



III SYMPOSIUM ON AGRICULTURAL AND AGROINDUSTRIAL WASTE MANAGEMENT
MARCH 12-14, 2013-SAO PEDRO, SP, BRAZIL

PROSPECÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM FOSFATOS RECUPERADOS DE DEJETOS DE SUÍNOS

Ricardo Luis Radis Steinmetz¹; Fernando de Castro Tavernari^{1*}; Paola de Azevedo Mello²;
Valderi Luiz Dressler²; Airton Kunz¹

¹Embrapa Suínos e Aves. BR 153, km 110 – 89700-000 - Concórdia-SC-Brazil

²LAQIA, Depto. Química, UFSM. Av. Roraima, 1000 – 97105-900 - Santa Maria-RS-Brazil

*fernando.tavernari@embrapa.br

RESUMO: A recuperação do fosfato em dejetos de suínos pode ser uma estratégia ambiental e de viabilização econômica para a produção de suínos. Obviamente, a qualidade do fosfato recuperado é essencial. Este trabalho demonstra a determinação de contaminantes inorgânicos em fosfato de cálcio recuperado após tratamento de dejetos de suínos com cal hidratada. A prospecção demonstrou que o produto apresenta baixo risco e possui características satisfatórias para substituição ao fosfato bicálcico comercial. Os resultados deste trabalho servirão de base para continuidade de estudos nutricionais visando a utilização do produto em substituição ao fosfato bicálcico.

Palavras-chave: dejetos de suíno, contaminantes inorgânicos, fosfato de cálcio.

INORGANIC CONTAMINANTS PROSPECCION IN RECOVERED PHOSPHATES FROM SWINE MANURE

ABSTRACT: The phosphorus recovery in swine manure can be a strategy to improve environmental conditions and economic viability of swine production. Of course, the quality of recovered phosphate is essential. This study shows the determination of inorganic contaminants in calcium phosphate recovered after swine manure treatment with commercial calcium hydroxide. The prospection showed that the product has low risk and can provide satisfactory characteristics for replacing the commercial bicalcium phosphate. The results of this study provide a basis for future nutritional studies aiming the replace of the bicalcium phosphate.

Keywords: swine manure, inorganic contaminants, calcium phosphate.

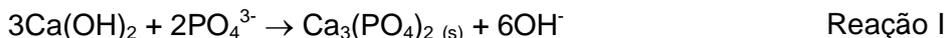
INTRODUÇÃO

Efluentes da suinocultura são conhecidos pelo elevado teor de poluentes como a matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. Porém, por meio de processos de recuperação, esses constituintes podem ser aproveitados como nutrientes pelas plantas e animais.

Sistemas de tratamento biológicos podem remover significativamente a quantidade de fósforo do efluente, mas dificilmente conseguem reduzir a concentração de fosfatos abaixo de teores seguros para o descarte ou reaproveitamento das águas residuárias. Da mesma forma, o fósforo geralmente é metabolizado pelos microorganismos e parte constituinte da biomassa (ou lodo) após o tratamento. As impurezas presentes no lodo podem dificultar o aproveitamento do fósforo removido para fins mais nobres.

Por outro lado, a precipitação química de fósforo em efluentes diversos é um procedimento já consagrado e no caso da suinocultura intensiva pode ser economicamente atrativo, principalmente se houver a possibilidade de reutilização do fosfato recuperado (Miele et. al., 2011). Vanoti e colaboradores (2003) demonstraram que o fósforo solúvel presente na fração líquida, após o tratamento de dejetos de suínos por processo biológico aeróbio, pode ser facilmente recuperado usando cal hidratada.

Conforme a Reação I, o fosfato solúvel tende a formar fosfato de cálcio insolúvel e por sua vez provocar a elevação do pH.



Em função da baixa solubilidade das espécies de fosfato em pH básico também podem ocorrer reações paralelas ou seqüenciais, resultando na produção de outras formas de precipitado que também contribuem para a remoção do fósforo solúvel. Fernandez e colaboradores (2012) demonstraram que o uso de cal hidratada em dejetos de suínos resulta em um sólido com características amorfas (ex.: $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$).

Porém outros elementos químicos também podem formar espécies insolúveis e, nesse caso, podem representar riscos por atuar como contaminantes. É conhecido que os elementos químicos estão envolvidos em ciclos naturais, em concentrações que não causam efeitos nocivos aos organismos. Contudo ao introduzirmos compostos novos nestes ciclos, devemos atentar para possível bioacumulação na cadeia alimentar, por exemplo.

Em função da gama de possibilidades de reutilização do fosfato recuperado após tratamento de dejetos de suínos, este trabalho teve por objetivo efetuar a prospecção de contaminantes inorgânicos após processo de precipitação com cal hidratada e separação da fase sólida (ou lodo).

MATERIAL E MÉTODOS

1. Amostras

As amostras foram coletadas na Estação de Tratamento de Dejetos Suínos (ETDS) da Embrapa Suínos e Aves (Concórdia, SC). As amostras constituíram-se de: (i) lodo após precipitação com cal e secagem ao ar livre na ETDS, corresponde a um sólido amarelado, (ii) lodo após precipitação com cal, que corresponde a um líquido levemente amarelado, antes de ser submetido a etapa secagem chamado de “*in natura*”; (iii) a cal, comercial, utilizada como matéria-prima na etapa de precipitação do fósforo do efluente. Como amostra controle foi efetuada coleta de amostra (iv) de fosfato bicálcico (“Foscalcio”), comumente utilizado na preparação de rações de suínos e aves. As amostras sólidas (i, iii e iv) foram levadas ao Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria em embalagens plásticas fechadas e armazenadas em local seco, sob temperatura ambiente. A amostra líquida (*in natura*) foi transportada em frasco plástico e armazenada em geladeira. Uma alíquota desta amostra, previamente homogeneizada, foi seca em estufa, em bandejas plásticas, na temperatura de 80 °C, até peso constante (aproximadamente 20 h). Ao final da etapa de secagem, foi obtido um sólido amarelado, o qual foi armazenado em frascos de polipropileno em local seco, sob temperatura ambiente.

2. Preparo das amostras

Previamente a etapa de determinação, cerca de 300 mg de cada amostra foi solubilizado em 3 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} , diretamente em frascos de polipropileno (50 mL). Após a pesagem, o ácido foi lentamente adicionado e o frasco foi fechado e submetido a agitação manual (cerca de 30 s). Após a solubilização completa, o volume foi completado com água ultra pura até 30 mL para posterior determinação dos constituintes inorgânicos de interesse.

Para a determinação de fluoreto, as amostras foram decompostas por processo de pirohidrólise (Taflik et al., 2012). Neste caso a massa de amostra foi de cerca de 50 mg, a reação foi efetuada em temperatura de 900 °C durante 30 min e os vapores do tubo reator foram coletados em solução de NH_4OH (50 mmol L^{-1}) a qual foi utilizada para determinação potenciométrica do teor de fluoreto.

3. Determinação de contaminantes

A determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P e Zn foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) empregando um espectrômetro simultâneo Optima 4300 DV (Perkin Elmer, Chelton, EUA) equipado com câmara de nebulização ciclônica e nebulizador concêntrico. A potência do plasma foi de 1400 W e as vazões de argônio foram de 15 L min⁻¹ (plasma), 0,7 L min⁻¹ (nebulizador) e 0,2 L min⁻¹ (auxiliar). Os comprimentos de onda foram 396,153 nm (Al), 396,847 nm (Ca), 324,752 nm (Cu), 238,204 nm (Fe), 285,213 nm (Mg), 257,610 nm (Mn), 177,434 nm (P), 290,880 nm (V) e 213,857 nm (Zn).

As determinações de As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb e V foram feitas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) empregando um espectrômetro modelo Elan DRC II (PerkinElmer-SCIX, Thornhill, Canadá), equipado com nebulizador concêntrico, câmara de nebulização ciclônica e tocha com injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. A potência foi de 1400 W e a vazão de argônio foi de 15,0, 1,2 e 1,15 L min, para o gás do plasma, auxiliar e de nebulização, respectivamente. As medições foram feitas utilizando os isótopos ⁷⁵As, ¹¹⁴Cd, ⁵⁹Co, ⁵³Cr, ⁹⁸Mo, ⁵⁸Ni e ²⁰⁷Pb.

A determinação de Hg foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado por injeção em fluxo com geração de vapor frio (FI-CVG-ICP-MS), utilizando o mesmo equipamento, com o acoplamento do sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio. Para todas as medições por ICP OES e por ICP-MS, o plasma foi gerado a partir de argônio (99,996% de pureza, White Martins - Praxair, São Paulo, SP, Brasil).

A determinação de fluoreto foi efetuada por potenciometria (modelo 781 Metrohm, Herisau, Suíça) equipado com eletrodo seletivo (ISE) para fluoreto (modelo 6.0502.150, Metrohm). O procedimento de análise seguiu metodologia conforme descrito em APHA (2012)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos após as determinações estão apresentados na Tabela 1 para Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn. Os resultados demonstram que as concentrações dos contaminantes nas amostras de lodo (seco ou *in natura*) em relação à amostra de Fosfátio comercial são similares; ou encontram-se em níveis inferiores de concentração. Os resultados encontrados para a amostra de lodo seco permitem deduzir que não ocorreu contaminação durante o processo de secagem e possíveis variações de concentração entre lodo seco e *in natura* podem estar relacionadas a variações de concentração no efluente. Em comparação com a cal hidratada é possível verificar que não ocorre contaminação significativa pelo uso da cal como matéria-prima no processo de precipitação do fosfato. Os dados obtidos na Tabela 1 corroboram com informações encontradas por Steinmetz e colaboradores (2009), que demonstrou que a ocorrência de metais nos dejetos tem relações com a qualidade nutricional dos suínos.

CONCLUSÕES

A determinação de contaminantes inorgânicos no fosfato recuperado de dejetos de suínos permite concluir que o produto apresenta baixo risco e pode apresentar características satisfatórias para substituição ao fosfato bicálcico comercial.

Por fim, os resultados obtidos neste estudo servirão de base para continuidade de estudos nutricionais para avaliar a possibilidade de utilização do fosfato recuperado em substituição ao uso da matéria-prima comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA, 2012. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.
- N. S. Bolan, D. C. Adriano, S. Mahimairaja, Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2004, 34 (1), p.291 – 338.
- FERNANDES, G.W.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; SZOGI, A.; VANOTTI, M.; FLORES, E.M.M.; DRESSLER, V.L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil, Environ. Tech., 33(14), 2012, p.1677-1683.
- MIELE, M.; KUNZ, A.; CORRÊA, J.C.; BORTOLI, M.; STEINMETZ, R.L.R. Impacto econômico de um sistema de tratamento dos efluentes de biodigestores. ANAIS do XL Congresso Brasileiro De Engenharia Agrícola – CONBEA, 24 a 28 julho de 2011.
- TAFLIK, T.; DUARTE, F.A.; FLORES, E.L.M.; ANTES, F.G.; PANIZ, J.N.; FLORES, E.M.M.; DRESSLER, V.L. Determination of bromine, fluorine and iodine in mineral supplements using pyrohydrolysis for sample preparation. J Braz. Chem. Soc. 2012, 23 (3), p. 488-495.
- VANOTTI, M.B.; SZÖGI, A.A.; HUNT, P.G.; Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater. Transactions of ASAE, 46 (6), 2003, p.1665-1674.

Tabela 1. Resultados para determinação de metais por ICP OES (Al, Cu, Fe, Mn, V e Zn), ICP-MS (As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni e Pb), ISE (F) e FI-CVG-ICP-MS (Hg) em amostras de lodo seco, lodo “*in natura*”, Fosfórcio comercial para nutrição animal e cal hidratada.

Elemento	Lodo seco*		Lodo <i>in natura</i>		Fosfórcio		Cal hidratada	
	Média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV (%)						
Al	359	3,0	1136	3,0	905	1,6	1409	5,5
As	0,4	16,9	2,0	7,0	4,1	3,3	1,4	8,2
Cd	< 0,25		0,29	8,6	5,91	3,5	< 0,25	
Co	1,6	4,0	3,9	3,8	3,0	3,7	1,7	2,6
Cr	< 0,5		3,1	2,5	110	3,6	< 0,5	
Cu	40,7	1,9	156	2,0	18,7	1,8	< 0,5	
F	103	2,0	808	3,0	1019	7,0	496	4,0
Fe	711	5,5	1033	4,0	3991	1,0	1027	3,7
Hg	0,006	16,7	0,037	1,8	0,010	8,7	0,004	25,0
Mn	221	5,4	534	3,0	614	1,1	57,3	3,5
Mo	0,6	6,6	3,2	9,7	3,9	1,2	< 0,25	
Ni	4,5	4,6	15,0	4,7	24,4	3,2	14,3	8,8
Pb	3,2	5,8	1,4	8,8	3,2	5,3	1,2	1,2
V	16,8	5,6	24,1	4,0	131	0,4	25,1	3,9
Zn	107	1,1	773	9,0	211	2,2	11,6	10,2

*Os resultados representam a média, e o coeficiente de variação de seis determinações por amostra; cv = coeficiente de variação.