

REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE SUINÍCOLA: IMPLICAÇÕES DA NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO

LIDIMARA SUZIN^{1*}; AIRTON KUNZ²; MARCELO BORTOLI³; ANILDO CUNHA JR⁴; GIZELLE CRISTINA BEDENDO⁴

¹ Mestranda, PGEAGRI/CCET-UNIOESTE, (49) 8850-2552, lidimarasuzin@gmail.com;

² Pesquisador, Embrapa Suínos e Aves; Professor, PGEAGRI/CCET - UNIOESTE;

³ Professor UTFPR, campus Francisco Beltrão;

⁴ Analista A, Embrapa Suínos e Aves.

Apresentado no

XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015

13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro- SP, Brasil

RESUMO: A preocupação ambiental aliada ao possível esgotamento das fontes de fósforo, tornam a remoção deste nutriente uma atraente tecnologia a ser empregada como última etapa do tratamento de efluentes da suinocultura. A precipitação química com adição de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) destaca-se devido ao baixo custo, alta eficiência e rapidez do processo. Estudos comprovam que é possível gerar água de reúso de boa qualidade e material fertilizante valioso. Neste contexto, objetivou-se avaliar a remoção química de fósforo de efluente suinícola após remoção de nitrogênio via nitrificação/desnitrificação baseado no processo Ludzack-Ettinger Modificado, através do uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 10% (m.v⁻¹), como fonte de Ca para precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, em escala laboratorial. A mistura do efluente com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi realizada em teste de jarro sob agitação constante a 210 rpm, até atingir pH 9,0. Posteriormente, a amostra tratada foi transferida para cone imhoff graduado de 1 L e mantida em repouso durante 24 h. Realizaram-se análises de fósforo, cálcio, N-NH₃ e alcalinidade no efluente antes e após o tratamento químico. A média de eficiência do processo foi de 39%, variando de acordo com as concentrações de N-NH₃, alcalinidade e cálcio disponível para formar o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, fatores associados diretamente ao pré-tratamento para remoção de nitrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção de nutriente, precipitação química, cal hidratada

SWINE WASTEWATER PHOSPHORUS REMOVAL: INFLUENCE AFTER NITRIFICATION/DENITRIFICATION ON THE PROCESS

ABSTRACT: The environmental concern associated to the depletion of phosphorus sources, make the removal of this nutrient an attractive technology to be applied as post treatment for swine wastewater. Phosphorus chemical precipitation using calcium hydroxide is an interesting alternative due to the low cost, efficiency and velocity of the process. Recent studies has shown that this technology is able to generate good quality water for reuse purpose and a valuable fertilizer material. In this context, this study aimed evaluate the

chemical removal of phosphorus from swine wastewater after nitrification/denitrification based in Modified Ludzack-Ettinger process, through the use of hydrated lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) as a source of Ca for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitation, in laboratory scale. The mixture of effluent with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was performed in a Jar-Test under constant agitation at 210 rpm until pH 9.0. Thereafter, the treated sample was transferred to a 1 L graduated Imhoff cone and reserved for 24 h. Phosphorus, calcium, $\text{NH}_3\text{-N}$ and alkalinity analyzes were performed in the effluent before and after chemical treatment. The average process efficiency was 39%, depending on $\text{NH}_3\text{-N}$, alkalinity and calcium availability

KEYWORDS: Nutrient removal, chemical precipitation, hydrated lime

INTRODUÇÃO

O fósforo, embora seja um dos nutrientes mais importantes para os seres vivos, estando presente em componentes estruturais das células (SCHMIDELL *et al.*, 2007), quando não for eliminado dos efluentes advindos da suinocultura pode desencadear, em conjunto com o nitrogênio, a eutrofização no corpo receptor (NUNES, 2001).

Dessa forma, o grande desafio resulta em utilizar corretamente os dejetos e buscar tecnologias de tratamento com capacidade de remover elevadas cargas de fósforo, a fim de evitar possíveis contaminações no ambiente e cumprir com a legislação vigente (Resolução N° 430/2011). Além disso, estudos apontam para um esgotamento das fontes deste nutriente, sendo necessário a busca por novas estratégias para sua recuperação e reutilização (KARUNANITHI *et al.*, 2015).

Os processos para sua remoção podem ser baseados em três tipos: físicos, biológicos ou químicos (CLARK; STEPHENSON; PEARCE, 1997). O tratamento químico utilizando a cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) vem ganhando bastante espaço, visto que é um produto de custo relativamente baixo se comparado com outros reagentes (como o alumínio e o ferro, por exemplo), podendo este remover, em condições de uso otimizadas, uma quantidade superior a 95% de fósforo total (P_{tot}) e solúvel (P_{sol}) do efluente (FERNANDES, 2008), resultando em um produto que poderá ser utilizado como fertilizante posteriormente (SZÖGI; VANOTTI; HUNT, 2015), ser processado para produzir um concentrado de fósforo, ou ser utilizado como fonte de nutriente na alimentação animal, uma vez que não apresenta riscos microbiológicos e químicos (STEINMETZ *et al.*, 2013).

Além disso, há a geração de um efluente final com baixa concentração de nutrientes, carbono e patógenos. Assim, pode-se pensar na utilização das águas residuais do tratamento de dejetos da suinocultura como uma alternativa de sustentabilidade ambiental, uma vez que podem ser usadas na agricultura ou, em especial, na limpeza de instalações. O ganho ambiental com a economia de água de boa qualidade para este fim e a redução de pressão que ocorre sobre os recursos hídricos são indiscutíveis (BORTOLI, 2010; FERNANDES, 2008; VIANCELLI *et al.*, 2015).

Quando o hidróxido de cálcio é adicionado ao efluente, o hidróxido reage com o bicarbonato existente para formar carbonato, com o amônio (NH_4^+) para formar amônia (NH_3), e com fosfato para formar compostos insolúveis (equação 1) e provocar a elevação do pH (GONG; ZHAO, 2014).



Desta forma, quanto maior for a concentração de alcalinidade e NH_4^+ no efluente é de se esperar que haja um consumo maior de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a neutralização do HCO_3^- e formação de CaCO_3 insolúvel, bem como neutralização dos íons hidroxila e formação de NH_3 . A presença de NH_3 faz o pH do efluente baixar, diminuindo a eficiência do processo de remoção do fósforo (SZÖGI; VANOTTI; HUNT, 2006). Portanto, é de extrema importância que o processo de remoção de nitrogênio que antecede o tratamento químico de remoção de fósforo seja o mais eficiente possível.

Diante da contextualização supracitada, se faz necessários estudos mais aprofundados acerca da precipitação química de fósforo. Sendo assim, objetivou-se avaliar a remoção química de fósforo de efluente suínico após remoção de nitrogênio via nitrificação/desnitrificação baseado no processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE), através do uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 10% (m.v⁻¹), como fonte de cálcio para precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, em escala laboratorial.

MATERIAL E MÉTODOS

Efluente Utilizado

As coletas do efluente utilizado para precipitação química do fósforo foram realizadas na saída de um reator de remoção de nitrogênio via nitrificação/desnitrificação baseado no processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE).

A primeira coleta foi realizada quando o reator não estava operando adequadamente, resultando em efluente contendo altas concentrações de N- NH_3 (321,41 mg.L⁻¹) e alcalinidade (2601,40 mg.L⁻¹ CaCO_3). Após a otimização do processo, quando realizada a segunda coleta, o efluente apresentou menores concentrações de N- NH_3 (7,69 mg.L⁻¹) e alcalinidade (892,40 mg.L⁻¹ CaCO_3).

Objetivando padronizar o efluente, quanto à concentração inicial de fósforo, em cada precipitação houve a correção de P- PO_4^{3-} à aproximadamente 100 mg.L⁻¹, através do uso de KH_2PO_4 .

Aparato Experimental

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Experimentação de Análises Ambientais (LEAA), da Embrapa de Suínos e Aves, localizado no município de Concórdia, Santa Catarina. Estes foram conduzidos usando 1 L de águas residuais (com três repetições), através de adição de suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 10% (m.v⁻¹). Foram divididos em dois testes:

- Teste 1: utilizou-se efluente com altas concentrações de N- NH_3 (321,41 mg.L⁻¹) e alcalinidade (2601,40 mg.L⁻¹ CaCO_3);
- Teste 2: utilizou-se efluente com baixas concentrações de N- NH_3 (7,69 mg.L⁻¹) e alcalinidade (892,40 mg.L⁻¹ CaCO_3).

A mistura do efluente com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi realizada em teste de jarro, utilizando-se um agitador mecânico da Marca Millan, sob agitação constante a 210 rpm, até atingir pH 9,0. Segundo estudo realizado por Fernandes (2008), o pH ideal para se trabalhar com remoção química de fósforo utilizando cal hidratada é 9,0, pois além de ter boa eficiência do processo,

trabalhando neste pH pode-se dispensar a utilização de ácidos para neutralização do efluente tratado, o que resulta na redução no custo do tratamento.

Posteriormente, a amostra tratada foi transferida para cone imhoff graduado de 1 L e mantida em repouso durante 24 h, para separação das fases líquida e sólida.

Foram realizadas análises de fósforo, cálcio, N-NH₃ e alcalinidade tanto no efluente inicial como no efluente após o tratamento químico de remoção de fósforo (24 h), seguindo metodologia estabelecida em APHA, 2012.

Determinações Analíticas

A análise de fósforo solúvel das amostras antes e após o tratamento para remoção química de fósforo foi realizada pelo método colorimétrico, utilizando-se espectrofotômetro UVVis Cary50. O cálcio total foi quantificado por absorção atômica, utilizando-se espectrômetro VarianSpectr AA 220. A concentração de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) foi feita pelo método potenciométrico, realizada com o auxílio de um pHmetro de bancada HI 113, equipado de eletrodo de íon seletivo da marca Thermo, e agitador magnético HANNA modelo 190M. Para determinação de alcalinidade, o método utilizado foi o titulométrico, realizada com o auxílio de uma bureta digital Titrette (Classe A) Brand e agitador magnético HANNA modelo 190M. Os valores de pHs foram acompanhados por leituras em medidor portátil de pH (HI 8424, HANNA), previamente calibrado com padrões adequados. Todas as análises foram realizadas segundo procedimentos descritos em APHA, 2012.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as concentrações de N-NH₃ e alcalinidade do efluente inicial, bem como a média após o tratamento químico de remoção de P. Como pode ser observado, a concentração de N-NH₃ muda com a adição de Ca(OH)₂, pois o pKa é 9,25. O mesmo não acontece com a alcalinidade, pois o pKa é 10,25.

TABELA 1. Concentração de N-NH₃ e alcalinidade no efluente inicial e após o tratamento químico de remoção de P.

Teste	N-NH ₃ entrada <i>mg.L⁻¹</i>	N-NH ₃ saída <i>mg.L⁻¹</i>	Alcalinidade entrada <i>mg.L⁻¹ CaCO₃</i>	Alcalinidade saída <i>mg.L⁻¹ CaCO₃</i>
1	321,41	240,77 ± 11,12	2601,4	2635,40 ± 29,44
2	7,69	4,07 ± 0,06	892,4	915,97 ± 4,75

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o volume de solução de Ca(OH)₂ gasto para elevar o pH do efluente a 9,0 no Teste 1 foi 2,0 vezes maior do que o volume consumido no Teste 2. Isto pode ser explicado devido a altas concentrações de N-NH₃ e alcalinidade presentes no efluente, pois quanto maiores estas concentrações é de se esperar que haja um consumo maior de Ca(OH)₂ para a neutralização do HCO₃⁻ e formação de CaCO₃ insolúvel, bem como neutralizar os íons hidroxila. Consequentemente, a razão molar Ca/P no Teste 1 foi 2,9 vezes superior ao Teste 2.

Estequiometricamente, a razão molar Ca/P é 1,94. Considerando que a cal hidratada tem 92% de pureza, esta razão molar passa a ser 2,09. O Teste 1 apresentou uma razão molar muito ruim, já o Teste 2 obteve uma razão molar muito satisfatória.

TABELA 2. Volume de Ca(OH)_2 gasto para elevar o pH do efluente a 9,0, bem como a razão molar Ca/P.

Teste	Ca(OH)_2 gasto (mL.L^{-1})	Ca/P
1	$7,3 \pm 0,8$	$6,58 \pm 0,40$
2	$3,6 \pm 0,1$	$2,24 \pm 0,06$

A eficiência de remoção de P nos dois testes foi muito parecida, sendo de $36 \pm 2\%$ no Teste 1 e $39 \pm 2\%$ no Teste 2. Embora a eficiência de remoção de P obtida no Teste 2 foi aparentemente baixa, o que pode ter sido ocasionada pela limitação do íon cálcio presente no efluente inicial, o menor consumo de Ca(OH)_2 e razão satisfatória de Ca/P implica em uma redução nos custos de processo, bem como na geração de um material fertilizante de boa qualidade.

CONCLUSÕES

A eficiência de remoção de fósforo de águas residuárias da suinocultura depende diretamente da eficiência do processo de remoção de nitrogênio. Quanto maior a concentração de N-NH_3 e alcalinidade no efluente a ser tratado quimicamente com Ca(OH)_2 , maior será o consumo deste reagente e, conseqüentemente, maior será a razão molar Ca/P, resultando em um lodo de má qualidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

APHA, AWWA & WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19 ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

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

CLARK, T.; STEPHENSON, T.; PEARCE, P. A.; **Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter**. *Wat. Res.* 31 (10) (1997) p. 2557-2563.

CONAMA (Brasil). Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera

a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em 15 mai. 2015.

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

GONG, Y.; ZHAO. D.; 3.11 – Physical–Chemical Processes for Phosphorus Removal and Recovery. **Earth Systems and Environmental Sciences**. 196-222 (2014).

KARUNANITHI, R., SZÖGI, A. A., BOLAN, N., NAIDU, R., LOGANATHAN, P., HUNT, P. G., VANOTTI, M. B., SAINT, C. P., OK, Y. S., KRISHNAMOORTHY, S., 2015. Phosphorus recovery and reuse from waste streams. **Adv. Agron.** 131

NUNES, J. A.; **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. 3ª edição revista e ampliada – Aracaju: Gráfica e Editora Triunfo Ltda, 2001. p. 183.

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

STEINMETZ, R. L. R.; TAVERNARI, F. de C.; MELLO, P. de A.; DRESSLER, V. L.; KUNZ, A. **Prospecção de contaminantes inorgânicos em fosfatos recuperados de dejetos de suínos**. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 3., 2013, São Pedro, SP. Anais... São Pedro, SP: SBERA, 2013.

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

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

VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; FONGARO, G.; KICH, J. D.; BARARDI, C. R. M.; SUZIN, L. **Pathogen inactivation by hydrated lime addition in swine wastewater for reuse purposes**. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 4., 2015, Rio de Janeiro, RJ. Anais... Rio de Janeiro, RJ: SBERA, 2015.