

ADSORÇÃO DE FOSFATO PROVENIENTE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SUINOCULTURA POR GOETHITAS SINTÉTICAS

MARCELLA GARCIA BALDIN¹, MARCELO HIDEMASSA ANAMI², FERNANDA MARTINS NONAKA¹, TATIANE CRISTINA DAL BOSCO³, ANTONIO CARLOS SARAIVA COSTA⁴

¹ Iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100,

² Prof. Dr. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, mhanami@utfpr.edu.br

³ Profa. Dra. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, tatianebosco@utfpr.edu.br

⁴ Prof. Dr. Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, (44) 3011-8940, acscosta@uem.br

Apresentado no
XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015
13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro- SP, Brasil

RESUMO: Águas residuárias de suinocultura (ARS) possuem grandes concentrações de nutrientes, em especial o fósforo que quando carreados para os corpos hídricos geram impactos como a eutrofização de ambientes aquáticos. Este trabalho teve por objetivo avaliar a quantidade de fosfato proveniente de ARS adsorvido por goethita sintética, que é um óxido de ferro presente no solo. A síntese e ensaios foram realizados nos laboratórios da UTFPR e parte da caracterização, que consistiu em análises químicas e difração de raios-X, foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM). Primeiramente, utilizou-se uma solução de fosfato para prever o comportamento do fósforo com a goethita sintética e, posteriormente, a interação entre a goethita e a ARS. A capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) foi estimada pelo modelo de Langmuir. Os resultados mostraram que a adsorção de fosfato pela goethita com a solução preparada foi da ordem de (CMAP) $8,57 \text{ mg.g}^{-1}$, e quando utilizou-se a ARS a adsorção foi de $0,86 \text{ mg.g}^{-1}$ devido à provável interação com outros íons. Concluiu-se que a goethita sintética tem grande potencial para adsorção de fosfato em solução, porém não em sistemas naturais, necessitando maiores estudos.

PALAVRAS-CHAVE: Capacidade máxima de adsorção de fósforo, Dejetos de suínos, Óxidos de ferro.

ADSORPTION OF PHOSPHATE FROM SWINE WASTEWATER ON SYNTHETIC GOETHITE

ABSTRACT: Swine wastewater (SW) has large concentrations of nutrients, mainly phosphorus that when carried out into nearby bodies of water create several impacts such as eutrophication of aquatic ecosystems. The study aimed to assess the amount of phosphate originated from SW adsorbed on synthetic goethite, which is an iron oxide found in soils. The synthesis and simulations were held at UTFPR laboratories, and part of the characterization, consisting of chemical analysis and X-ray diffraction (XRD), were held at Universidade Estadual de Maringá (UEM). Firstly, a phosphate solution was used to predict the phosphorus behavior with the synthetic goethite and then, the interaction between goethite and SW. The Maximum Phosphorus Adsorption Capacity (MPAC) was estimated based on Langmuir adsorption model. The results showed that the phosphate adsorption on goethite with the solution prepared was on the order of (MPAC) $8,57 \text{ mg.g}^{-1}$, and while using SW the adsorption was of $0,86 \text{ mg.g}^{-1}$ given the likely interaction with other ions. The study concluded that the synthetic goethite has great potential for adsorption of phosphate in solution, but not in natural systems, requiring further studies

KEYWORDS: Iron oxides , Maximum phosphorus adsorption capacity, Swine wastes

INTRODUÇÃO

Com o surgimento do sistema de confinamento para criação de suínos, concentraram-se os danos ao meio ambiente decorrente do descarte pontual e em grandes quantidades da água residuária de suinocultura (ARS).

Com relação à disposição de ARS de produção animal em solos, no Paraná, a Instrução Normativa Instituto Ambiental do Paraná (IAP) 105.006, atualizada em 23 de junho de 2009, estabelece critérios mínimos a serem adotados na utilização dessa ARS no solo e, ainda, há uma proposta de Resolução 430 do CONAMA das condições e diretrizes para lançamento ou disposição de efluentes no solo.

No Brasil, a forma mais usual de manejo de ARS é o armazenamento em esterqueiras ou em lagoas para futura disposição no solo. As esterqueiras e lagoas, desde que dimensionadas e operadas adequadamente, possuem custo-benefício adequado para produtores que possuem áreas de cultivo onde esses resíduos possam ser utilizados como fertilizante orgânico. Isto, porque a ARS é rica em nitrogênio e fósforo, nutrientes importantes para o crescimento das plantas, sendo que os baixos níveis dos mesmos acarretam a redução do crescimento das plantas e uma consequente baixa produtividade.

O fósforo (P) é o décimo elemento na natureza, não ocorre na forma elementar por ser facilmente oxidado, e os compostos comumente encontrados são apatitas, sobretudo as fluorapatitas. O fósforo é relativamente abundante na litosfera e é exigido em quantidades relativamente pequenas pelas plantas e perde-se muito pouco por lixiviação (MELLO et al. 1987).

Está presente, tipicamente, como íon fosfato em sistemas de tanques sépticos, lixiviado de disposição sanitária no solo e em sistemas de disposição direta no solo de águas residuárias e escoamento superficial. Embora não seja o maior contaminante, desde que retido facilmente na superfície e subsuperfície do solo, devido a mudanças químicas e adsorção, tem grande importância, pois quando carregado do solo para as águas superficiais por processos erosivos, podem provocar processo de eutrofização das águas.

As formas mais comuns de P encontradas em soluções 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. Já os fosfatos orgânicos são importantes constituintes de lodos de águas residuárias (MAURER, 1999).

A maior parte do fósforo encontrado na ARS de suínos está na forma orgânica ou como polifosfatos (METCALF, EDDY & TCHOBANOGLIOUS, 1972). A remoção total, ou pelo menos parcial de fósforo, já vem sendo exigida em muitos países, devido os problemas ambientais decorrentes do excesso deste elemento. O fósforo tem tendência a formar diversos compostos com o ferro, entre outros elementos. Essa ligação pode se dar em solução com os íons, formando precipitados, ou pela adsorção dos fosfatos na superfície de partículas de argila, ou de óxidos de ferro. A natureza da ligação que se estabelece é do tipo covalente – de alta energia (MONTEIRO, 2007).

Os estudos envolvendo os óxidos de ferro têm se tornado importante devido os seus mais variados usos pelo fato que além de ser componente de sistemas naturais, tem sido utilizado nas áreas de engenharia civil, sanitária e química, mais recentemente nas áreas de biologia e ciências médicas (BIGHAM et al. 2002). Os óxidos de ferro apresentam características que são dependentes do pH. A goethita passa a adsorver cátions apenas em pH acima de 9, valor esse que raramente é alcançado em solos intemperizados como os do Brasil.

A goethita é um importante componente que influencia a adsorção de fosfatos em alguns solos e sedimentos, porém pouco se conhece sobre essa relação (AFIF, BARRON & TORRENT, 1995). Há diversos estudos sobre a adsorção de metais à goethita, mas são raros os que analisam a sua interação com ânions, como o fosfato.

Este trabalho teve por objetivo determinar a quantidade de fosfato proveniente de água residuária de suinocultura adsorvido pelos óxidos de ferro sintéticos (goethita).

MATERIAL E MÉTODOS

A síntese da goethita foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Schwertmann e Cornell (2000) em duas bateladas.

Foram dissolvidos 9,9 gramas de cristais não oxidados de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em um litro de água destilada, porém sem o prévio aborbulhamento por N_2 para remover o oxigênio dissolvido. A solução foi realizada em um becker plástico de dois litros de boca larga. Foi adicionado 110 ml de solução de NaHCO_3 1M. A oxidação completou-se dentro de 48 horas. Durante este período, a cor da suspensão mudou de um verde azulado para ocre. O pH durante a oxidação manteve-se em torno de 7 devido ao tamponamento do NaHCO_3 . Após esse processo, a goethita foi lavada diversas vezes para remover quaisquer impurezas. E então, foi seca em estufa à 105°C durante 48h.

O material sintetizado na forma de pó foi analisado em um difratômetro de raios-X, em equipamento Shimadzu XRD 6000, pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá. A radiação utilizada foi Cobalto (Co) $K\alpha$ em passo de varredura ($0,02^\circ 2\theta$, 2s) com aproximadamente 3% de Si.

A coleta da ARS de suinocultura foi feita em uma granja na Região de Londrina - PR, na esterqueira. Sendo este proveniente de todas as fases da cadeia produtiva (gestação, maternidade, creche, crescimento e terminação), que tem capacidade de produção conjunta de 20 animais, sendo duas matrizes para reposição, um reprodutor e os demais são leitões.

Foram analisados os seguintes parâmetros para a caracterização da ARS e sua respectiva metodologia (Tabela 1).

TABELA 1. Parâmetros analíticos utilizados e sua metodologia correspondente

Análises	Metodologia
pH	4500-H ⁺ B. Método eletrônico
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	2510 B. Condutivímetro de bancada no Laboratório
ALCALINIDADE	2320 B. Método titulométrico
SÓLIDOS	2540 E. Sólidos fixos e voláteis aquecidos a 550°C
DQO	5220 D. Método colorimétrico de refluxo fechado
DBO _{5,20}	5210 B. Teste de DBO-5 dias
NTK	4500-N _{org} B. Método Macro-Kjeldahl
FÓSFORO SOLÚVEL	4500-P E. Método do ácido ascórbico

Fonte: (APHA, AWWA & WEF, 2012)

Para a determinação da quantidade de P na solução de equilíbrio, correspondente ao teor utilizado pelas plantas, foi utilizado a metodologia Fósforo Assimilável (EMBRAPA, 1997) descrito a seguir.

Primeiramente foi construída a curva de calibração do P. Foram pipetados 10 mL de solução padrão de P de 25 mg.L^{-1} diluídas, com respectivamente 0; 0,5; 1; 1,5 e 2 mg.L^{-1} de P em erlenmeyers de 125 ml. Foram adicionados 20 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída e uma “pitada” de ácido ascórbico. Esperou-se desenvolver a cor durante uma hora e, em seguida, fez-se a leitura no espectrofotômetro modelo DR 5000 no comprimento de onda de 660 nm.

A metodologia da determinação da CMAP foi adaptada a partir do trabalho de Vilar (2010).

Foram realizados ensaios de adsorção com diversas concentrações de P na forma de KH_2PO_4 e a goethita sintética. A determinação da CMAP foi realizada a partir de uma série de tubos plásticos, com uma relação argila-solução de 3:1000 (0,03 g de amostra da goethita com 10 ml de solução). Em cada série de tubos, foram adicionadas soluções de KCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6, contendo 0; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e 120 mg.L^{-1} de P, na forma de KH_2PO_4 .

Posteriormente, o conjunto foi colocado em mesa agitadora a 160 oscilações/minuto, durante 4h. Após 24h de contato do material com a solução, os tubos foram centrifugados por 10 minutos a 3000 rpm. A concentração de P na solução sobrenadante foi determinada através do método colorimétrico (EMBRAPA, 1997) da mesma forma que foi gerada a curva de calibração.

As quantidades de P adsorvidas foram determinadas pela diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações da solução de equilíbrio. As concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e os respectivos valores de P adsorvidos foram submetidos ao ajuste da isoterma de Langmuir (OLSEN; WATANABE, 1957).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As goethitas sintetizadas expressaram uma diferença de cor entre si. A goethita da Figura 1a apresentou a coloração amarela, enquanto a da Figura 1b manifestou a coloração marrom. Ambas as sínteses produziram um material com aparência semelhante a um mineral e com granulometria próxima a de argilas (menor que $2 \mu\text{m}$).



FIGURA 1. . Goethitas sintetizadas. a) goethita amarela. b) goethita marrom

Os resultados da difração de raios-X apresentados no Figura 2 mostram que a Goethita foi sintetizada, tendo variações na coloração das duas bateladas, porém sem comprometimento da qualidade do material sintetizado.

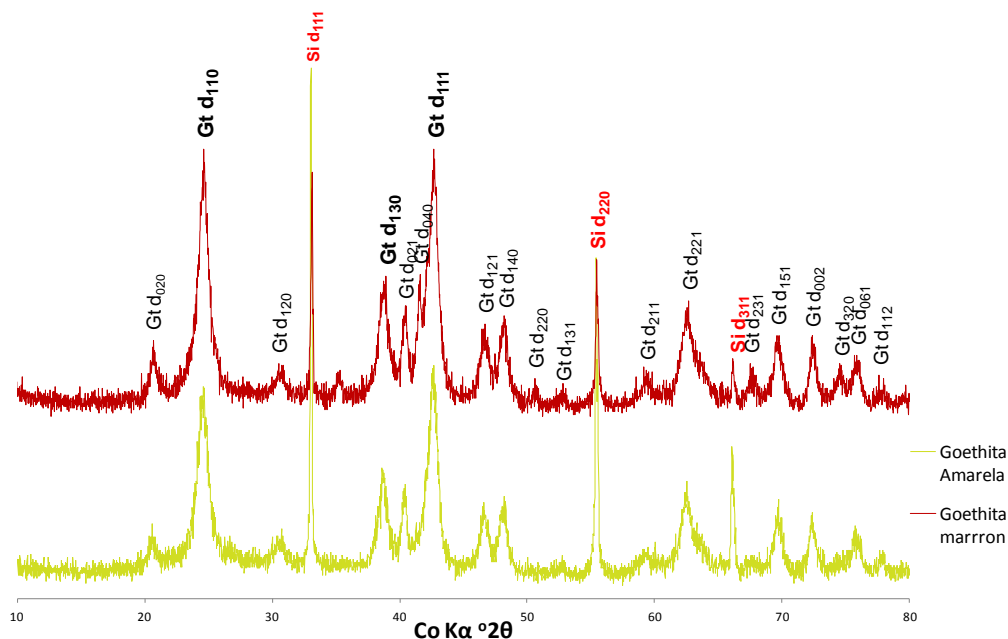


FIGURA 2. Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de Goethita amarela e Goethita marrrom. (JCPDS, 2003)

Seguindo as metodologias apresentadas na Tabela 1, obtiveram-se os seguintes resultados na caracterização da ARS.

TABELA 2. Resultados da análise da Água Residuária de Suinocultura..

Análises	Resultados
pH	7,96
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (uS.cm ⁻¹)	2434
ALCALINIDADE (mg.L ⁻¹)	1116
DQO (mg.L ⁻¹)	536
DBO _{5,20} (mg.L ⁻¹)	169
NTK (mg.L ⁻¹)	28,61
SÓLIDOS TOTAIS FIXOS (mg.L ⁻¹)	530
SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS (mg.L ⁻¹)	427
FÓSFORO SOLÚVEL (mg.L ⁻¹)	18,02

O pH manteve-se próximo dos encontrados na literatura. Para a ARS coletada neste estudo, obteve-se o pH de 7,96; enquanto Pereira (2005); Fernandes (2008) e Maggi (2011) obtiveram valores de 7,4; 6,7 e 7,7, respectivamente. Este pH está próprio para disposição tanto no solo, quanto em corpos hídricos.

O pH próximo a neutralidade é uma consequência do alto valor de alcalinidade encontrado, que atua como uma resistência à variação do pH.

A condutividade elétrica, mesmo com um valor abaixo do que foi encontrado na literatura, é classificada por Cordeiro (2001) como “água com salinidade muito alta”.

Segundo Cordeiro (2001) que define a qualidade da água para irrigação, águas com Condutividade elétrica acima de 2250 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ não podem ser usadas em condições normais, apenas em circunstâncias muito específicas, tais como em solos muito permeáveis e plantas altamente tolerantes aos sais.

Todas as amostras apresentaram valores de pH entre 6,3 à 6,9. Portanto, estavam na faixa de CTA da goethita.

Para constatar a variação na capacidade de adsorção de acordo com a variação na concentração do soluto, foi realizada a análise das isotermas de adsorção, no modelo da isoterma de Langmuir (Figura 3).

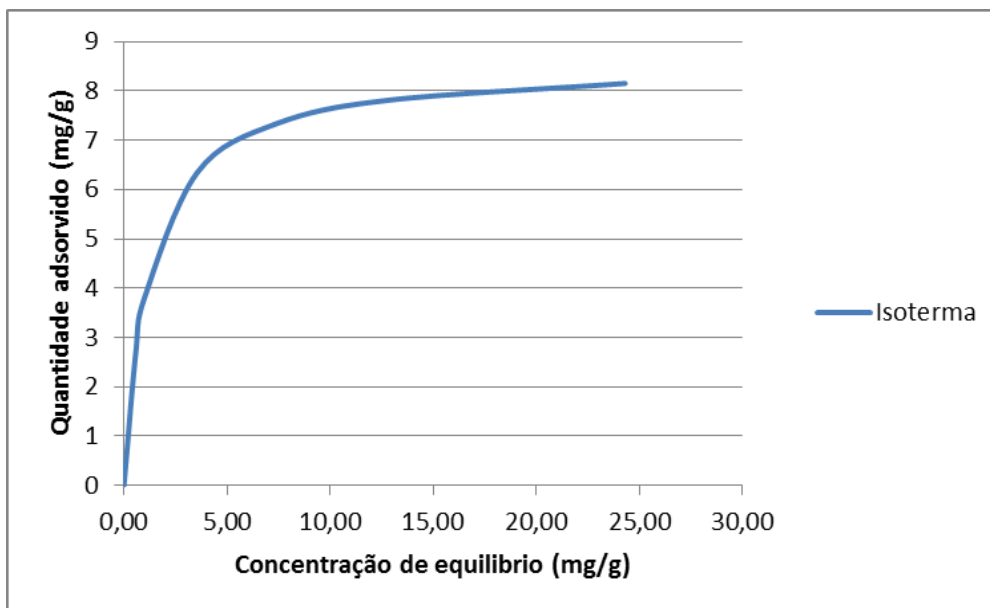


FIGURA 3. Ajuste a isoterma de Langmuir.

Deste modo, obteve-se o valor de CMAP igual a $8,57 \text{ mg.g}^{-1}$ de goethita, ou seja, não há adsorção de P pela goethita maior que este valor para as mesmas condições de pH, temperatura e tempo de contato entre a solução e o adsorvente.

A Tabela 3 mostra os resultados de adsorção de fosfato por goethitas proveniente de ARS.

TABELA 3. Resultados da adsorção de fosfato proveniente de ARS.

Massa goethita (g)	Sobrenadante (mg.g^{-1})	Adsorvido (mg.g^{-1})
0,08	1,39	0,86

Os resultados de adsorção de P foram cerca de 7% da CMAP. Um decréscimo na adsorção era esperado, por se tratar de ARS, que é um sistema multicomponente, podendo ter a interação de diversos fatores.

De acordo com Almeida (2003) esta baixa adsorção tem relação causal de dois fatores: competição aniônica e a presença de matéria orgânica.

Chitrakar (2006) analisou a preferência aniônica da goethita em uma solução contendo Cl^- , NO_3^- , CO_3^- , SO_4^- e HPO_4^- e constatou a sequência seletiva de adsorção, sendo que os carbonatos e sulfatos tem a preferência na adsorção em relação ao fosfatos.

Sabe-se que a ARS proveniente da suinocultura é uma mistura muito complexa, contendo grande quantidade de urina e fezes. Portanto, um dos fatores que pode ter comprometido a adsorção do P proveniente da ARS é a presença de íons carbonatos que competem igualmente com o P por sítios de ligações.

Outro fator que interfere na adsorção de P pela goethita é a presença de Matéria Orgânica (equivalente aos sólidos totais voláteis). Quando o teor de matéria orgânica é alto, esta exerce uma ação bloqueadora dos sítios de adsorção, dificultando o acesso do P (AFIF, BARRON & TORRENT, 1995).

Fontes, Camargo e Sposito (2001) evidenciaram em goethitas de solos brasileiros o bloqueio destes sítios de adsorção pelo recobrimento da superfície dos óxidos de ferro por moléculas de ácidos húmicos.

CONCLUSÕES

Concluiu-se que a goethita sintética tem grande potencial para adsorção de fosfato em solução, porém não em sistemas naturais, necessitando maiores estudos.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

AFIF, E.; BARRON, V.; TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by cerrado soils from Brazil. **Soil Science**, v. 159, n. 3, p. 207 1995.

ALMEIDA, C. O. R.; Do Brasil, basalto do extremo-sul. SEÇÃO II-QUÍMICA DO SOLO. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 6, p. 985-1002, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1193 p.

BIGHAM J. M.; FITZPATRICK R. W.; SCHULZE D. G. Iron oxides. In: DIXON J. B.; SCHULZE D. G. (Org.). **Soil mineralogy with environmental applications**. v. 7. Soil Science Society of America, Madison, p. 323–366, 2002.

CHITRAKAR, R., TEZUKA S.SONODA, A., SAKANE, K., OOI, K., HIROTSU, T. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 602-608, 2006.

CONAMA 430, Resolução (2011). Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 05/03/2014.

CORDEIRO, G. G. Qualidade de água para fins de irrigação (conceitos básicos e práticos). **Embrapa Semi-Árido. Documentos**, 2001.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA - CNPS, 1997.

FERNANDES, G. W. **Avaliação de processos para remoção química de fósforo de efluente de suinocultura**. 2008. Tese de Doutorado. dissertação de mestrado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, RS.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. de; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. **International Center for Diffraction Data**, 29-0713, 27-1402, 2003

MAGGI, C. F.; FREITAS, P. S. L. DE; SAMPAIO, S. C.; DIETER, J. Lixiviação de nutrientes em solo cultivado com aplicação de água residuária de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 2, p. 170-177, 2011.

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

MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. F.; COBRANETTO, A.; KIEHL, J. C. **Fertilidade do solo**. Piracicaba: NOBEL, 1987.

METCALF, L.; EDDY, H. P.; TCHOBANOGLOUS, G. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. McGraw-Hill, 1972.

MONTEIRO, L. S.; JUNIOR, J. M. C.. **Adsorção De Fósforo Em Nitossolo Vermelho Da Zona Da Mata Sul De Pernambuco**. 2007

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Journal**, v. 21, n. 2, p. 144-149, 1957.

PARANÁ. Instituto Ambiental do Paraná. Instrução Normativa 105.006. **Licenciamento ambiental de empreendimentos de suinocultura**. 2009

PEREIRA, E. R. **Qualidade da água residuária em sistemas de produção e de tratamento de efluentes de suínos e seu reuso no ambiente agrícola**. 2005. Tese de Doutorado. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

SCHWERTMANN, U; CORNELL, Rochelle M. **Iron oxides in the laboratory: Preparation and Characterization**. Wiley_VCH Verlag GmbH. D-69469, 2000

VILAR, C. C.; COSTA, A. C. S.; HOEPERS, A.; SOUZA JUNIOR, I. G. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 4, p. 1059-1068, 2010.