

AVALIAÇÃO DO CALCÁRIO CALCÍTICO PARA A PRECIPITAÇÃO DE FÓSFORO EM ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA

Gabriel Wottrich Dobrachinski¹, Éverton Rocha da Silva², Airton Kunz³ e Fabiane Goldschmidt Antes⁴

¹Graduando em Engenharia Química pela Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUI), Campus IJUÍ, Estagiário da Embrapa Suínos e Aves, Bolsista CNPQ/PIBIC, gabrielwtttd@gmail.com

²Doutorando em Engenharia e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, eng.amb.rocha@gmail.com

³Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves ⁴Analista Embrapa Suínos e Aves

Palavras-chave: Fósforo, Recuperação, efluente, fertilizante

INTRODUÇÃO

A garantia da disponibilidade de fertilizantes para a agricultura é um tópico sério a ser discutido, visto que as consequências da falta deles é a queda da produtividade, o que faz com que seja necessário importar alimentos, e consequente aumento no preço dos alimentos nos mercados. Dos três elementos considerados essenciais para o desenvolvimento das plantas, Fósforo (P), Nitrogênio (N) e Potássio (K), o P tem atraído muita atenção nos últimos anos, visto que ele possui reservas limitadas, que durariam mais 80 anos (1) e somente 5 países são responsáveis por 67% da sua produção mundial. Dentre os países com reservas de P tem-se a Rússia, crucial fornecedor de fertilizantes para o Brasil (cerca de 23%) e maior exportador mundial de N, P e K (2), apontando assim a vulnerabilidade do recurso quanto a fatores socioeconômicos.

Devido aos problemas supracitados, surgem interesses em estratégias para recuperação de P de efluentes industriais e agropecuários. Um processo que vem sendo utilizado é a recuperação de P baseado na precipitação na forma de fosfato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, o qual é produzido por meio da elevação do pH do efluente a 9,0 com suspensão de cal hidratada a 10% (m/v), como usado no Sistema de Tratamento de Efluentes da Suinocultura - SISTRATES[®] (3). Entretanto o calcário calcítico (CaCO_3), usado como fonte de nutrientes na ração animal, também possui cálcio, elemento usado na precipitação, e Mg. O uso deste reagente como fonte de cálcio na precipitação química pode ser interessante, abrindo a possibilidade de se avaliar o uso do P recuperado como suplemento na alimentação animal. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a precipitação química de P com CaCO_3 e hidróxido de sódio para ajuste de pH.

MATERIAL E MÉTODOS

O efluente utilizado foi coletado no SISTRATES[®], localizado na granja de suínos São Roque (Grupo Master Agroindustrial), em Videira/SC, Brasil. Utilizou-se o efluente do sistema biológico de remoção de nitrogênio amoniacal (Módulo N)(3). Os experimentos no laboratório foram feitos utilizando equipamento jar test (FC6S Flocculation tester, Velp Scientifica, Itália) usando 1 L de efluente e agitação de 120 rpm. Suspensão de cal hidratada 10% (m/v) foi adicionada até pH 9,0, totalizando 3,5 mL. Para os testes com CaCO_3 foi adicionado 0,1160 g, quantidade calculada a partir da estequiometria da reação entre Ca^{2+} e PO_4^{3-} e levando-se em conta a concentração de Ca naturalmente presente no efluente. Esta quantidade de CaCO_3 não foi suficiente para elevar o pH da solução até 9, assim foi adicionado 0,7 ml de NaOH 4 mol L^{-1} . Os parâmetros avaliados foram tempo de reação até atingir o pH final, concentração de P no lodo e no sobrenadante após a reação de precipitação e volume do lodo formado. O volume de lodo foi quantificado em cone de Imhoff após 1 hora de sedimentação. O sobrenadante foi coletado para análise por cromatografia de íons (determinação de P-PO_4^{3-} , equipamento Dionex 1500 ICS 1500) e por espectrofotometria após digestão ácida da amostra para a determinação de P total. O tempo de reação até a estabilização do pH em 9,0 foi determinado adicionando-se a solução inicial e medindo-se o pH em intervalos regulares de tempo até o pH se estabilizar ou se passarem 80 minutos da adição, sob agitação constante durante todo o teste. Para as medidas de pH utilizou-se um medidor portátil (Hanna Instruments HI 991003). O lodo obtido foi filtrado em um papel-filtro (previamente seco a 105 °C e pesado), e secado em estufa a 105 °C por 1 hora, transferido para dessecador para arrefecimento e posterior pesagem até a massa se manter constante, como descrito em *Standardt Methods For Determination of Water and Wastewater* (4).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao se adicionar a solução de cal foi possível perceber um aumento no pH instantaneamente (Figura 1), seguido de uma subida por mais algum tempo, representado em vermelho na Figura 1. O CaCO_3 apresentou uma elevação mais lenta de pH, representado em azul na Figura 1. Isto em um sistema real para remoção de P acarretaria uma unidade reacional maior pelo aumento do tempo de retenção hidráulica para a reação acontecer completamente. Além disso, neste caso ainda é necessária a adição de NaOH para elevar o pH até 9 e com isso garantir a remoção satisfatória de P do efluente.

Na Figura 2 pode-se comparar a eficiência na remoção do P entre os métodos de precipitação de P com cal hidratada e com CaCO_3 . Pode-se observar uma maior eficiência de remoção de P total e de P-PO_4^{3-} com a suspensão de cal hidratada. Os valores de P-PO_4^{3-} variaram de 19,73 mg/L no efluente bruto para 0,21 mg L^{-1} e 2,28 mg L^{-1} nos sobrenadantes na suspensão de cal e no CaCO_3 , respectivamente. O P total apresentava

um valor inicial de 36,21 mg/L no efluente bruto, e a concentração final foi de 6,05 mg L⁻¹ após reação com CaCO₃ e 2,88 mg L⁻¹ após reação com cal hidratada. O volume de lodo formado pela reação com o CaCO₃ foi de 64 mL, enquanto com a suspensão de cal hidratada foi produzido um volume de 52 mL. A massa do lodo seco (para 1 litro de reação) foi de 0,476 g para o CaCO₃ e de 0,563 g com a cal hidratada com a concentração de P total sendo maior no lodo produzido pela precipitação com o CaCO₃ (61,43 g kg⁻¹) do que pela suspensão de cal (46,05 g kg⁻¹).

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a remoção de P do efluente foi satisfatória em ambos os casos, sendo de 83% e 92% de remoção com CaCO₃ e CaOH, respectivamente (Figura 2). Entretanto o tempo de reação com o uso de CaCO₃ é maior devido ao tempo necessário para a solubilização e reação, o faz necessário um tempo de retenção hidráulica maior no reator para que o efluente atinja o pH para a precipitação do P-PO₄³⁻. Por outro lado, a concentração de P no lodo obtido com CaCO₃ foi maior, o que é vantajoso. Assim, ambos os reagentes permitem a remoção e recuperação de P na forma de Ca₃(PO₄)₂, sendo necessária uma avaliação econômica e de aspectos operacionais para decidir qual reagente é mais viável para o uso no módulo P do SISTRATES®.

REFERÊNCIAS

1. Rhodes CJ, Peak phosphorus - peak food? The need to close the phosphorus cycle. *Sci Prog* 96: 109–152 (2013). <https://doi-org.ez115.periodicos.capes.gov.br/10.3184/003685013x13677472447741>.
2. BBC NEWS BRASIL. Guerra na Ucrânia: por que o Brasil depende tanto dos fertilizantes da Rússia? BBC, 3 mar. 2022.
3. Daniela Cândido, Alice Chiapetti Bolsan, Camila Ester Hollas, Bruno Venturin, Deisi Cristina Tápparo, Gabriela Bonassa, Fabiane Goldschmidt Antes, Ricardo Luís Radis Steinmetz, Marcelo Bortoli, Airton Kunz, Integration of swine manure anaerobic digestion and digestate nutrients removal/recovery under a circular economy concept, *Journal of Environmental Management*, Volume 301, 2022, 113825, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113825>.
4. LIPPS, Willian C. et al (ed.). Standard Methods: for the examination of water and wastewater. 24. ed. S.L: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Association, 2022.

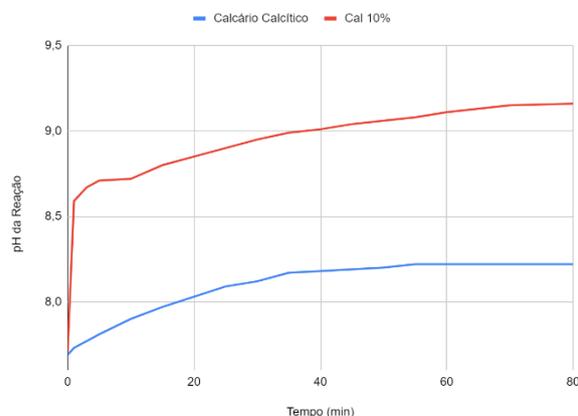


Figura 1. Comparação da elevação do pH durante a reação de precipitação de P com CaCO₃ e suspensão de cal hidratada.

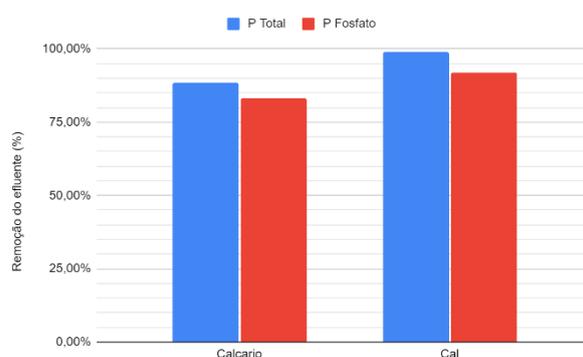


Figura 2. Comparação entre a remoção de P-PO₄³⁻ e P total na reação de precipitação com CaCO₃ e com suspensão de cal hidratada.