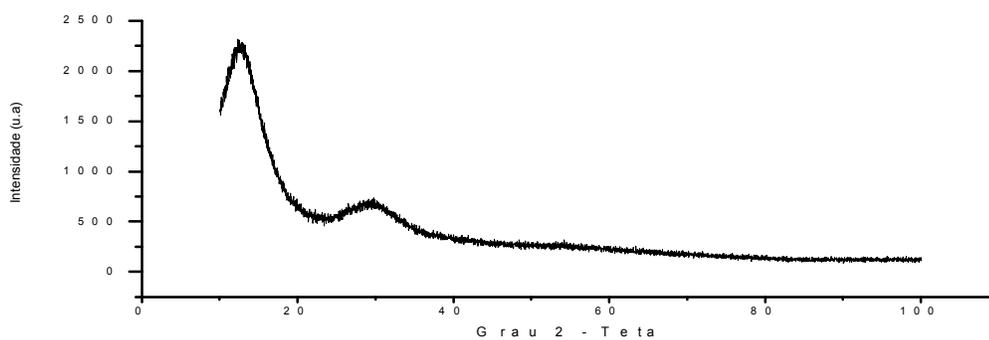


Figura 20 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H₃PO₄ e MgO para o teste D12 em pH 9,0

Observa-se pelas figuras 18, 19 e 20 que não houve a formação do MAP para o pH 9,0, em todas as condições testadas.

As figuras 21, 22 e 23 apresentam os difratogramas referentes aos sólidos originados no tratamento de dejetos de suínos em pH 9,5.

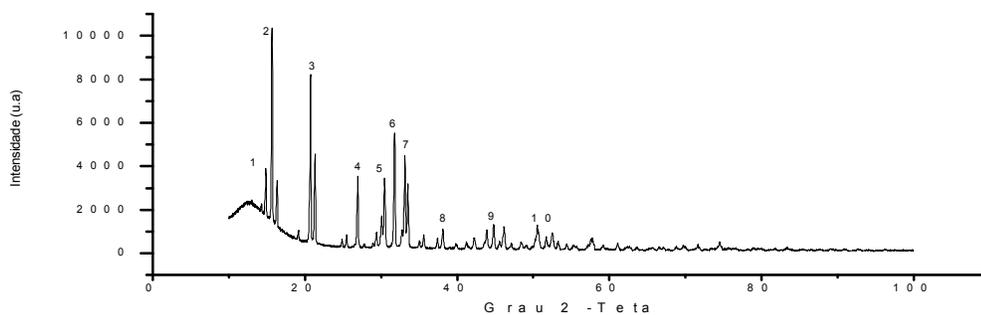


Figura 21 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H₃PO₄ e MgO para o teste D7 em pH 9,5

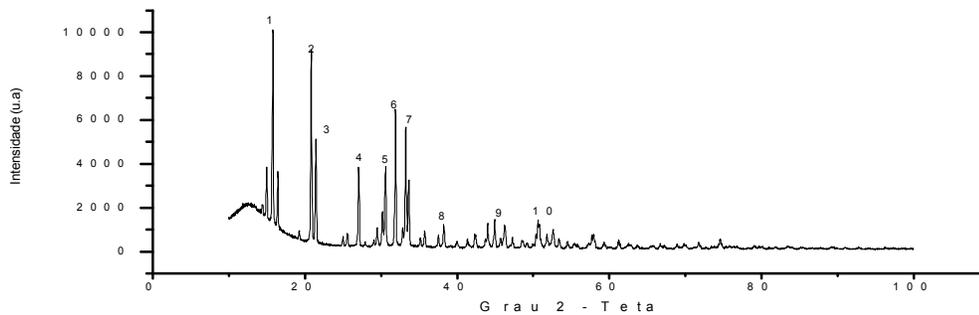


Figura 22 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H₃PO₄ e MgO para o teste D8 em pH 9,5.

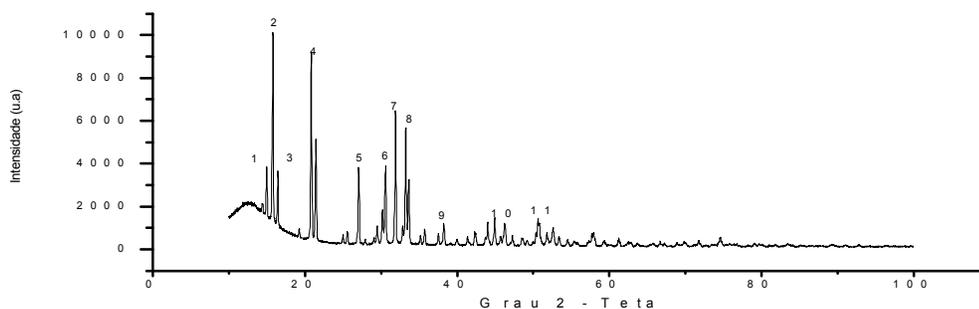


Figura 23 - Espectro de difração de raios-X do resíduo seco a 50°C, após tratamento da amostra in natura com suspensão de HCl, H₃PO₄ e MgO para o teste D9 em pH 9,5

A partir dos DRX das figuras 21, 22 e 23, observa-se que houve a formação do MAP para o pH 9,5, indicando que o pH tem forte influência sobre a formação do mesmo. Os difratogramas estão de acordo com aqueles apresentados por Song et al. (2002).

CONCLUSÃO

O problema da gestão dos efluentes como de dejetos de suínos, sangue bovino e descartes de refrigerantes é complexo e não existe, a priori, uma única solução, mas diversas possibilidades apresentam pontos positivos e negativos. As pesquisas desenvolvidas até o momento oferecem resultados motivadores que orientam para a otimização, em campo, desses procedimentos e de novas alternativas que integrem a produtividade de suínos, bovinos e indústria de refrigerantes com a preservação ambiental. Muita atenção deve ser direcionada para ações de prevenção a médias e longo prazo.

Considerando-se os objetivos propostos e com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que a utilização da suspensão de $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}.6H_2O$ como fonte de Mg^{+2} para a precipitação de PO_4^{-3} e NH_4^+ é efetivo para a remoção de fósforo e nitrogênio em efluentes da suinocultura, descarte de refrigerante e sangue bovino.

Entretanto, em nenhum dos valores de pH (9,0 e 9,5), a água residuária dos efluentes estudados esta apta para descarte direto em corpos receptores (de acordo com o CONAMA 357/05), mas pode-se sugerir a sua reutilização para irrigação agrícola, devido ao elevado volume de água com a concentração de fósforo e nitrogênio reduzida.

Devido a isso, optou-se por trabalhar em pH 9,5, onde foram verificadas eficiências de remoção de P_{tot} e N_{kjidal} dos efluentes superiores a 90% e também pela possibilidade de reaproveitamento do efluente sem a necessidade de neutralização. Destaca-se que a suspensão de $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}.6H_2O$ influi na clarificação do efluente, se este possuir material particulado passível de coagulação/floculação, bem como condições de pH e alcalinidade adequadas.

Quanto ao lodo gerado, verificou-se através da análise por difração de raios-X que o $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}.6H_2O$ formado pode ser considerado não amorfo, no balanço de massa feito no sólido gerado nos efluentes, foi possível recuperar em média cerca de 98,77% de fósforo no efluente de descarte de refrigerante (coca-cola), 96,39% de nitrogênio no sangue bovino em pH 9,5, na fração líquida. Já para o efluente de dejetos de suínos foram estudados em diferentes pHs e componentes químicos. Com adição de $Mg^{+2}Cl_2.6H_2O$, PO_4^{-3} e NH_4^+ foi possível remover em média 90,85% de

fósforo e 91,59% de nitrogênio em pH 9,0. Em pH 9,5 a remoção média de fósforo e nitrogênio foram superiores, alcançando 93,95% de fósforo e 96% de nitrogênio. Com adição de MgO, $\text{H}_3\text{PO}_4^{-3}$ e HCl, os rendimentos de remoções ficaram inferiores e o percentual de fósforo foi de 82,96% e o de nitrogênio 85,86% em pH 9,0. Em pH 9,5 a média de remoção desses nutrientes ficaram em 92,24% para o fósforo e 92,97% para o nitrogênio na fração líquida. Com a adição desse composto HCl, H_3PO_4 e MgO houve uma queda na remoção de nitrogênio e fósforo, principalmente pela utilização de ácido clorídrico e fosfórico.

Entretanto, por possuir uma grande quantidade desses nutrientes, pode-se sugerir a possibilidade de utilizá-lo como fertilizante ou como material para processo de concentração de fósforo e nitrogênio. Observou-se também, que a secagem do lodo através da filtração é mais rápida, porém depende do consumo de energia e na compra de material para a filtração e possível manutenção. Neste caso, a opção mais viável seria a decantação e posterior acomodação do lodo em leitos de secagem, por se tratar de uma forma mais econômica.

Sendo assim, fica comprovada a necessidade de um tratamento desses efluentes empregando tecnologias ambientalmente sustentáveis, de baixo custo e que possa ser aplicado em propriedades rurais, evitando desta forma, o descarte direto no ambiente. Com isso, a remoção por precipitação da estruvita, no tratamento de efluentes para a remoção de fósforo e nitrogênio, reduz o impacto ambiental causado por estes nutrientes e permite um possível reaproveitamento da água residuária.

REFERÊNCIAS

ABBONA, F.; MADSEN, H. E. L.; BOISTELLE, R. The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations. In: **Journal of Crystal Growth**, v. 74, n. 3, p. 581-590, 1986. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024886902058>>. Acesso em: 15 de abril de 2011.

ABBONA, F.; MADSEN, H. E. L.; BOISTELLE, R. The final phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentration. In: **Journal of Crystal Growth**, v. 89, n. 4, p. 592-602, jul., 1988. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024888902230>. Acesso em: 21 de fevereiro de 2011.

APHA, AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Washington : American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1995.

BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997 – 2003). In: **Water Research**, v. 38, p. 4222-46, 2004. Disponível em: <<http://www.bashanfoundation.org/gmaweb/pdfs/P-removal.pdf>>. Acesso em: 23 de abril de 2011.

BOISTELLE, R.; LOPEZ-VALERO, I. Growth units and nucleation: The case of calcium phosphates. In: **Journal Crystal Growth**, v. 102, n. 3, p. 609-617, maio, 1990. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002202489090420P>>. Acesso em: 3 de março de 2011.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n. 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e os padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. In: **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/imprensa>>. Acesso em: 10 agosto de 2009.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification**. 2nd ed. London: Spottiswoode Ballantyne, 1984.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T. **Biology of Microorganisms**. New Jersey: Prentice Hall, 1994.

CARLSSON, H.; et al. Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems. In: **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1047-55, maio, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135496002825>>. Acesso em: 3 de março de 2011.

CLARK, T.; STEPHENSON, T.; PEARCE, P. A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. In: **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2557-63, out. 1997. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135497000912>>. Acesso em: 2 de fevereiro de 2011.

CORRE, K. S. Le et al. Agglomeration of struvite crystals. In: **Water Research**, v. 41, n. 2, p. 419-425, 2007. Disponível em: <http://journals1.scholarsportal.info/details.xqy?uri=/00431354/v41i0002/419_aosc.xml>. Acesso em: 3 de abril de 2011.

DRINKWATER, L. E.; SNAPP, S. S. Nutrientes in agroecosystems: rethinking the panagement Paradigm. In: **Adv. Agron.**, v. 92, p. 163-86, 2007.

DUBOSE, A. T.; IDELOVITCH, A. **The effect of magnesium coagulation on municipal wastes**. Florida: Department of environmental Engineering, 1973.

EGLI, K. et al. Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate. In: **Archives of Microbiology**, v. 175, n. 3, p.198-207, 2001. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/vrhd73er3n2xuchl/>>. Acesso em: 15 de março de 2011.

FUX, C. et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. In: **Journal of Biotechnology**, v. 99, n. 3, p. 295-306, nov., 2002. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165602002201>>. Acesso em: 2 de março de 2011.

FYTIANOS, K.; VOUDRIAS, E.; RAIKOS, N. Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. In: **Environmental Pollution**, v. 101, n. 1, p. 123-130, 1998. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749198000074>>. Acesso em: 5 de fevereiro de 2011.

GRAAF, A. A. Van de et al. Autotrophic Growth of Anaerobic Ammonium-oxidizing Micro-organisms in a Fluidized Bed Reactor. In: **Microbiology**, v. 142, n. 8, p. 2187-2196, ago., 1996. Disponível em: < <http://mic.sgmjournals.org/content/142/8/2187.short>>. Acesso em: 13 de março de 2011.

GRAAF, A. A. Van de et al. Metabolic Pathway of Anaerobic Ammonium Oxidation on the Basis of 15N Studies in a Fluidized Bed Reactor. In: **Microbiology**, 143, p. 2415-2421, 1997. Disponível em: < <http://mic.sgmjournals.org/content/143/7/2415.full.pdf>>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2011.

GRAY, N. F. **Biology of Wastewater Treatment**. New York: Oxford University Press, 1992.

HAO, X.; HEIJNEN, J. J.; LOOSDRECHT, M. C. M. Van. Sensitivity Analysis of a Biofilm Model Describing a One-Stage Completely Autotrophic Nitrogen Removal (CANON) Process. In: **Biotechnology and Bioengineering**, v. 77, n. 3, p. 266-277, 2002. Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bit.10105/abstract>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2011.

HARRIS, D. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

ILIES, P.; MAVINIC, D. S. The Effect of Decreased Ambient Temperature on the Biological Nitrification and Denitrification of a High Ammonia Landfill Leachate. In: **Water Research Britain**, v. 35, n. 8, p. 2065-72, 2001. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11337855>>. Acesso em: 2 de fevereiro de 2011.

JETTEN, M. S. S. et al. Completely Autothrophic Nitrogen Removal over Nitrite in one Single Reactor. In: **Water Research**, v. 36, p. 2475-82, 2002.

KEMPEN, R. Van et al. Overview: full scale experience of the SHARON[®] process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. In: **Water Science and Technology**, IWA Publishing, v. 44, n. 1, p.145-152. 2001. Disponível em: <<http://www.m2ttech.com/pdfs/Paper%20003%20IWA%20WST%202001%20VOL%2044%20pages%20145-152.pdf>>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2011.

KIM, D. et al. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia removal in municipal landfill leachate. In: **Journal of Hazardous**, v. 146, p. 81-85, 2007. Disponível em: < <http://www.aseanenvironment.info/Abstract/41015201.pdf>>. Acesso em: 4 de março de 2011.

KORNDÖRFER, G. H. **Capacidade de fosfatos naturais e artificiais fornecerem fósforo para plantas de trigo**. 1978. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1978.

KSHIRSAGAR, M.; GUPTA, A.B.; GUPTA, S.K. Aerobic denitrification studies on activated sludge mixed with Thiosphaera pantotropha. In: **Environmental Technology**, v. 16, p. 35-43, 1995. Disponível em: < <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593331608616243#preview>>. Acesso em: 26 de abril de 2011.

KUNZ, A. **Uma abordagem para a questão do nitrogênio e maus odores em dejetos de suínos**. Embrapa. Coletânea de Seminários, DOC 82 (2003).

KUNZ, A. et al. **Estação de tratamento de dejetos de suínos (ETDS) como alternativa na redução do Impacto Ambiental da suinocultura**. Embrapa: Brasília, 2006.

LAWTON, L. A.; CODD, G. A. Cyanobacteria (Blue-green algae) toxins and their significance in UK and European waters. In: **Water and Environment Journal**, v. 5, n. 4, agosto, 1991. Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1747-6593.1991.tb00643.x/abstract>>. Acesso em: 10 de maio de 2011.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas: Átomo, 2005.

LIX, Z.; ZHAO Q. L.; HAO, X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. In: **Waste Management**, v. 19, p. 409-415, 1999.

MAURER, M.; BOLLER, M. Modelling of Phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. In: **Water Science Technology**, v. 39, n. 1, p. 147-163, 1999. Acesso em: <<http://www.stormwater.ucf.edu/chemicaltreatment/documents/Maurer%20and%20Boller,%201999.pdf>>. Acesso em: 23 de março de 2011.

METCALF, A.; EDDY, F. **Wastewater Engineering: Treatment disposal reuse**. 3rd ed., New York: McGraw Hill, 1991. Disponível em: <http://8869899156107012167-a-1802744773732722657-sites.googlegroups.com/site/aklatangmate1/home/Ch.1WastewaterEngineering4thed.byMetcalfandEddy.pdf?attachauth=ANoY7cqVeED5AzgE4xh-m4ZWpkcOa09RXDwaWmKuYrgY_xc9pe0m_SMFtVTDPdoqznGbv4n9IGEYZbUB8thTI_NntP7mrQ8Hk5Mjd40AAg1CJ8Khv7NAPoV3L125tx7WBfv3fArJt68voU4IKdfcUgzESw6dlp-pyOnF4iVJccSJT-IJAHRfGaa35C1KSHZTFoZJ97_sa8Q2U9Y9BG-w77luA5UA7qLRRk4aHRbXE5afpDyH_dK7OxFKzslgdgbrzKJut3xwUDYX&attredirects=0>. Acesso em: 23 de maio de 2011.

MULDER, A. et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. In: **Fems Microbiology Ecology**, v. 16, n. 3, p. 177-184, 1995. Disponível em: <<http://www.mendeley.com/research/anaerobic-ammonium-oxidation-discovered-denitrifying-fluidized-bed-reactor-1/>>. Acesso em 12 maio de 2011.

MUSVOTO, E. V.; WENTZEL, M. C.; EKAMA, G. A. Integrated chemicalphysical processes modelling-II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. In: **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1868-1880, 2000. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/els/00431354/2000/00000034/00000006/art00335>>. Acesso em: 12 de abril de 2011.

NELSON, N. O.; MIKKELSEN, R. L.; HESTERBERG, D. L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. In: **Bioresour Technology**, v. 89, n. 3, p. 22-236, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12798112>>. Acesso em: 12 de março de 2011.

OBULI P. K.; KURIAN J. Chemical precipitation of ammonia-N as struvite from landfill leachate – effect of molar ratio upon recovery. In: **The Journal of Solid Waste Technology and Management**, v 34, n. 1, 2008.

OEHMEN, A.; et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. In: **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2271-2300, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407001091>>. Acesso em: 24 de março de 2011.

ONYANGO, M. S. et al. Adsorptive Removal of phosphate ions from aqueous solution using syntetic zeolite. In: **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, n. 3, p. 894-900, 2007.

PACHECO, José Wagner. **Guia técnico ambiental de frigoríficos** : industrialização de carnes (bovina e suína). São Paulo : CETESB, 2006 (CD).

PASTOR, L. et al. Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. In: **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4817-24, 2007. Disponível em: < <http://www.mendeley.com/research/sewage-sludge-management-for-phosphorus-recovery-as-struvite-in-ebpr-wastewater-treatment-plants/>>. Acesso em 2 de março de 2011.

PATUREAU, D. et al. Effect of dissolved oxygen and carbon-nitrogen loads on denitrification by an aerobic consortium. In: **Applied Microbiology and Biotechnonology**, v. 54, p. 535-542, 2000.

PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V.; KUNZ, A. **Metodologia para estimar o volume e a carga de poluentes gerados em uma granja de suínos**. [s.n.]. Embrapa Suínos e Aves, 2003.

POLLICE, A.; TANDOI, V.; LESTINGI, C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. In: **Water Research**, v. 36, n. 10, p. 2541-46, maio, 2002. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401004687>>. Acesso em: 2 de abril de 2011.

POON, C. P.; BRUECKNER, T. G. Physico-chemical treatment of wastewater-seawater mixture by electrolysis. 1975. In: AYOUB, G. M.; SEMERJIAN, L. **HighpH-Magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment**. In: Adv. Environ. Res., v. 7, p. 389-403, 2003.

PRATES, K.V. M. C. **Verificação da produção biológica de nitrogênio a partir de lodos anaeróbios granulados cultivados em meio contendo nitrogênio amoniacal e baixas concentrações de compostos orgânicos**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1997.

RAST, W.; THORNTON, J. A. Trends in eutrophication research and control. In: **Hydrological Processes**, v. 10, n. 2, p. 295-313, 1996. Disponível em: < <http://www.mendeley.com/research/trends-in-eutrophication-research-and-control/>>. Acesso em: 2 de maio de 2011.

SALIMI, M. H.; HEUGHEBAERT, J. C.; NANCOLLAS, G. H. Crystal growth of calcium phosphates in the presence of magnesium ions. In: **Langmuir**, v. 1, n. 1, p. 119-122, 1985. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00061a019>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2011.

SÁNCHEZ, M. et al. Simple Methods for the Determination of the Denitrifying Activity of Sludges. In: **Bioresource Technology**, v. 75, n.1, p. 1-6, out., 2000. Disponível

em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240000033X> >.
Acesso em: 3 de março de 2011.

SCHMIDT, I. et al. Aerobic and Anaerobic Ammonia Oxidizing Bacteria: Competitors or Natural Partners? In: **FEMS Microbiology Ecology**, v. 39, n. 3, p. 175-181, mar., 2002. Disponível em:
< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168649601002082>>. Acesso em: 2 de fevereiro de 2011.

SHU, L. et al. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. In: **Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, p. 2211-16, nov., 2006. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405005304>>. Acesso em: 4 de abril de 2011.

SLIEKERS et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. In: **Water Research**, v. 36, n. 10, p. 2475-82, maio, 2002. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12153013>>. Acesso em: 13 de março de 2011.

SONG, Y. et al. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. In: **Environmental Science**, v. 69, n. 2, p. p. 319-324, 2007. Disponível em:
< <http://www.mendeley.com/research/nutrients-removal-recovery-crystallization-magnesium-ammonium-phosphate-synthetic-swine-wastewater/>>. Acesso em: 21 de abril de 2011.

SPERLING, M. Von. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias: lodos ativados**. 2. ed. Belo Horizonte: Editora da FCO/UFMG, 2002 (Volume 4).

STROUS, M. et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. In: **Applied and Microbiology Biotechnology**, v. 50, n. 5, p. 589-96, 1998. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/lxveu7fbw84eb0gx/>>. Acesso em 23 de maio de 2011.

SUZUKI, K.; et al. Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. In: **Water Research**, v. 36, n. 12, p. 2991-98, 2002. Disponível em:
< <http://www.mendeley.com/research/removal-phosphate-magnesium-calcium-swine-wastewater-through-crystallization-enhanced-aeration/>>. Acesso em: 2 de fevereiro de 2011.

SUZUKI, K.; et al. Removal and recovery of phosphorus from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. In: **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1573-78, maio, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406003282>.. Acesso em: 21 de maio de 2011.

SZÖGI, A. A.; VANOTTI, M. B.; HUNT, P. G. Dewatering of phosphorus extracted from liquid swine waste. In: **Bioresource Technology**, 97, n. 1, p. 183-190, jan. 2006. Disponível em:
< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405001033>>. Acesso em 2 de março de 2011.

TAKÁCS, I.; MURTHY, S.; FAIRLAMB, P. M. Chemical phosphorus removal model based on equilibrium chemistry. In: **Water Science & Technology**, v. 52, n. 10/11, p. 549-555, 2006. Disponível em:
< <http://www.iwaponline.com/wst/05210/wst052100549.htm> >. Acesso em: 4 de maio de 2011.

TEIXEIRA, R. M. et al. A. Remoção de nitrogênio de efluentes agro-industriais usando bioreatores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 14., 2002, Natal, RN. **Anais...Natal**, 2002.

TENGRUI, L. et al. Characteristics of nitrogen removal from old landfill leachate by sequencing batch biofilm reactor. In: **American Journal of Applied Sciences**, v. 4, n. 4, p. 211-214, 2007. Disponível em:
< <http://docsdrive.com/pdfs/sciencepublications/ajassp/2007/211-214.pdf>>. Acesso em: 21 de abril de 2011.

TIEDJE, J. M. Ecology of Denitrification and Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium. In: ZEHNDER, A. J. B. **Biology of Anaerobic Microorganisms**. New York: John Wiley & Sons, 1988.

TÜRKER, M.; CELEN, I. Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. In: **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1529-34, 2007. Disponível em:
< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406003567>>. Acesso em: 12 de março de 2011.

VANOTTI, M. B.; et al. Development of environmentally superior treatment system to replace anaerobic swine lagoons in the USA. In: **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3184-94, 2007. Disponível em:
< <http://ddr.nal.usda.gov/bitstream/10113/9314/1/IND43970798.pdf>>. Acesso em: 12 de maio de 2011.

VANOTTI, M. B.; SZÖGI, A. A.; HUNT, P. G. Extration of soluble phosphorus from swine wastewater. In: **Transactions of the ASAE**, v. 46, n. 6, p. 1665-74, 2003.

VAZOLLER, R. F. **Microbiologia de lodos ativados**. São Paulo: CETESB/Secretaria do Meio Ambiente, 1988 (Série Manuais).

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. In: **Environmental Pollution**, v. 102, n. 1, p.717-72, 1998. Disponível em:< <http://www.mendeley.com/research/nitrificationdenitrification-processes-technologies-new-contexts/>>. Acesso em 12 de março de 2011.

VIEIRA, E. C.; GAZZINELLI, G.; MARES-GUIA, M. **Bioquímica celular e biologia molecular**. 2. ed. São Paulo, SP: Atheneu, 1991.

VILAS BOAS, E. V. de B. et al. **Manejo de resíduos da agroindústria**. Lavras: Gráfica Universitária UFLA/FAEPE, 2001.

VOGEL, A. I. **Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.

WEAVER, D. M.; RITCHIE, G. S. P. Phosphorus removal from piggery effluents of varying quality using lime and physico-chemical treatment methods. In: **Environmental Pollution**, v. 84, p. 237-244, 1994. Disponível em: <http://digitalcommons.calpoly.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1044&context=fsn_fac&sei-redir=1#search=%22WEAVER%2C%20D.%20M.%3B%20RITCHIE%2C%20G.%20S.%20P.%3B%20Phosphorus%20removal%20from%20piggery%20effluents%20varying%20quality%20using%20lime%20physico-chemical%20treatment%20methods.%22>. Acesso em: 2 de março de 2011.

YE, R. W.; THOMAS, S. M. Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and application. In: **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, n. 3, p. 307-312, 2001. Disponível em: <<http://www.mendeley.com/research/microbial-nitrogen-cycles-physiology-genomics-and-applications/>>. Acesso em: 2 de maio de 2011.

ZENG, L.; LI, X.; LIU, J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. In: **Water Research**, v. 38, n. 5, p. 1318-26, mar., 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14975665>>. Acesso em: 3 de abril de 2011.