

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

MARCELLA GARCIA BALDIN

**ADSORÇÃO DE FOSFATO PROVENIENTE DE ÁGUA RESIDUARIA DE
SUINOCULTURA POR GOETHITA SINTÉTICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2014

MARCELLA GARCIA BALDIN

**ADSORÇÃO DE FOSFATO PROVENIENTE DE ÁGUA RESIDUARIA DE
SUINOCULTURA POR GOETHITA SINTÉTICA**

Projeto de pesquisa apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Hidemassa Anami

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Edilaine Regina Pereira.

LONDRINA

2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

ADSORÇÃO DE FOSFATO PROVENIENTE DE ÁGUA RESIDUARIA DE
SUINOCULTURA POR GOETHITA SINTÉTICA

por

MARCELLA GARCIA BALDIN

Monografia apresentada no dia 11 de agosto de 2014 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Tatiane Cristina Dal Bosco
(UTFPR)

Prof. Msc. Bruno de Oliveira Freitas
(UTFPR)

Profa. Dra. Marcelo Hidemassa Anami
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Joseane Debora Peruço Theodoro
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora, pela vida, benção, proteção e por me propiciar todos os agradecimentos a seguir.

Aos meus pais, Valdenir e Maria, pelo amor incondicional, por sempre colocarem os estudos em primeiro lugar, independente das dificuldades que surgiam, por serem meus alicerces nos momentos mais difíceis e por nunca medirem esforços para me ajudar. Vocês são meus grandes exemplos.

Às minhas muitas e amadas irmãs Ligia, por todo seu carinho e responsabilidade de irmã mais velha; Camila, por ser meu exemplo de dedicação e inteligência. As caçulas Ayla, Alana e Alice, que eu consiga ser um exemplo de irmã para vocês, assim como a Ligia e a Camila são para mim. Sou grata também à toda minha família pelo apoio, em especial aos meus avós Idalina, Arlindo, Maria, Juan, tia Marcia e à minha madrasta Cláudia. Que mesmo com a distancia sempre me deram todo o suporte.

Aos meus grandes amigos Adriano Scalco, Bruna Raña, Rafaela Squizzato, Carolyne Bueno, Gabriela Silva, Lilita Puzzi, Jessica Lara, Monielen Betio, Mariane Liborio, Gláucia Porto e Jaqueline Botelho pelas parcerias em trabalhos, festas e palavras de conforto nos momentos certos; pela parceria incondicional em aventuras Larissa Melo; pela melhor companheira de laboratório Ana Paulo Cosso. Amigos esses que só fui conhecer na universidade e entraram na minha vida para ficar.

Às minhas “hermanas” Marcela Soriani e Francine Andrade, irmãs de alma, por todo o companheirismo, conselhos e às mais diversas emoções vividas juntas. Enfim, obrigada a todos por estarem ao meu lado em todos os momentos felizes e angustiosos.

Agradeço aos pesquisadores e professores da banca pela disponibilidade e atenção dada ao longo do desenvolvimento, não só desta pesquisa, mas também da minha formação profissional.

Agradeço também à Prof.^a Dr.^a Edilaine Regina Pereira pela coorientação, enriquecimento desta pesquisa e pela amizade.

Destaco também minha gratidão e admiração ao meu orientador Dr. Marcelo Hidemassa Anami. Obrigada pela dedicação em minha orientação, por toda colaboração em meu crescimento pessoal e profissional e a ele dedico a epígrafe deste trabalho, uma frase de um livro que ele me presenteou e mudou minha forma de ver o mundo.

EPÍGRAFE

“Sempre que eu me relacionar com alguém, que eu me considere a criatura mais ínfima de todas e que encare o outro como supremo do fundo do meu coração!”

(Dalai Lama)

RESUMO

BALDIN, M. G. **ADSORÇÃO DE FOSFATO PROVENIENTE DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA POR GOETHITA SINTÉTICA**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Curso Superior de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Londrina, 2014.

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de demonstrar a quantidade de fosfato provenientes das águas residuárias de suinocultura (ARS) adsorvido pelos óxidos de ferro sintéticos, partindo da hipótese que essas ARS são utilizadas como fertilizantes agrícolas. Essas águas possuem grandes concentrações de nutrientes que, quando aplicado em excesso, são carregados para os corpos hídricos, gerando diversos impactos. Um desses impactos é a eutrofização de ambientes aquáticos, onde há o crescimento excessivo de algas devido ao excesso de nutrientes como nitrogênio e fósforo. Nesse estudo, foram utilizadas goethitas sintéticas para avaliar a remoção de fósforo solúvel das ARS. A goethita é um tipo de óxido de ferro e devido ao seu alto ponto de carga zero (PCZ) possui capacidade de troca de ânions (CTA), como o fosfato proveniente das ARS. Assim, primeiramente, modelou-se um sistema simples para prever o comportamento do fósforo com a goethita sintética e, posteriormente, a interação entre a goethita e a ARS. Na primeira análise, os valores de adsorção obtidos foram de até 5,17 mg de P por grama de goethita. Já na segunda análise os valores de adsorção demonstraram-se bem abaixo do que na primeira, sendo cerca de 10% da capacidade máxima de adsorção de fosforo (CMAP), que é $8,57 \text{ mg.g}^{-1}$. A referida CMAP foi estimada pelo modelo de Langmuir. Com isso, constatou-se que a hipótese de conseguir a extração de fósforo de ambientes contaminados através de adsorção por goethitas foi parcialmente comprovada, uma vez que somente no experimento com fósforo em sistema simples verificou-se a ocorrência de adsorção em níveis elevados.

Palavras-chave: Suinocultura. Fertilizantes agrícolas. Eutrofização. Óxidos de ferro. Capacidade de troca de ânions.

ABSTRACT

BALDIN, M. G. **PHOSPHATE ADSORPTION ARISING FROM SWINE WASTEWATER BY SYNTHETIC GOETHITE**. 2014. Course Conclusion work (Bachelor of Environmental Engineering). - Environmental Engineering Graduation, Federal Technological University of Parana (UTFPR). Londrina, 2013

The present work was developed in order to demonstrate the amount of phosphate from swine wastewater (ARS) adsorbed by synthetic iron oxides, based on the thesis that these ARS are used as agricultural fertilizer. These wastewaters have large concentrations of nutrients which, when applied in excess, are carried to water bodies, and it generates many impacts. One of those impacts is eutrophication of aquatic environments, where there is excessive growth of algae due to excess nutrients such as nitrogen and phosphorus. In this study, synthetic goethites were used to evaluate the removal of soluble phosphorus from ARS. The goethite is a type of iron oxide and due to its high point of zero charge (PZC) have anion exchange capacity (CTA), as the phosphate from the ARS. Therefore, first, modeled is a simple system to predict the behavior of match with synthetic goethite and Later the interaction between the goethite and the ARS. In the first analysis, the values of adsorption were obtained up to 5.17 mg P per gram of goethite. In the second analysis adsorption values were demonstrated well below the first one, being about 10% of the maximum adsorption capacity of phosphorus (CMAP) is 8.57 mg g⁻¹. That CMAP was estimated by the Langmuir model. Thus, it was verified that the hypothesis achieve phosphorus extraction of contaminated environments by adsorption goethites was partially confirmed, once only in the experiment with phosphorus simple system it was found to occurrence of adsorption at high levels.

Keywords: Swine Breeding. Agricultural fertilizers. Eutrophication. Iron oxides. Anion exchange capacity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Ranking e variação do 1º trimestre de 2013 e 2014 do abate de suínos - Unidades da Federação.	15
Figura 2: Ciclo do Fósforo.	22
Figura 3: Evolução do consumo de Fosforo no Brasil	23
Figura 4: Coloração dos óxidos de ferro	25
Figura 5: Variação da carga em função do pH das goethitas.	26
Figura 6: Goethita.	27
Figura 7: Solo Latossolo amarelo.	28
Figura 8: Fluxograma das etapas do trabalho	31
Figura 9: Síntese da goethita	33
Figura 10: Suínos da granja onde foram coletadas a ARS. a) Duas matrizes de reposição. b) Um reprodutor. c) Leitões para terminação.	34
Figura 11: Disposição das baias no local da coleta da ARS.	35
Figura 12: Local de coleta da ARS.	36
Figura 13: Espectrofotômetro DR 5000 utilizado na determinação de P.	38
Figura 14: Soluções para obtenção da curva de Fosforo.	39
Figura 15: Goethitas sintetizadas. a) goethita amarela. b) goethita marrom.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de suínos abatidos.....	16
Tabela 2: Consumo de água para as diferentes categorias de suínos.....	18
Tabela 3: Características físico-químicas dos dejetos (mg.L^{-1}) produzidos em uma unidade de crescimento e terminação manejada em fossa de retenção.....	18
Tabela 4: Níveis aceitáveis para lançamento de efluente suinícola em curso d'água no Paraná.....	19
Tabela 5: Classe de trofia em relação a concentração de P.	23
Tabela 6: Caracterização da ARS	43
Tabela 7: Composição da ARS encontrada na literatura.	44
Tabela 8: Adsorção de P pela goethita	47
Tabela 9: Distribuição do coeficiente (mg.L^{-1}) de valores de ânions em goethitas.....	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
3.1 SUINOCULTURA	14
3.1.1 Potencial Poluidor	17
3.1.2 Micronutrientes	20
3.2 FÓSFORO	21
3.3 ÓXIDOS DE FERRO	24
3.3.1 Goethita.....	26
3.3.2 Adsorção de fosfato	29
3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.2 SÍNTESE DE GOETHITA.....	32
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA GOETHITA	34
4.4 COLETA DO EFLUENTE DA ARS.....	34
4.5 CARACTERIZAÇÃO da ars.	36
4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE P COM A GOETHITA SINTÉTICA.....	37
4.5.1 Isoterma de Langmuir.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1 SÍNTESE DA GOETHITA.....	41
5.1.1 Caracterização Da Goethita Sintética Por Meio De Difractometria De Raios-X.....	41
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARS	42
5.3 ADSORÇÃO DE P NA GOETHITA	45
5.4 ADSORÇÃO DE P PROVENIENTE DA ARS.....	47
6 CONCLUSÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
REFERÊNCIAS.....	50

1 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).

Estes lançamentos em corpos hídricos, sem tratamento adequado, são ilegais segundo a resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pois geram desequilíbrios ecológicos decorrentes do seu alto potencial poluidor.

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 do CONAMA das condições e diretrizes para lançamento ou disposição de ARS no solo.

A partir da problemática do que fazer com a grande quantidade de ARS gerado, surgiu a demanda de estudos voltados ao reaproveitamento da ARS e, atualmente, vem ganhando importância com a redução de disponibilidade de recursos hídricos de boa qualidade. Uma alternativa encontrada foi o uso dessa ARS na agricultura, o que permite o aproveitamento potencial da água e dos nutrientes para o crescimento das plantas.

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.

Contudo, visando a uma maior produtividade agrícola aliada à grande geração de ARS, muitos produtores acabam dispondo uma quantidade de ARS no solo maior do que o mesmo pode assimilar. Em virtude do excesso de alguns componentes presentes

na ARS, esse procedimento pode gerar a contaminação dos lençóis freáticos e corpos hídricos superficiais por meio da percolação e lixiviação, o que estimula a eutrofização desses corpos hídricos e compromete a vida aquática.

No Estado do Paraná, o reaproveitamento de ARS é de grande importância. Isto, porque, neste Estado, a classe predominante de solo é a dos Latossolos, sendo conhecidos como a classe que agrupa os solos mais intemperizados, uma vez que apresentam perfis profundos, homogêneos e com baixa diversidade de minerais. Um elemento que se apresenta em abundância nesses solos é o óxido de ferro, que possui uma alta capacidade de adsorver ânions presentes no solo.

Solos em avançado estado de intemperismo apresentam intensa perda de sílica, resultando no acúmulo de óxidos de ferro e alumínio. Estes óxidos exercem grandes influência nos atributos eletroquímicos do solo, reagindo com os poluentes químicos que entram em contato com o solo, alterando a capacidade do solo de adsorver os elementos (ALLEONI; CAMARGO, 1995).

A ARS contém colóides orgânicos, que geram cargas e estas interagem com as cargas presentes no solo. Com isso, alguns elementos ficam totalmente adsorvidos nos solos, enquanto outros não.

Portanto, o emprego da ARS proporciona grandes benefícios para o solo, que reflete diretamente no aumento da produção agrícola. Dessa forma, constata-se que é possível evitar danos ao meio ambiente decorrentes do descarte indevido da ARS, reutilizando-a de forma sustentável e viavelmente econômica.

Neste sentido, verifica-se a importância de se estudar a aplicação de ARS em solos para avaliar a adsorção de multicomponentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a quantidade de fosfato proveniente de água residuária de suinocultura adsorvido pelos óxidos de ferro sintéticos (goethita).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o óxido de ferro goethita (α -FeO.OH).
- Realizar ensaios de adsorção do fosfato e goethita sintética.
- Definir a Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo (CMAP).
- Realizar ensaios de adsorção com fosfato das ARS e a goethita sintética.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SUINOCULTURA

De acordo com *United States Department of Agriculture (USDA)* (2014), os dez maiores produtores de carne suína são: China, Estados Unidos, Alemanha, Espanha, Brasil, França, Canadá, Rússia, Holanda e Polônia. Nota-se pelo Gráfico 1, que o Brasil é o quarto maior produtor desta carne, sendo o único país da América Latina na lista.

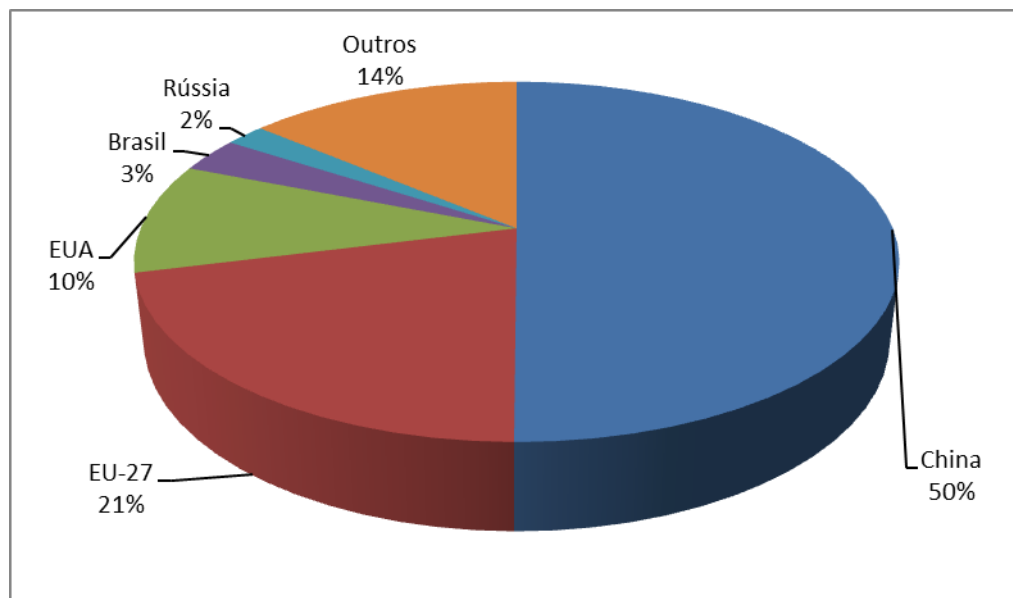


Gráfico 1: Produção Mundial de Carne Suína em 2014
Fonte: Adaptado de USDA (2014)

No Brasil, a região sul domina a produção de carne, cerca de 60% do total no ano de 2012, conforme a Figura 1. Segundo a EMBRAPA (2013) isso se dá pela grande quantidade de imigrantes europeus, principalmente da Alemanha e Itália, que trouxeram

para o Brasil seus hábitos alimentares de produzir e consumir suínos, bem como um modelo característico de industrialização.

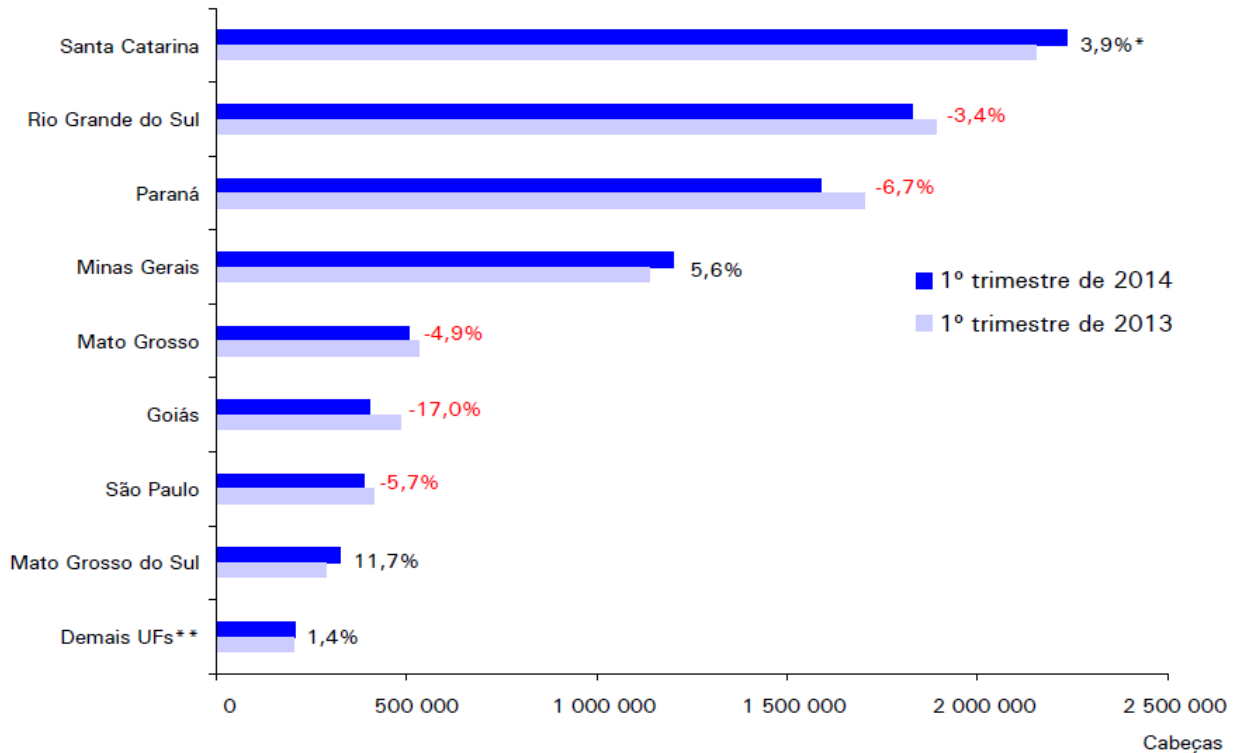


Figura 1: Ranking e variação do 1º trimestre de 2013 e 2014 do abate de suínos - Unidades da Federação.

Fonte: IBGE, 2014

A Região Sul respondeu por 65,1% do abate nacional de suínos no 1º trimestre de 2014, seguida pelas Regiões Sudeste (18,8%), Centro-Oeste (14,8%), Nordeste (1,2%) e Norte (0,1%) (IBGE, 2014).

Na tabela 1, pode-se verificar a quantidade de suínos abatidos no Brasil e no Paraná entre os anos 2010 e 2014. O Paraná representa, aproximadamente, 20% do total de corte dos animais do Brasil.

Tabela 1: Quantidade de suínos abatidos.

	2010	2011	2012	2013	2014 (1)
Brasil	32510569	34873154	36005797	36065562	8686690
Paraná	5410958	6613564	6994685	6911202	1589884
Percentual	16,64%	18,96%	19,43%	19,16%	18,30%

Fonte: IBGE, 2014

Nota:

(1) De janeiro a março de 2014.

As granjas suinícolas podem ser classificadas, segundo a instrução normativa do IAP da seguinte forma:

FASE	CATEGORIA
COBERTURA/REPRODUÇÃO	REPRODUTOR
	FEMEAS PARA REPOSIÇÃO
	MATRIZ EM GESTAÇÃO
MATERNIDADE	MATRIZ EM LACTAÇÃO
CRECHE	LEITÃO ATÉ 25KG

Quadro 1: Sistema 1 - Produção de leitões.

Fonte: IN IAP 105.006 (2009).

Nº DE MATRIZES (1)	PORTE
ATÉ 50	MÍNIMO
51 A 100	PEQUENO
101 A 300	MÉDIO
301 A 500	GRANDE
ACIMA DE 500	EXCEPCIONAL

Quadro 2: Classificação do Porte.

Fonte: IN IAP 105.006 (2009).

Nota:

(1) Uma matriz corresponde a 10 animais

3.1.1 Potencial Poluidor da atividade suinícola

A Política Nacional do Meio Ambiente, lei 6938/81 define poluição como (BRASIL, 1981):

Degradação da qualidade ambiental resultantes de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Diante disto, a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 237 de 1997 em seu anexo 1, que estabelece a criação de animais como atividade potencialmente poluidora, pode-se enquadrar a atividade de suinocultura estando sujeita ao processo de licenciamento ambiental.

Em razão da alta concentração de rebanho, os dejetos podem exceder a capacidade de absorção dos ecossistemas locais, sendo a causa potencial de poluição relacionado à matéria orgânica, nutriente, patógenos, odores e micro-organismos (PEREIRA, 2009).

A quantidade de ARS produzida por suínos varia de acordo com a fase dentro do sistema criatório, sendo cerca de 4,9 a 8,5% do seu peso por dia. A quantidade de urina produzida (um dos componentes da ARS) irá depender da ingestão de água pelos suínos em média, para cada litro de água consumida, resulta em 0,6 litros de ARS (OLIVEIRA, 1993). De acordo com Oliveira (1993) um suíno produz, em média, 8,6 L de dejetos líquidos por dia (Tabela 2).

Tabela 2: Consumo de água para as diferentes categorias de suínos

CATEGORIA DO SUINO	LITROS DE ÁGUA/SUINO/DIA
Leitão em aleitamento	0,1 A 0,5
Leitão (7 a 25 kg)	1,0 A 5,0
Suíno (25 a 50 kg)	4,0 A 7,0
Suíno (50 a 100 kg)	5,0 A 10,0
Porcas na maternidade	20,0 A 35,0
Reprodutor	10,0 A 15,0

Fonte: IN IAP 105.006 (2009)

A Instrução Normativa 105.006 Instituto Ambiental do Paraná (2009) a aplicação da ARS no solo para fins agrícolas, trata-se de uma forma efetiva de disposição final, mas desde que passem por processo de estabilização e atendam os requisitos mínimos impostos por esta Normativa.

Os valores dos parâmetros físico-químicos de ARS bruta de suinocultura podem ser verificados na Tabela 3. Esses parâmetros podem variar de acordo com a quantidade de água consumida, o tipo de alimentação e idade dos animais.

Tabela 3: Características físico-químicas dos dejetos (mg.L^{-1}) produzidos em uma unidade de crescimento e terminação manejada em fossa de retenção.

Parâmetro	Mínimo (mg.L^{-1})	Máximo (mg.L^{-1})	Média (mg.L^{-1})
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	11530	38448	25543
Sólidos Totais	12697	49432	22399
Sólidos Voláteis	8429	39024	16389
Sólidos Fixos	4268	10408	6010
Sólidos Sedimentares	220	850	429
Nitrogênio Total	1660	3710	2374
Fósforo Total	320	1180	578
Potássio Total	260	1140	536

Fonte: Embrapa/CNPISA; KONZEN (1997)

Como parâmetro, têm-se os valores aceitáveis para disposição em corpos d'água (

Tabela 4). Pode-se observar que todos os valores da Tabela 3 ultrapassam os limites dispostos pela

Tabela 4, fundamentando a exigência de, no mínimo, tratamento primário e secundário, para atingir os parâmetros de lançamento em corpos hídricos.

Tabela 4: Níveis aceitáveis para lançamento de efluente suinícola em curso d'água no Paraná.

Parâmetro	Limite
pH	5 a 9
Temperatura	<40
Materiais Sedimentáveis	1 mL.L ⁻¹
Óleos e graxas	50 mg.L ⁻¹
DBO	50 mg.L ⁻¹
DQO	150 mg.L ⁻¹
Cobre	1 mg.L ⁻¹
Zinco	5 mg.L ⁻¹
Nitrogênio amoniacal total	20 mg.L ⁻¹

Fonte: Fonte: IN IAP 105.006 (2009).

Os tratamentos primários e secundários são fundamentais neste caso, pois, o primeiro é um processo físico que, em alguns casos, pode ser adicionados agentes químicos para a coagulação/floculação de forma a diminuir a matéria sólida em suspensão, já o segundo é geralmente constituído por um processo biológico onde a matéria orgânica é consumida pelos microrganismos fazendo com que sejam liberados nutrientes e evita-se o consumo do oxigênio dissolvido do receptor.

Para aplicação no solo para fins agrícolas, apenas o tratamento primário é obrigatório, segundo a Instrução Normativa IAP 105.006 (IAP, 2009).

A composição da ARS é muito variada, como nutrientes, microrganismo e sólidos orgânicos, entre muitos outros. Os nutrientes podem ser divididos em micro e macronutrientes. O primeiro corresponde, basicamente, aos elementos Cobre (Cu) e

Zinco (Zn). Já o segundo refere-se aos elementos presentes na maioria dos adubos usados para o crescimento da vegetação: Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K). Outros elementos como Cálcio (Ca), Manganês (Mn), Sódio (Na), Magnésio (Mg) e Ferro (Fe) também são encontrados nos macronutrientes, porém, eles possuem menor influência na adsorção do Fosfato, por serem eletricamente positivos.

Muitos desses elementos também estão presentes no solo e, a partir da fertirrigação com a ARS, alguns podem se manter constantes, porém outros podem aumentar consideravelmente sua concentração, podendo chegar a altos níveis, acarretando na contaminação do solo, para a vegetação, corpos hídricos e águas subterrâneas.

3.1.2 Macronutrientes

Os micronutrientes, compreendidos pelos N, P e K, como citados anteriormente, são elementos essenciais para um bom crescimento da vegetação. Sua ausência pode acarretar a má formação, baixa produtividade e até a morte do vegetal.

De acordo com Kozen (1997), o N é o nutriente extraído em maior quantidade no percolado quando utilizado a ARS em aplicação no solo. Essa mobilidade alta atribui ao N um alto potencial de contaminação das águas subterrâneas e corpos hídricos (ANAMI, 2007).

No caso da mobilidade do P, principal componente a ser estudado neste trabalho, no perfil de solo é muito pequena quando comparada com o N (BASSO, 2005). Diversos autores (CERETTA, 2005; BERWANGER, 2006 e GIACOMINI, 2008) afirmam que o P possui um efeito acumulativo com o aumento das doses de ARS no solo. Cabral (2011) mostra um grande acréscimo na concentração de P na camada de 0 – 50 cm de solo, sendo um salto de 0,4 para 115 mg L⁻¹ após a aplicação da ARS.

Como o P tem uma baixa mobilidade no solo, a maioria da sua perda é causada por escoamento superficial, (BASSO, 2005). Portanto, ele é um dos maiores causadores da eutrofização em lagos e rios em área de criação de suínos.

Já para o K, há uma discordância entre os autores quanto ao seu aumento ou diminuição no solo após a fertiirrigação. Cabral (2011) obteve em seus resultados um decréscimo na quantidade de K. O valor antes da aplicação da ARS era de $86,8 \text{ mg.L}^{-1}$, e após, o valor diminuiu para $47,7 \text{ mg.L}^{-1}$, contrapondo os resultados obtidos por Freitas et al (2004) que registraram aumento na concentração de K na camada de 0-50 cm de $5,1$ para $143,1 \text{ mg L}^{-1}$ após aplicação de ARS.

3.2 FÓSFORO

O P é um elemento abundante na natureza e pode ser encontrado em rochas naturais, onde permanece por um longo tempo (RICKLEFS, 2009). Com o processo de intemperismo ao longo dos anos, as rochas são descobertas e então liberam o íon fosfato (PO_4^{-2}) para o solo e este, a partir do processo de lixiviação, é carregado até lagoas, lagos, rios e mares, como pode-se notar pela figura abaixo que representa o ciclo do fósforo.

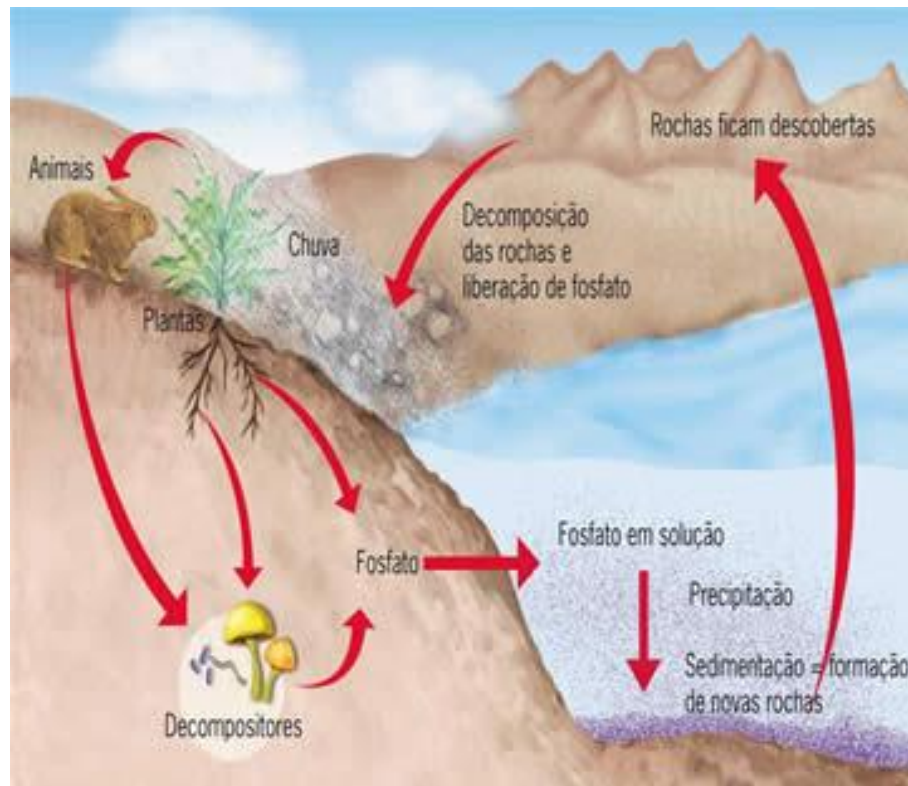


Figura 2: Ciclo do Fósforo.
Fonte: Arrébola (2014).

O P é um nutriente limitante, ou seja, em baixas concentrações do nutriente limitante, o crescimento populacional é baixo. Com a elevação da concentração do nutriente limitante, o crescimento populacional também aumenta (VON SPERLING, 1996).

De acordo com Salas e Martino (1991), a eutrofização da maioria dos lagos tropicais da América Latina são limitados pelo fósforo. Isso é devido à capacidade de algumas algas de fixar o nitrogênio atmosférico, que não terão seu crescimento reduzido com a diminuição da carga de nitrogênio no corpo hídrico.

Dessa forma, o P pode ser um poluente quando transferido aos mananciais de águas (BERWANGER, 2008), pois é um dos causadores da eutrofização (enriquecimento exagerado dos corpos hídricos), resultando no crescimento acima do normal de algas e plantas, o que pode acarretar no consumo de oxigênio dissolvido, elemento vital para a vida aquática. (KLEIN; AGNE, 2012).

As classes de eutrofização são apresentadas na tabela 5 em relação à concentração de P.

Tabela 5: Classe de trofia em relação a concentração de P.

Classe de trofia	Concentração de fósforo P (mg/m ³)
Ultraoligotrófico	< 5
Oligotrófico	< 10 - 20
Mesotrófico	10 -50
Eutrófico	25 - 100
Hipereutrófico	> 100

Fonte: Von Sperling (1996).

O P também é um nutriente importante nos solos, por ser essencial ao crescimento das plantas. Devido à pobreza dos solos brasileiros, a produção interna de nutrientes é insuficiente, por isso a necessidade crescente de aplicação de fertilizantes. No Brasil, o consumo de P pela agricultura cresce a taxas elevadas. De 48.200 toneladas em 1950 passou a 4,5 milhões de toneladas em 2012, como se pode observar no gráfico abaixo (IPNI, 2013).



Figura 3: Evolução do consumo de Fosforo no Brasil

Fonte: IPNI (2013).

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, 1972). A remoção total, ou pelo menos parcial de fosforo, já vem sendo exigida em muitos países, devido os problemas ambientais decorrentes do excesso deste elemento.

O fosforo 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).

3.3 ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro fazem parte de um grupo de minerais que podem ser encontrados em abundância na natureza, principalmente nas regiões tropicais e subtropicais devido à alta ocorrência de intemperismos. A formação de óxidos de Ferro envolvem, basicamente, intemperismo aeróbico de rochas magmáticas (maioria da superfície da terra). Este mineral está presente em rochas, sedimentos, solos e poeira (CORNELL, 2003).

A maioria dos óxidos de ferro são cristalinos. O grau de ordem estrutural e o tamanho do cristal são variáveis e dependentes das condições na qual os cristais foram formados, por exemplo, fatores como pH, temperatura e atividade de água. Por esta

razão, as diferentes colorações dos óxidos de Fe podem servir como indicadores do tipo de ambiente no qual se formaram, como verifica-se a Figura 4 (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000):



Figura 4: Coloração dos óxidos de ferro
Fonte: CORNELL (2003)

Assim como a maioria dos outros óxidos, a característica amorfa dos óxidos de ferro gera um revestimento de partículas em seu entorno carregadas negativamente. Isso não altera somente a carga característica das partículas do solo, mas também as suas propriedades físico-químicas (YONG, 2002).

Além disso, esses óxidos apresentam características que são dependentes do pH. A goethita passa a adsorver cátions apenas em pH acima de 9 (Figura 5), valor esse que raramente é alcançado em solos intemperizados como os do Brasil.

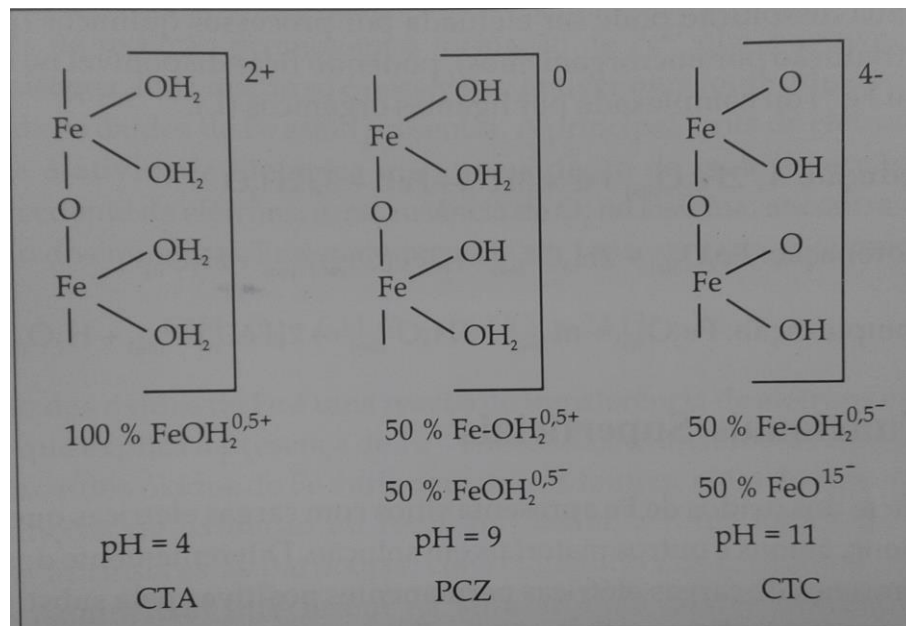


Figura 5: Variação da carga em função do pH das goethitas.
Fonte: COSTA; BIGHAM (2009).

Ressalta-se que esses diferentes tipos de óxidos de ferro além de possibilitarem a retenção de ânions, possuem um efeito pigmentante que despertou o interesse de indústrias para a sintetização de óxidos de ferro como corantes.

3.3.1 Goethita

Quinze tipos de óxidos de Fe já foram identificados pela ciência, sendo que doze deles surgem naturalmente, mas somente oito são de interesse da ciência do solo, geologia e mineralogia (COSTA; BIGHAM, 2009). Desses oito, a goethita (α -FeOOH) é o óxido de ferro mais presente nos solos latossolos e argissolos, resultante das severas condições de intemperismos do clima tropical úmido (RAIJ, 1983).

A goethita é um dos óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente em temperatura ambiente, por conseguinte, é o primeiro óxido a se formar ou será o último, ou seja, estado final após várias transformações (CORNELL, 2003).

No cristal maciço, a goethita possui a coloração marrom escura ou preta (Figura 6), porém o pó é amarelo e responsável pela coloração de muitas rochas e solos. Industrialmente, a goethita é um importante pigmento (CORNELL, 2003).



Figura 6: Goethita
Fonte: SCHUMANN (2008)



Figura 7: Solo Latossolo amarelo
Fonte: Embrapa (2013).

Em estudos laboratoriais, a goethita é um dos óxidos de Fe mais amplamente utilizados. Ela serve como um sistema modelo para uma grande variedade de pesquisas. Em parte, porque a sua superfície química, estrutura da superfície e a morfologia do cristal, estão bem caracterizados e, em parte, porque é o óxido de Fe mais difundido em ambientes naturais (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

A goethita é um importante componente que influencia a adsorção de fosfatos em alguns solos e sedimentos, porém pouco se conhece sobre essa relação (TORRENT, 1992). Há diversos estudos sobre a adsorção de metais à goethita, mas são raros os que analisam a sua interação com ânions, como o fosfato.

3.3.2 Adsorção de fosfato

Adsorção é um termo geral que se refere à acumulação na interface sólido-solução, pode ser resultante de uma interação química ou física com a superfície (ORLOV, 1992).

Raij (1983) apresenta em sua pesquisa que os óxidos de Fe e alumínio apresentam baixa capacidade de troca de cátions (CTC), e uma possibilidade de absorver ânions como sulfato, nitrato e fosfato. Nos solos altamente intemperizados, como são os do Brasil, os óxidos são os principais responsáveis pela alta retenção de fosfato (PARFITT, 1978).

A adsorção de fosfato pelos óxidos de Fe se dá de duas maneiras, através da formação de complexos de superfície de esfera externa e interna. Na adsorção ocorrida na formação de complexos de superfície de esfera externa, o íon fosfato fica prontamente disponível para as plantas, necessitando apenas da troca por outro ânion para passar para a solução do solo. Este tipo de adsorção seria preferível em detrimento da adsorção por formação de complexos de superfície de esfera interna, que ocorre com maior frequência (VILAR, 2010).

Isto, porque na formação de complexos de superfície de esfera interna, o que ocorre é que o fosfato fica adsorvido no sítio da hidroxila e ligado ao mineral por ligação covalente. Com isso, a disponibilidade do P às plantas fica restrito, logo, esse P representa grande parte não-lábil (VILAR, 2010).

Neste caso, a adsorção de fosfato pode ser avaliada pela capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), estimada por isotermas de adsorção. Na literatura, a que mostrou melhor eficácia para análises de adsorção de fosfato é a isoterma de Langmuir

(CORREA, 2011). A CMAP se correlaciona basicamente com atributos físicos (textura e área superficial específica), atributos químicos (teores totais, livres e pobremente cristalinos de Fe e Al, e P remanescente) e mineralógicos (composição mineralógica, cristalinidade e área superficial específica dos minerais).

3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos. Elas são utilizadas para descreverem as relações de equilíbrio entre a quantidade de um elemento adsorvido e a quantidade remanescente na solução final (OLSEN; WATANABE, 1957). Com isso, é possível determinar o grau de adsorção, comparar o seu comportamento e, ainda, prever a adsorção em outros sistemas (BRAGA, 2001).

Este modelo de isoterma foi inicialmente aplicado para explicar a adsorção de gases em superfícies sólidas. Olsen e Watanabe (1957) foram os pioneiros na utilização para o cálculo da CMAP dos solos. A isoterma exige duas implicações básicas: (a) a adsorção ocorre em uma monocamada e (b) a energia de ligação não varia com a quantidade de elemento adsorvido (VILAR, 2010).

A isoterma de Langmuir permite calcular um máximo de adsorção. No caso de analisar interação entre o P e o solo, este valor pode estar relacionado a algumas propriedades do solo que fornecem informações sobre a natureza da reação entre o solo e a adubação fosfatada (OLSEN; WATANABE, 1957).

4 MATERIAL E MÉTODOS

De acordo com Silva e Menezes (2005), o presente trabalho pode ser classificado:

- (i) De acordo com sua natureza, como *pesquisa aplicada*;
- (ii) De acordo com a forma de abordagem do problema, como *pesquisa quantitativa*; e
- (iii) Do ponto de vista de seus objetivos, como *pesquisa explicativa*.

Desta forma, os procedimentos técnicos adotados foram: pesquisa bibliográfica e análises laboratoriais.

As etapas das análises laboratoriais estão descritas no fluxograma abaixo:

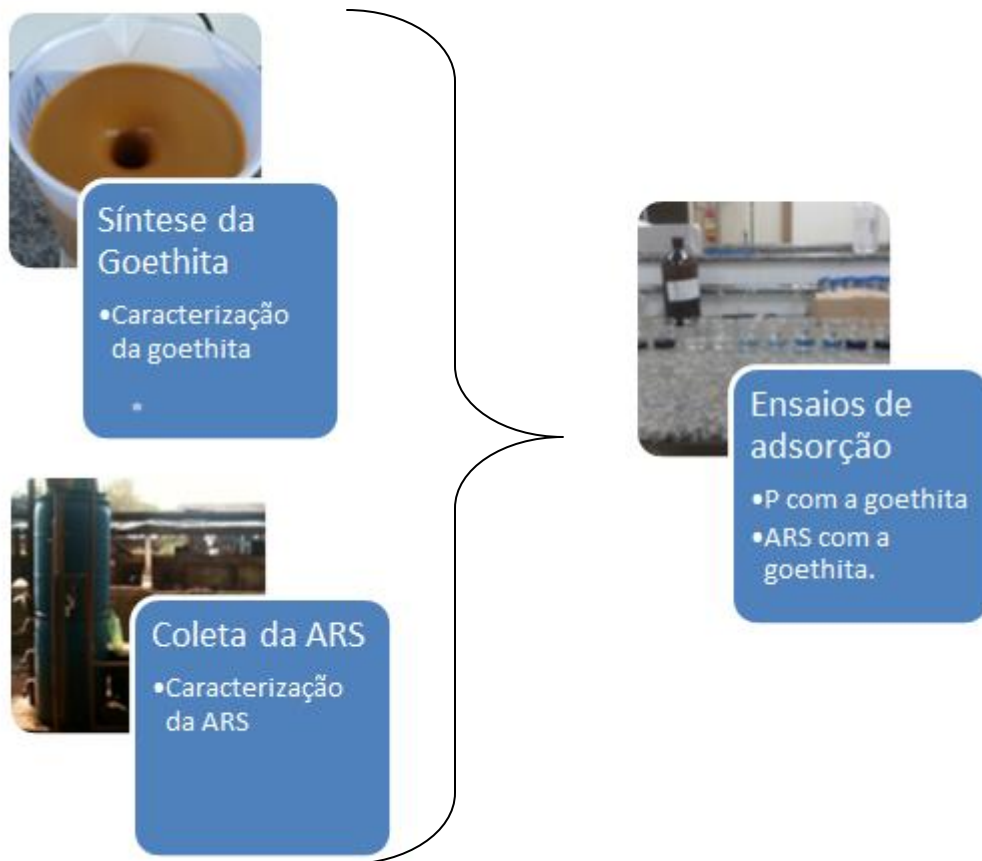


Figura 8: Fluxograma das etapas do trabalho
Fonte: autoria própria.

As análises laboratoriais foram realizadas nos laboratórios de solos e de saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) *Campus Londrina*. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas. As metodologias para cada ensaio serão descritas a seguir.

4.1 SÍNTESE DE GOETHITA

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 (Figura 9). 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 .



Figura 9: Síntese da goethita
Fonte: autoria própria.

Após esse processo, a goethita foi lavada diversas vezes para remover quaisquer impurezas. E então, foi seca em estufa à 105°C durante 48h.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA GOETHITA

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 Tecnológica Federal do Paraná. A radiação utilizada foi Cobalto (Co) $K\alpha$ em passo de varredura ($0,02^\circ 2\theta$, 2s) com aproximadamente 3% de Si.

4.3 COLETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA.

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 (Figura 10a), um reprodutor (Figura 10b) e os demais são leitões (Figura 10c). Segundo a Instrução Normativa IAP 105.006 (2009), a propriedade pode ser classificada da seguinte forma:



Figura 10: Suínos da granja onde foram coletadas a ARS. a) Duas matrizes de reposição. b) Um reprodutor. c) Leitões para terminação.
Fonte: autoria própria.

- (i) Quanto ao sistema criatório, de confinamento.
- (ii) Quanto ao sistema de produção, sistema 1 – produção de leitões (Quadro 1).
- (iii) Quanto ao porte, porte mínimo (Quadro 2).
- (iv) Quanto ao consumo de água, aproximadamente 150L/dia (Tabela 2).

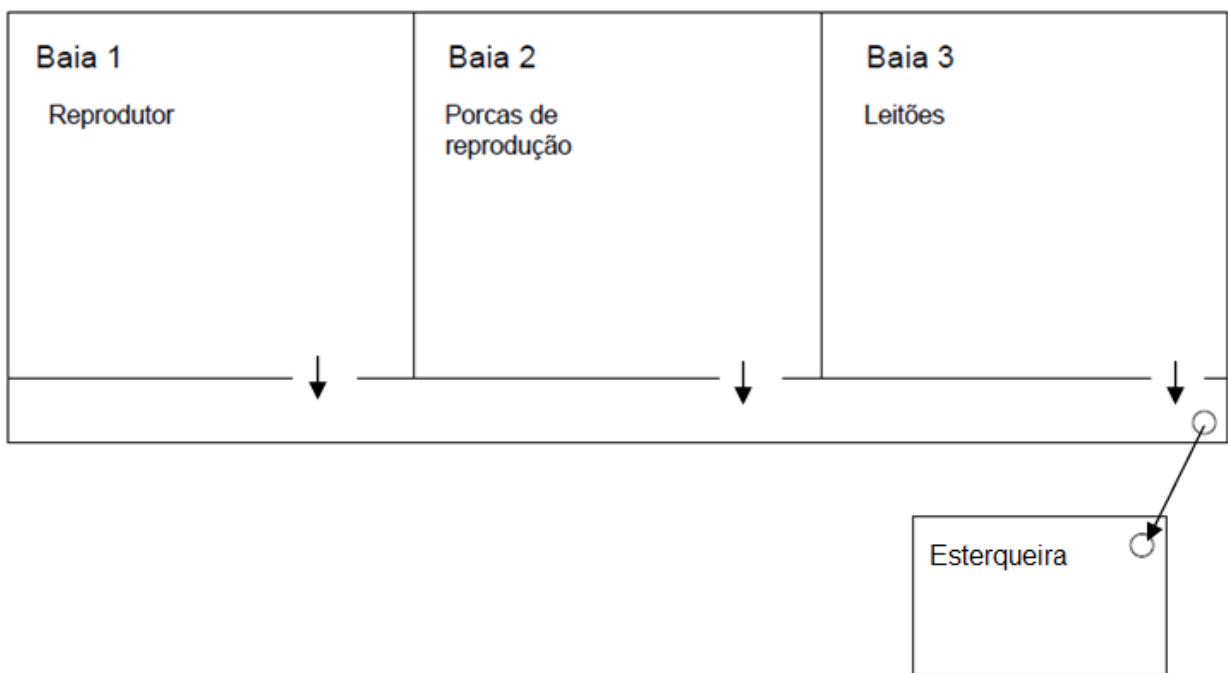


Figura 11: Disposição das baias no local da coleta da ARS.
Fonte: Autoria própria.

A ARS das três baias apresentadas na Figura 11 escorre para uma canaleta e, por meio de uma tubulação, a ARS é despejado na esterqueira que se encontra abaixo do nível do solo. A esterqueira mantém-se tampada para evitar a entrada de água da chuva e a queda de sedimentos.

A coleta foi realizada em garrafas PET a partir do bombeamento da ARS da esterqueira até uma torneira (Figura 12).



Figura 12: Local de coleta da ARS.
Fonte: autoria própria.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARS

Foram analisados os seguintes parâmetros para a caracterização da ARS e sua respectiva metodologia (Quadro 3).

Análises	Metodologia
pH	4500-H ⁺ B. Electronic Method
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	2510 B. Laboratory Method
ALCALINIDADE	2320 B. Titration Method
SÓLIDOS	2540 E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C
DQO	5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method
DBO_{5,20}	5210 B. 5-Day BOD Test
NTK	4500-N _{org} B. Macro-Kjeldahl Method
FÓSFORO SOLÚVEL	4500-P E. Ascorbic Acid Method

Quadro 3: Análises e metodologias utilizadas
Fonte: (APHA, AWWA & WEF, 2012)

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE P COM A GOETHITA SINTÉTICA

Para a determinação da quantidade de P na solução de equilíbrio, correspondente ao teor utilizado pelas plantas, foi utilizada 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 (Figura 13) no comprimento de onda de 660 nm.



Figura 13: Espectrofotômetro DR 5000 utilizado na determinação de P.
Fonte: autoria própria.

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)¹. Em cada série de tubos, foram adicionadas soluções de KCl ² $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, 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

¹ Vilar (2010) utilizou de uma relação 1:10 de solo:solução, porém, como esta análise é com goethita pura, todo o P disponível foi adsorvido. Com base na revisão bibliográfica e experimentos laboratoriais, foi definida como mais adequada a relação 3:1000 para este caso.

² O KCl age como regulador de força aniônica, a fim de competir com P na adsorção e simular o como aconteceria em ambientes naturais onde há a interação de outros elementos.

sobrenadante foi determinada através do método colorimétrico (EMBRAPA, 1997) da mesma forma que foi gerada a curva de calibração.



Figura 14: Soluções para obtenção da curva de Fosforo.
Fonte: Aatoria própria.

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).

4.5.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir foi escolhida em razão de seu uso ser comum na literatura e ter se ajustado muito bem aos dados de adsorção em solos.

(CASAGRANDE, 2003; PIERANGELI et al., 2007; LINHARES et al., 2009; ARAÚJO, 2009).

Ela é equacionada da seguinte maneira:

$$X/M = (abC)/(1+aC)$$

Onde:

X/M é a concentração de P adsorvido,

b é a capacidade máxima de adsorção do elemento (CMAP);

C é a concentração do elemento na solução de equilíbrio (sobrenadante); e

a é a constante relacionada com a energia de ligação do elemento ao solo.

Os valores de **a** e **b** são obtidos através do da equação da reta de ajuste do gráfico de Concentração do sobrenadante pela concentração adsorvida da seguinte maneira:

$$b^* = 1/\tan\alpha$$

$$b \text{ (intersecção da reta)} = 1/(ab^*)$$

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM A ARS

Para a determinação da CMAP da ARS presente na goethita sintética, procedeu-se da mesma forma que para o P na forma de KH_2PO_4 . Porém, variou-se a massa de goethita ao invés da concentração na solução. As massas utilizadas foram de 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,15 e 0,2 gramas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DA GOETHITA

As goethitas sintetizadas expressaram uma diferença de cor entre si. A goethita da Figura 15a apresentou a coloração amarela, enquanto a da Figura 15b 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 μm).



Figura 15: Goethitas sintetizadas. a) goethita amarela. b) goethita marrom.
Fonte: autoria própria.

5.1.1 Caracterização Da Goethita Sintética Por Meio De Difractometria De Raios-X

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

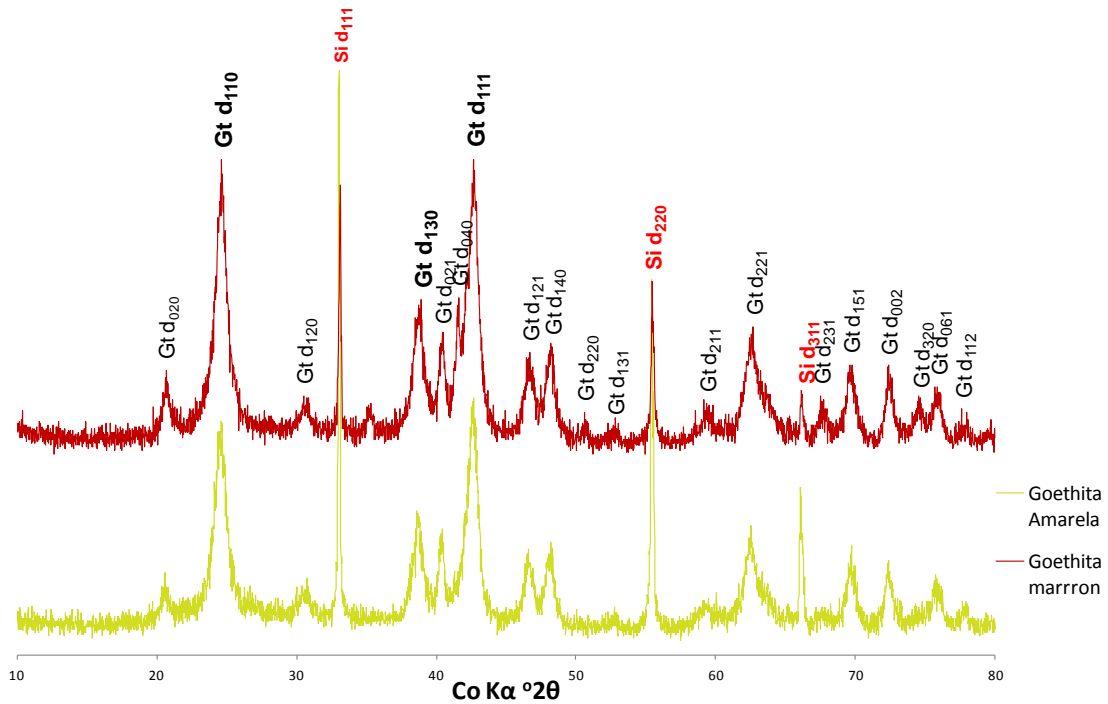


Gráfico 2: Difractogramas de raios-X para os materiais sintetizados de Goethita amarela e Goethita marron.

Fonte: autoria própria.

A identificação das goethitas foi feita utilizando o cartão ICDD PDF 29-0713 e o Silício (ICDD PDF 27-1402), colocados como padrão interno para verificar o deslocamento dos planos provocados por desvios do equipamento (JCPDS, 2003).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARS

Seguindo as metodologias apresentadas no Quadro 3, obtiveram-se os seguintes resultados na caracterização da ARS (Tabela 6).

Tabela 6: Caracterização da ARS

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

Fonte: autoria própria.

A propriedade onde foi coletado a ARS não cria suínos com a finalidade de obter a renda. Os leitões nascem de forma aleatória e, quando atingem o peso ideal, são vendidos para pessoas conhecidas.

Por esse motivo, não há um controle rígido dos gastos de água para a criação dos suínos. O responsável pela limpeza das baias faz a raspagem dos dejetos e lava com água pressurizada, direcionando a ARS à calha que desemboca na esterqueira (Figura 11).

Devido a essa falta de controle dos gastos de água e da baixa produtividade do local, a caracterização da ARS apresenta resultados bem abaixo dos encontrados por diversos autores (Tabela 7).

As três revisões de literaturas utilizadas são estudos realizados em ARS após o tanque de decantação proveniente de todas as fases de criação. E com número de suínos em torno de: 42000 para Pereira (2005), 3800 para Fernandes (2008) e 10000 para Maggi (2010).

Tabela 7: Composição da ARS encontrada na literatura.

	PEREIRA (2005)	FERNANDES (2008)	MAGGI (2010)
pH	7,4	6,7	7,7
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (uS.cm⁻¹)	4930		5430
ALCALINIDADE (mg.L⁻¹)		569	
DQO (mg.L⁻¹)	8945	389	1322,13
DBO_{5,20} (mg.L⁻¹)	6820		945
NTK (mg.L⁻¹)			887
FÓSFORO SOLÚVEL (mg.L⁻¹)	208	119	76,15

Fonte: PEREIRA (2005); MAGGI (2010); FERNANDES (2008).

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 (2010) 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 Embrapa (2001) como “água com salinidade muito alta”.

Segundo a Embrapa (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.

Os parâmetros DQO, DBO, NTK, Condutividade Elétrica apresentaram coeficiente de variação acima de 100%. E o P solúvel variou em 75%. Isso se dá pelas diferenças de manejo utilizadas e a quantidade de suínos.

Mesmo com os teores físico-químicos levantados nesse estudo estarem abaixo dos encontrados na literatura, essa ARS possui alto potencial poluidor se atingir corpos hídricos, já que possui valores acima dos níveis aceitáveis para lançamento de efluente suinícola em cursos d'água no Paraná (Tabela 4). E também possui potencial poluidor para os solos, devido o sua alta salinidade.

5.3 ADSORÇÃO DE P NA GOETHITA

Após a realização de experimentos, que visavam determinar a capacidade de adsorção da goethita sintetizada, em uma relação que utilizasse uma quantidade de solução suficiente para se obter o sobrenadante e, ainda, permitisse um maior contato de toda a solução com a goethita, foi obtida a relação de solo: solução igual á 3:1000.

Neste trabalho, variou-se a concentração de P na solução em contato com a goethita sintética. As concentrações foram de 0; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e 120 mg.L⁻¹. Houve um acréscimo na adsorção de P pela goethita, exceto na ultima concentração, que decaiu em comparação com a adsorção anterior.

Os resultados de remoção de P da solução pela goethita são apresentados no gráfico abaixo, em mg de P por grama de adsorvente.

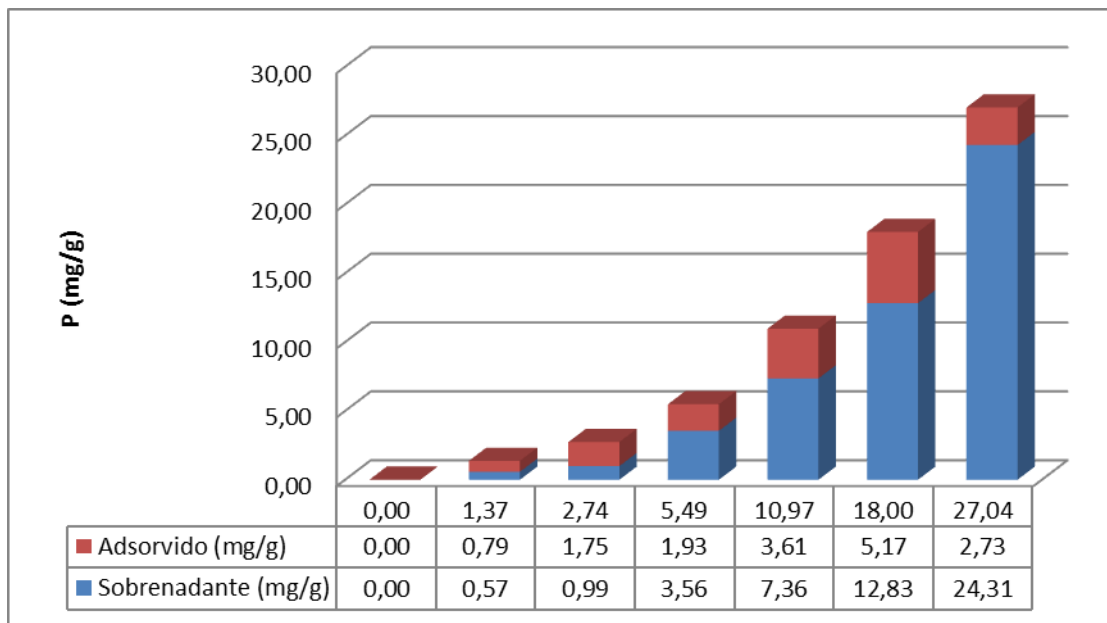


Gráfico 3: Adsorção de P na goethita sintética.

Fonte: autoria própria.

Conforme se constata no referido gráfico, a adsorção de P pela goethita não ocorreu de forma linearizada com o acréscimo da concentração de P na solução. Este

fato deve-se à presença de agregados de partículas de goethita, ocasionando a redução da área superficial em contato com a solução e, por conseguinte, com os sítios de ligação onde a adsorção ocorre.

Todas as amostras apresentaram valores de pH entre 6,3 à 6,9. Portanto, estavam na faixa de CTA da goethita segundo demonstra a Figura 5.

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 (Gráfico 4).

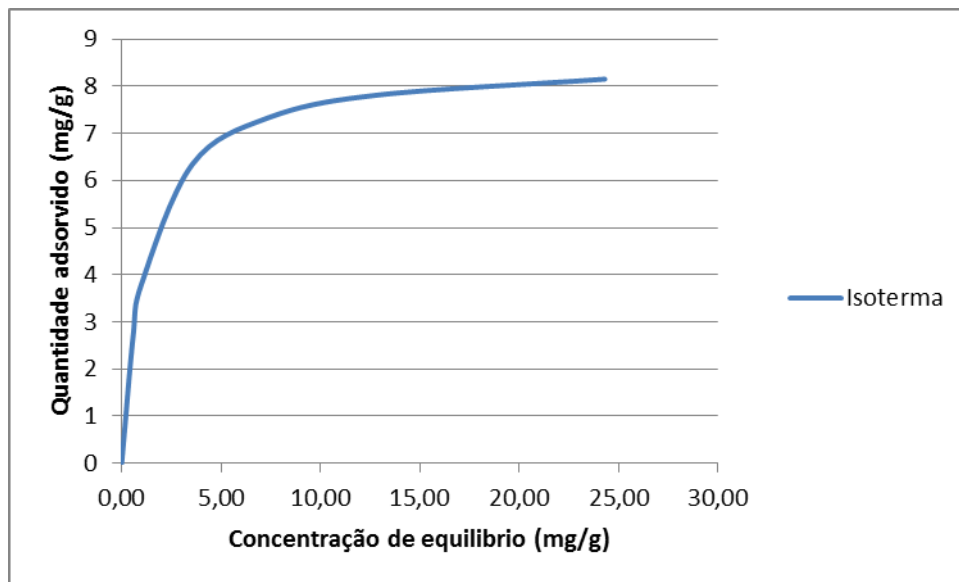


Gráfico 4: Ajuste a isoterma de Langmuir.
Fonte: autoria própria.

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.

5.4 ADSORÇÃO DE P PROVENIENTE DA ARS

A análise de adsorção entre a ARS e a goethita foi realizada nas mesmas condições que o experimento anterior, de adsorção de P com o KH_2PO_4 , porém, ao invés de variar a concentração, a massa da goethita em contato com a ARS foi alterada. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Adsorção de P pela goethita

Massa goethita (g)	Sobrenadante ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Adsorvido ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
0,02	8,63	0,38
0,04	4,2	0,3
0,06	2,55	0,45
0,08	1,39	0,86
0,1	1,17	0,63
0,15	0,53	0,67
0,2	0,29	0,6

Fonte: autoria própria.

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 como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Distribuição do coeficiente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de valores de ânions em goethitas

	Cl^-	NO_3^-	CO_3^-	SO_4^-	HPO_4^-
Goethita	-	-	$>10^4$	-	$>10^4$

Fonte: Adaptado de Chitrakar, 2006.

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 et al, 1995).

Fontes (1992) evidenciou em goethitas de solos brasileiros o bloqueio destes sítios de adsorção pelo recobrimento da superfície dos óxidos de ferro por moléculas de ácidos húmicos.

Não há como atribuir apenas uma justificativa à baixa adsorção de P pela goethita, pois há a interação entre diversas variáveis, além dos efeitos conjugados de várias delas sobre os processos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando que muitos produtores agrícolas, ao reaproveitarem a ARS para aumentarem sua produtividade, acabam dispondo de uma quantidade de ARS no solo maior do que este pode assimilar, trazendo graves riscos de danos ao meio ambiente, o presente trabalho visou determinar a quantidade de fosfato provenientes das águas residuárias de suinocultura adsorvido pelos óxidos de ferro sintéticos ou ferro presentes no solo.

A partir das análises realizadas, é possível inferir que a goethita sintética mostrou-se eficiente na remoção de P em um sistema simples. O ajuste à isoterma de Langmuir apresentou valor de CMAP de 8,57 mg de P por grama de goethita.

Já em um sistema multicomponente, como é a ARS, também se verificou a adsorção de fosforo, mas houve uma significativa redução de adsorção quando comparada ao sistema simples, sendo cerca de 10% da capacidade máxima de adsorção de fosforo (CMAP), devido à interação de diversos contaminantes com a goethita.

Assim, mesmo as ARS sendo provenientes de uma criação familiar, de porte mínimo e com alta diluição, apresentam potencial de alto impacto ambiental, inclusive após a estabilização em esterqueira.

Portanto, mesmo não tendo havido uma alta adsorção de fósforo no sistema multicomponente, a remoção de fósforo obtida é relevante, o que torna fundamental o tratamento da ARS antes de ser aplicada no solo, a fim de se evitar ao máximo diversos impactos ambientais, como a contaminação dos lençóis freáticos e corpos hídricos superficiais por meio da percolação e lixiviação, o que estimula a eutrofização desses corpos hídricos e compromete a vida aquática.

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.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Iron and aluminium oxides and the mineralogy of iron free clay fraction of acric oxisols. **Scientia Agricola**, v. 52, n. 3, p. 416-421, 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.

ANAMI, Marcelo Hidemassa et al. Lixiviação de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura tratada em sistema de lagoas. **Revista Irriga**, v. 12, n. 1, 2007.

ABIPECS. **Consumo Mundial de Carne Suína**. São Paulo. Disponível em: <http://www.abipecs.org.br/pt/estatisticas/mundial/consumo-2.html>. Acesso em 05/08/2013

ARAÚJO, A. L. P. et al. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia plena**, v. 5, n. 12, 2009.

BASSO, Carlos Alberto Ceretta¹ Claudir José et al. Dejetos líquidos de suínos: I-perdas de nitrogênio e fósforo na solução escoada na superfície do solo, sob plantio direto. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, 2005.

BERWANGER, Alexandre Léo; CERETTA, Carlos Alberto; SANTOS, DR dos. Alterações no teor de fósforo no solo com aplicação de dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2525-2532, 2008.

BRAGA, M. Físico-Química de surfactantes e polímeros em solução. **J. Colloids**, 2001.

BRASIL. **Política Nacional do Meio Ambiente**, Lei 6938 de 1981. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em 17.12.2013

BRASIL, **Resolução CONAMA 237** de 19 de dezembro de 1997. Disponível no em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>. Acesso em 20.04.2014.

CABRAL, Juarez R. et al. Impacto da água residuária de suinocultura no solo e na produção de capim-elefante. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 8, p. 823-831, 2011.

CASAGRANDE, J. C. et al. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 51-59, 2003.

CERETTA, Claudir José Basso¹ Carlos Alberto; DURIGON, Reges; GIROTTO, Naracelis Poletto⁴ Eduardo. Dejeito líquido de suínos: II—perdas de nitrogênio e fósforo por percolação no solo sob plantio direto. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, 2005.

CHITRAKAR, Ramesh et al. 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.

CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons, 2003.

CORRÊA, Juliano Corulli et al. Aplicações de dejetos de suínos e as propriedades do solo. **Concórdia: Embrapa Suínos e Aves**, 2011.

CORRÊA, Rossini Mattos; NASCIMENTO, do CWA; ROCHA, da AT. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 33, n. 1, p. 153-159, 2011.

COSTA, ACS da, BIGHAM, J.M.. **Óxidos de ferro**. Química e mineralogia do solo, p. 505-573, 2009.

DA SILVA, Edna Lúcia; MENEZES, Estera Muszkat. Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação. **UFSC, Florianópolis, 4a. edição**, 2005.

DE OLIVEIRA, P. A. V. et al. Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. **Embrapa-CNPSA. Documentos**, 1993.

EMBRAPA, **Análises Químicas Para Avaliação Da Fertilidade Do Solo**, p 17-18, 1998. Disponível em:
http://www.cnps.embrapa.br/publicacoes/pdfs/documentos_03_1998.pdf. Acesso em 22/01/2014

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

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Humberto Gonçalves dos Santos, et al. 3 ed ver ampl- Brasília – DF. Embrapa. 353p. 2013

FERNANDES, Gabriela Wendler. **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, Maurício Paulo F.; CAMARGO, OA de; SPOSITO, Garrison. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

FREITAS, Wallisson da S. et al. Efeito da aplicação de águas de águas residuárias de suinocultura residuárias de suinocultura sobre a produção do milho para silagem produção do milho para silagem1. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 120-125, 2004.

GIACOMINI, Sandro José; AITA, Celso. Cama sobreposta e dejetos líquidos de suínos como fonte de nitrogênio ao milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 1, p. 195-205, 2008.

IPNI. International Plant Nutrition Institute. **Fertilizantes**. Disponível em: <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132#evolucao>. Acesso em 23.03.2014

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo demográfico: resultados preliminares - São Paulo. Rio de Janeiro; 2014. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/#animal>. Acesso em 18.04.2014.

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

KLEIN, Claudia; AGNE, Sandra Aparecida Antonini. Fósforo: De Nutriente À Poluente!. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1713-1721, 2013.

KONZEN, E. A. Avaliação quantitativa e qualitativa dos dejetos de suínos em crescimento e terminação, manejados em forma líquida. 1980. 56 f. **Belo Horizonte, MG**, 1980.

KONZEN, Egidio Arno et al. Manejo do esterco líquido de suínos e sua utilização na adubação do milho. **EMBRAPA-CNPMS. Circular técnica**, 1997.

LINHARES, Lucília Alves et al. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronômica**, v. 59, n. 3, p. 303-315, 2010

MAGGI, Caceia F. et al. 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.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P.; TCHOBANOGLIOUS, Georg. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. McGraw-Hill, 1972.

MONTEIRO, Leonardo Silva; JUNIOR, Jose Machado Coelho. **Adsorção De Fósforo Em Nitossolo Vermelho Da Zona Da Mata Sul De Pernambuco**. 2007

OLSEN, Sterling R.; WATANABE, Frank 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.

ORLOV, Dmitriï Sergeevich et al. **Soil chemistry**. AA Balkema Publishers, 1992.

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

PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in agronomy**, v. 30, p. 1-50, 1979.

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.

PIERANGELI, Maria Aparecida Pereira et al. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 4, p. 819-826, 2007.

RAIJ, B.van. **Avaliação da fertilidade do solo. Piracicaba, Instituto Internacional da Potassa**, 1983. 343p

RICKLEFS, Robert E. A economia da natureza. In: **A economia da natureza**. Guanabara Koogan, 2009.

SALAS, Henry J.; MARTINO, Paloma. A simplified phosphorus trophic state model for warm-water tropical lakes. **Water research**, v. 25, n. 3, p. 341-350, 1991.

SANTOS, Rosele Clairete dos. **Aplicação de dejetos líquidos de suínos em solos: aspectos biológicos e químicos do percolado**. 2010.

SEGANFREDO, Milton Antonio. **Análise dos riscos de poluição do ambiente, quando se usa dejetos de suínos como adubo do solo**. Embrapa Suínos e Aves, 2000.

SCHUMANN, A. Changes in mineralogy and geochemistry of a nepheline syenite with increasing bauxitization, Poços de Caldas, Brazil. **Chemical geology**, v. 107, n. 3, p. 327-331, 2008.

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

USDA, FAS. Livestock and poultry: world market and trade. 2014.

VILAR, Cesar Crispim et al. 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.

VILAR, Cesar Crispim; VILAR, Flavia Carolina Moreira. COMPORTAMENTO DO FÓSFORO EM SOLO E PLANTA. **Campo Digital**, v. 8, n. 2, 2013

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.

YONG, R.N. **Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation**. CRC Press LLC. 2001. p.42.