



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**REMOÇÃO DE FOSFATO DE EFLUENTES DERIVADOS DA  
SUINOCULTURA.**

**GREGORI BARP**

**Orientador:** Professor Dr. Nito Angelo Debacher

**Co-Orientadora:** Me. Ligia C. C. Rosenbrock

Florianópolis  
Novembro/2019

Gregori Barp

**REMOÇÃO DE FOSFATO DE EFLUENTES DERIVADOS DA  
SUINOCULTURA.**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio II (QMC 5512)

Florianópolis  
Novembro/2019

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram a traçar esta caminhada em minha carreira acadêmica na conclusão deste curso de graduação.

Primeiramente agradeço a Deus pelas oportunidades recebidas, sabedoria adquirida e pelo dom da vida.

Em especial agradeço aos meus pais Ademir Hilário Barp e Ana Lorena Prado Barp, principalmente a minha mãe pelo apoio financeiro, dedicação, exemplo de caráter.

Ao meu irmão Murilo Augusto Barp por ter contribuído diretamente com seus recursos para a realização deste sonho, e a todos meus familiares, pelo tempo que deixamos de estar juntos ao longo dessa graduação.

A minha querida, amorosa e dedicada esposa Fernanda Peretti Barp, quero agradecer por ter me aguentado no decorrer da realização deste sonho, pelo seu cuidado, zelo, apoio e compreensão.

Ao professor Nito Angelo Debacher e a Ligia C. C. Rosenbrock, pela confiança depositada e por todo apoio durante a realização deste trabalho.

Agradecimento a Agtec na obtenção da amostra, e aos professores: Luiz A. S. Madureira, Luciano Vitali por terem disponibilizado matérias didáticos na construção deste trabalho e ao colega de curso Lucas Palmas Mattos por estar ao lado dando forças e ajudando com seu tempo disponível.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Departamento de Química da UFSC por todo o suporte oferecido.

## RESUMO

A utilização de fertilizantes do tipo NPK (nitrogênio fósforo e potássio) na agricultura vem crescendo exponencialmente uma vez que esses compostos são os principais nutrientes para o crescimento das plantas. Resíduos provenientes da suinocultura, por exemplo, possuem grandes quantidades de NPK principalmente o fósforo na forma de fosfato, portanto este resíduo pode ser uma ótima fonte de adubo para a agricultura. No entanto o fosfato, causa a eutrofização de afluentes quando lixiviado, sendo necessário o controle da aplicação do resíduo suíno na agricultura ou sua remoção para posterior utilização. Neste contexto o objetivo do trabalho é remover fosfato da porção líquida dos resíduos da suinocultura como forma de controle e fonte de renda para o agricultor. A metodologia padrão empregada para determinação de fósforo na forma de fosfato nas amostras sintéticas e na amostra real proveniente de resíduos da suinocultura foi a SM – 4500P E, é um método consolidado para determinação deste analito, sendo que as leituras das concentrações deste analito são realizadas utilizando a técnica de espectrometria de absorção molecular no visível. Contudo foi possível obter um bom resultado usando cloreto de cálcio como agente precipitante para a obtenção de fosfato de cálcio para posterior utilização como fertilizante a base de fósforo.

**Palavras-chave:** NPK, SM – 4500P E, Tratamento de Efluentes, Fosfato.

## Lista de Ilustrações

<b>Figura 1:</b> Pulverização do resíduo proveniente do tratamento secundário.....	12
<b>Figura 2:</b> Estrutura química do íon fosfato.....	13
<b>Figura 3.</b> Ligante EDTA.....	26
<b>Figura 4.</b> Complexo de metal com EDTA.....	26
<b>Figura 5:</b> Amostras sintéticas precipitadas com diferentes pHs após adição de solução de fosfato e solução de cloreto de cálcio.....	30
<b>Figura 6:</b> Diagrama de especiação para o ácido fosfórico em função do pH.....	32
<b>Figura 7:</b> Determinação do comprimento de onda máximo do complexo fosfomolibdato nas concentrações de $10 \mu\text{molL}^{-1}$ e $20 \mu\text{molL}^{-1}$ .....	33
<b>Figura 8A:</b> Sequência de amostras lidas em espectrofotômetro para construção da curva de calibração.....	33
<b>Figura 8B:</b> Curva de calibração para determinação do fosfato de cálcio.....	34
<b>Figura 9:</b> Razão Ca/Phte.....	35
<b>Figura 10A:</b> Tratamento do resíduo da suinocultura com $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$ .....	36
<b>Figura 10B:</b> Amostra antes (1) e após (2) término do tratamento.....	36
<b>Figura 11A:</b> Varredura em espectrofotômetro que trabalha na região do UV.....	37
<b>Figura 11B:</b> Varredura em espectrofotômetro que trabalha na região do visível.....	38

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Composição geral média dos resíduos suínos.....	11
<b>Tabela 2:</b> Abundância de alguns elementos químicos em diferentes meios.....	13
<b>Tabela 3:</b> Potenciais de oxidação.....	19
<b>Tabela 4:</b> Reagentes que foram utilizados neste trabalho.....	22
<b>Tabela 5:</b> Variação do pH.....	31
<b>Tabela 6:</b> Ração Ca/Phte na solução inicial .....	35
<b>Tabela 7:</b> Concentrações de $PO_4^{-3}$ obtidas nas duas amostras.....	36
<b>Tabela 8:</b> Concentrações de fosfato obtidas antes e após precipitação da parte aquosa e na parte sedimentar.....	39

## Lista de abreviaturas e siglas

<b>Ca/Phte</b>	razão cálcio/fosfato
<b>EDTA</b>	ácido etileno diamino tetraacético
<b>h<math>\nu</math></b>	energia
<b>K<sub>ps</sub></b>	produto de solubilidade
<b>NBR</b>	Normas Técnicas
<b>OH<math>\cdot</math></b>	radical hidroxila
<b>pH</b>	potencial hidrogeniônico
<b>SM</b>	standard Methods
<b>UV – Vis</b>	Região do ultravioleta – visível (200 a 100 nm)
<b><math>\epsilon</math></b>	coeficiente de absorvidade molar
<b><math>\lambda_{\max}</math></b>	comprimento de onda máximo
<b><math>\lambda</math></b>	comprimento de onda

## SUMÁRIO

Resumo	iv
Lista de ilustrações	v
Lista de tabelas	vi
Lista de abreviaturas e siglas	vii
1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	10
2.1. Resíduos da suinocultura.....	10
2.2. Fosfato.....	12
2.3. Precipitação de fosfato e técnicas de medidas.....	15
2.3.1. <i>Precipitação de fósforo com ferro e alumínio</i> .....	15
2.3.2. <i>Precipitação de fósforo com cálcio</i> .....	15
2.3.3. <i>Técnica espectrofotometria UV-Vis</i> .....	17
2.4. Princípio da determinação de fosfato por espectrofotometria.....	18
2.5. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes.....	19
2.5.1. <i>Sistemas de processos oxidativos avançados utilizando luz solar</i> .....	19
3. OBJETIVOS.....	21
3.1. Objetivo geral.....	21
3.2. Objetivos específicos.....	21
4. METODOLOGIA.....	22
4.1. Reagentes.....	22
4.2. Equipamentos.....	22
4.3. Determinação de fosfato nas amostras sintéticas.....	23
4.3.1. <i>Preparo das soluções utilizadas para análise de fosfato</i> ....	23
4.4. Metodologia analítica para determinação de fosfato.....	25

<b>4.4.1. Medida espectrofotometria Vis.....</b>	<b>25</b>
<b>4.4.2. Titulação de cálcio com EDTA.....</b>	<b>26</b>
<b>4.5. Preparo da curva de calibração.....</b>	<b>27</b>
<b>4.6. Variação do pH e obtenção da maior massa de precipitado na forma de fosfato de cálcio.....</b>	<b>27</b>
<b>4.7. Determinação da razão cálcio/fosfato em pH 7.....</b>	<b>28</b>
<b>4.8. Remoção de fosfato da amostra proveniente do resíduo da suinocultura.....</b>	<b>28</b>
<b>4.9. Tratamento dos resíduos gerados na execução deste trabalho.....</b>	<b>29</b>
<b>4.9.1. Tratamento da amostra proveniente da suinocultura após o processo de remoção de fosfato.....</b>	<b>30</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>30</b>
<b>5.1. Variação do pH e formação de precipitado de fosfato de cálcio para amostra sintética.....</b>	<b>30</b>
<b>5.2. Determinação do comprimento de onda máximo da solução sintética de fosfato.....</b>	<b>32</b>
<b>5.3 Curva de calibração.....</b>	<b>33</b>
<b>5.4 Razão Ca/Phte.....</b>	<b>34</b>
<b>5.5 Remoção de fosfato na amostra real proveniente de resíduos da suinocultura.....</b>	<b>35</b>
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>40</b>
<b>7. PROPOSTA DE PLANTA PILOTO.....</b>	<b>41</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>42</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O estado de Santa Catarina destaca-se no cenário nacional como o maior produtor de suínos. Esta atividade, no entanto, gera um enorme volume de resíduos de difícil manejo que precisam de tratamento adequado devido sua alta complexidade e elevados teores de nutrientes solúveis que podem contaminar o solo e o lençol freático. Uma vez que estes nutrientes importantes para a agricultura como fertilizantes a base de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK).

Todavia, quando em excesso, esses resíduos acabam por gerar desequilíbrio ambiental promovendo a eutrofização de corpos hídricos e acarretando o crescimento descontrolado de plantas aquáticas. Desta forma verifica-se a potencialidade para criação de um projeto de pesquisa cuja motivação está baseada na remoção de fosfato derivado do resíduo da suinocultura.

Portanto o tratamento correto dos resíduos pode gerar diferentes produtos de uso tanto industrial quanto para uso direto na agricultura, além de reduzir o impacto ambiental, podendo ser fonte de renda tanto ao suinocultor quanto ao agricultor.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Resíduos da suinocultura

Segundo a norma NBR 10004 resíduos sólidos são todos os resíduos que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cuja particularidade torne inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água. <sup>1</sup>

De acordo com a norma NBR 10004, os resíduos gerados pela suinocultura são considerados de difícil tratamento devido sua alta complexidade e composição como pode ser observado na **Tabela 1**.

**Tabela 1:** Composição geral média dos resíduos suínos.

<b>Variável</b>	<b>Mínimo (mg/L)</b>	<b>Máximo (mg/L)</b>	<b>Média (mg/L)</b>
DBO	11.530,20	38.448,00	24.989,10
Sólidos Totais	12.697,00	49.432,00	31.064,50
Sólidos Voláteis	8.429,00	39.024,00	23.726,50
Sólidos Fixos	4.268,00	10.408,00	7.338,00
Sólidos em Suspensão	220,00	850,00	535,00
Nitrogênio Total	1.660,00	3.710,00	2.685,00
Fósforo Total	320,00	1.180,00	750,00
Potássio Total	260,00	1.140,00	700,00

Fonte: Levantamento de dados da geração e caracterização de dejetos na suinocultura em fase de creche e terminação.

<https://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/423/1/ArlanSoler.pdf>

Na **Tabela 1**, aparecem altos valores da demanda biológica de oxigênio DBO, um indicativo que determina a quantidade de matéria orgânica biodegradável <sup>2</sup>, altos valores de materiais sólidos e materiais sólidos em suspensão que podem ser precipitados, e grandes quantidades de nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio. Estes últimos, quando em grandes quantidades contaminam o solo, corpos hídricos e o lençol freático, sendo necessário um tratamento adequado antes da sua destinação final.

O tratamento de resíduos da suinocultura é realizado em várias etapas: O tratamento primário é feito em um decantador visando a separação sólido/líquido, sendo os sólidos usados como fertilizante orgânico. O tratamento secundário da parte líquida pode ser realizado em lagoas anaeróbias convencionais ou em biodigestores de duas maneiras: em lagoas anaeróbias convencionais possibilitando a remoção da carga orgânica e de coliformes fecais por processos anaeróbios com auxílio de um aerador; ou em um biodigestor para degradar a matéria orgânica e produzir gás metano usado para gerar energia. A parte aquosa remanescente, tanto após passagem pela lagoa anaeróbia convencional ou pelo biodigestor, é composta de matéria orgânica solúvel, as substâncias húmicas, que podem ser degradadas por processos oxidativos, e matéria insolúvel, lignina e celulose. A matéria inorgânica, como nitrogênio, fósforo e potássio pode ser pulverizada nas lavouras conforme mostrado na

**Figura 1**, sempre respeitando os limites máximos segundo as normativas vigentes. <sup>3,4</sup>



**Figura 1:** Pulverização do resíduo proveniente do tratamento secundário.

Fonte: UNIVASTES. Disponível em:

<https://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/423/1/ArlanSoler.pdf>

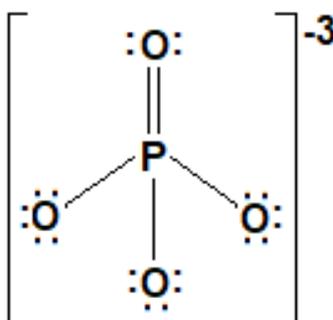
A demanda de fósforo na forma de fosfato é determinada pelo cálculo da necessidade do solo com base na sua composição e na composição do resíduo suíno observando a instrução normativa. <sup>5</sup>

Portanto, o enfoque deste projeto está fundamentado na remoção do fosfato da porção líquida do resíduo da suinocultura para uso comercial. Também auxilia o suinocultor a respeitar a legislação ambiental que segundo a resolução CONAMA 357/05 os limites de para o lançamento em efluentes de fósforo é de  $0,025 \text{ mgL}^{-1}$  o que evita a eutrofização dos corpos hídricos. <sup>6</sup>

## 2.2. Fosfato

Fosfato é um ânion trivalente composto por fósforo interagindo com quatro moléculas de oxigênio como mostra a **Figura 2**. Sabe-se que o fósforo é o

décimo primeiro elemento mais abundante da crosta terrestre (**Tabela 2**), sendo encontrado majoritariamente, quando em condições normais, na forma de íon fosfato e à temperatura ambiente é encontrado na forma sólida. <sup>7,8</sup>



**Figura 2:** Estrutura química do íon fosfato.

**Tabela 2:** Abundância de alguns elementos químicos em diferentes meios.

N° Atômico	Símbolo	Elemento	Abundância Crosta Terrestre (%)	Abundância Água do Mar (%)
8	O	Oxigênio	46,1	85,7
14	Si	Silício	28,2	0,0002
13	Al	Alumínio	8,23	2E-07
26	Fe	Ferro	5,63	2E-07
20	Ca	Cálcio	4,15	0,0412
11	Na	Sódio	2,36	1,08
12	Mg	Magnésio	2,33	0,13
19	K	Potássio	2,09	0,0399
22	Ti	Titânio	0,565	1E-07
1	H	Hidrogênio	0,14	10,8
15	P	Fósforo	0,105	6E-06
25	Mn	Manganês	0,095	2E-08
9	F	Flúor	0,0585	0,0001
56	Ba	Bário	0,0425	1E-06
38	Sr	Estrôncio	0,037	0,0008

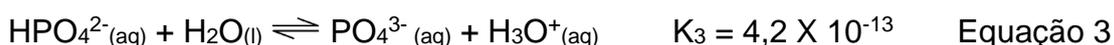
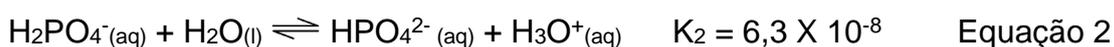
Fonte: [https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/abundancia\\_elementos.htm](https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/abundancia_elementos.htm)

O fosfato constitui a principal fonte de fósforo para o crescimento das plantas, sendo comumente usados em fertilizantes na forma composta por nitrogênio, fósforo e potássio, NPK. O fosfato e derivados são também muito

usados na indústria de detergentes e inseticidas. <sup>7</sup> Sendo apontado como o principal responsável pela eutrofização não natural de ecossistemas, devido ao crescimento exacerbado de algas pelo excesso de nutrientes. <sup>9,10</sup>

A eutrofização é causada principalmente pelo acúmulo de fósforo em ambientes lênticos e lóticos em conjunto com o nitrogênio, assim potencializando a diminuição de oxigênio e o aumento da mortalidade de peixes. <sup>11</sup> A eutrofização pode ocorrer de duas formas: natural ou não natural. Quando natural, é lento e contínuo, resultado da contribuição de nutrientes trazidos pelas chuvas por processos de lixiviação, podendo ser chamado de envelhecimento natural dos ambientes aquáticos. Quando de origem antropogênica (não natural) é dinâmico e rápido, e os nutrientes possuem diferentes origens, sendo: efluentes domésticos, efluentes industriais e por atividades agrícolas, causando o envelhecimento precoce do ecossistema. No meio aquático o fosfato apresenta-se na forma iônica ou complexada e suas formas usuais incluem o ortofosfato, polifosfato e fosfato orgânico. <sup>9,10</sup>

As diferentes formas mostradas nas equações de 1 a 3, sempre se referem ao íon fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$ , relacionadas pelos equilíbrios iônicos definidos por constantes de equilíbrio, coexistindo nas formas de: <sup>12</sup>



Essas formas encontram-se em pHs 2,15; 7,20 e 12,38 respectivamente. Conforme Esteves (1998) <sup>9</sup>, o fosfato presente no ecossistema aquático provém de fontes, naturais e antropogênicas. Nas fontes naturais encontram-se nas rochas das bacias hidrográficas ou bacias de drenagem onde, a água da chuva escorre erodindo o fosfato presente nos minerais primários, mantendo sua composição inalterada. Além das fontes citadas anteriormente, são também fontes naturais os materiais particulados presentes na atmosfera e os fosfatos provenientes da decomposição de organismos de origem alóctone, ou seja, a produção é dada fora do sistema e transferida para dentro do mesmo. Sendo as fontes antropogênicas os esgotos domésticos, agrícolas, industriais e material particulado de origem industrial contido na atmosfera. <sup>13</sup>

## 2.3. Precipitação de fosfato e técnicas de medidas

Os processos para a remoção do fosfato em efluentes consistem em: processos físicos, caracterizado pelo alto custo, biológicos, com baixa eficiência de remoção e químicos por precipitação onde são utilizados íons metálicos. <sup>14</sup>

A precipitação química do fosfato é provocada pela adição de sais de íons metálicos que formam precipitados de fosfato moderadamente solúveis ou insolúveis. Os íons metálicos mais utilizados são o cálcio, alumínio e ferro. <sup>10</sup>

### 2.3.1. Precipitação de fosfato com ferro e alumínio

Sais de ferro e alumínio são comumente usados na precipitação do fosfato devido à formação de sais insolúveis ou pouco solúveis. A eficiência do processo pode alcançar até 95%, no entanto o precipitado formado não possui aplicação comercial. Os mais utilizados são  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como mostrado nas equações 4 e 5. <sup>15</sup>

Precipitação de fosfato de alumínio, Eq. 4:



Precipitação de fosfato de ferro, Eq. 5:



### 2.3.2. Precipitação de fosfato com cálcio

A precipitação do fosfato pela adição de cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), (Equação 6) é uma alternativa de baixo custo de insumos, fácil manuseio, sendo o hidróxido de cálcio a principal forma reagente de uso industrial. <sup>10,15</sup>



Como o hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  apresenta  $K_{\text{ps}} = 1,0 \times 10^{-5}$ , apenas uma pequena quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  estará disponível para a formação de precipitação com fosfato, resultando em baixa eficiência de precipitação, Equação 7.



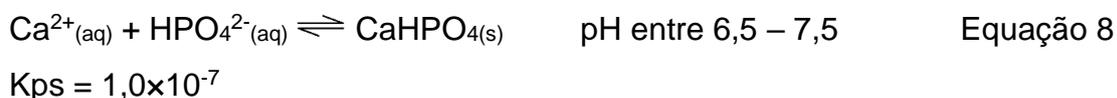
A partir da reação mostrada na equação 7, o hidróxido de cálcio é adicionado ao efluente aumentando o pH naturalmente devido ao aumento de íons hidróxido, os íons cálcio em excesso reagem com o fosfato para precipitar a hidroxiapatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ .<sup>10</sup> A eficiência de remoção varia de 75% a 85% em pH entre 8,0 – 8,5 sendo este processo utilizado como pré-tratamento de efluentes domésticos antes do tratamento biológico.<sup>16</sup>

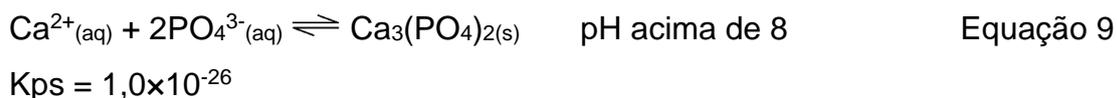
O hidróxido de cálcio pode atuar como clarificante de material particulado em condições de pH e alcalinidade adequados, além da hidroxiapatita ser de grande interesse das indústrias de fertilizantes.<sup>15</sup>

Precipitação de fosfato com cloreto de cálcio:

Outra possibilidade seria obter precipitação de fosfato de cálcio usando cloreto de cálcio, um reagente solúvel que, quando em solução, apresenta grande quantidade  $\text{Ca}^{2+}$  livre para a reação de precipitação de fosfato de cálcio conforme mostrado nas equações 8 e 9.

Sendo esta alternativa empregada no estudo deste projeto devido que uma grande quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  estará disponível para a reação de precipitação com fosfato.





Algumas técnicas de análise podem ser usadas para determinar fosfato em meio aquoso, sendo uma delas a técnica de espectrofotometria no visível, que será aplicada neste estudo.

### 2.3.3. Técnica espectrofotometria UV-Vis

A espectrofotometria (espectrometria de absorção molecular UV/Vis) é uma técnica que relaciona a interação da matéria em termos de emissão e/ou absorção da radiação, na região do ultravioleta que compreende comprimentos de onda entre 200 nm até 400 nm, e visível compreendendo comprimentos de onda entre 400 nm até 1000 nm, obtendo assim os respectivos espectros. Os espectros são usados para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas e orgânicas. A fonte de radiação emite todos os comprimentos de onda, que passam por um monocromador, que, através de uma rede de difração, seleciona uma faixa estreita de comprimento de onda. A radiação selecionada percorre a amostra onde o sinal proveniente da mesma é detectado gerando corrente elétrica sendo proporcional à intensidade de energia radiante incidente. <sup>17</sup>

Em geral, a absorvância é proporcional à concentração de moléculas que absorvem luz de um determinado comprimento ou faixa de comprimento de onda. A dependência linear da absorvância com a concentração e o caminho óptico é mostrada na Lei de Lambert Beer (Equação 10) sempre respeitando o limite de detecção do equipamento. <sup>18</sup>

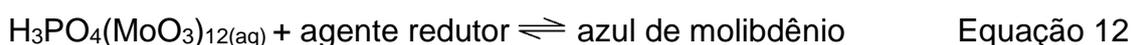
$$A = \epsilon bc \quad \text{Equação 10}$$

Onde: b é o caminho óptico da amostra, c é a concentração da amostra absorvente e  $\epsilon$  é a absorvidade molar característica da amostra.

Experimentalmente faz-se a curva analítica através de um gráfico de Absorvância (Abs) por c (concentração molar, M), onde o coeficiente angular é igual a  $b\epsilon$ . Conhecendo-se o caminho óptico (cm), temos o  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).<sup>18</sup>

#### 2.4. Princípio da determinação de fosfato por espectrofotometria

Este método baseia-se na reação em meio ácido do fosfato (Equação 11) com o molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio, formando o complexo do ácido fosfomolibdico cuja redução utilizando ácido ascórbico resulta no complexo de fosfomolibdato (Equação 12), com coloração azul intensa.<sup>12</sup>



Segundo Carmouze (1994)<sup>12</sup>, tal reação de redução é lenta e, portanto, deve-se adicionar um catalisador, como o tartarato de antimônio potássio. A quantidade do complexo azul fosfomolibdênio formado é proporcional à concentração de fósforo presente como fosfato inorgânico na amostra de água, de modo que o fósforo será quantificado por espectrofotometria na região do visível.

#### 2.5. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes

Processos de oxidativos avançados é um conjunto de processos de oxidação química usados para realizar a degradação da matéria orgânica, consistindo na completa oxidação de compostos orgânicos, convertendo-os em dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ).<sup>19</sup>

Esses processos avançados possuem características similares, visando à formação e a utilização de radicais hidroxila ( $OH\cdot$ ), sendo espécies altamente reativas podendo degradar compostos orgânicos persistentes, pois possui um

alto valor de potencial de oxidação. A **Tabela 3** mostra o poder oxidante do radical hidroxila (OH·) comparado com outros oxidantes utilizados.<sup>20</sup>

**Tabela 3:** Potenciais de oxidação.

<b>Agente Oxidante</b>	<b>Potencial de Oxidação (eV)</b>
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: SAGGIORO, 2014.<sup>20</sup>

Esses processos podem ser divididos em processos heterogêneos e processos homogêneos.

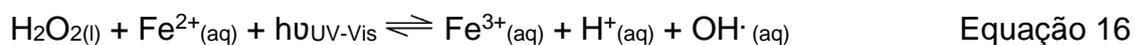
### **2.5.1. Sistemas de processos oxidativos avançados utilizando luz solar**

Os processos oxidativos avançados utilizando luz solar podem ser divididos em processos de fotocatalise heterogênea e fotocatalise homogênea. Processos de fotocatalise heterogênea ativada por luz solar usando semicondutores como dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), utiliza a faixa do ultravioleta próximo do espectro em comprimentos de onda entre 300 – 400 nm para a formação do radical OH· como mostra as equações 13, 14 e 15.<sup>19</sup>



Quando formado o radical OH·, comporta-se como radical livre abstraindo átomos de H das moléculas orgânicas ou adicionando-se às ligações duplas C=C quando presentes, sendo um processo mais eficiente comparado a outros como o foto-Fenton.<sup>19,21</sup>

Já nos processos de fotocatalise homogênea ativada por luz solar, processo foto-Fenton, o mesmo utiliza luz em comprimentos de onda inferiores a 580 nm. Este processo utiliza íons  $\text{Fe}^{2+}$  na presença de luz solar para a formação de  $\text{H}^+$ , radical  $\text{OH}\cdot$  e íons  $\text{Fe}^{3+}$  como mostra a equação 16. <sup>20</sup>



Como a reação forma íons  $\text{H}^+$ , o pH do meio diminui, sendo esse um ponto negativo além da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao meio e a necessidade da remoção de íons ferroso no final do tratamento. <sup>20</sup>

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Propor um método para remover fosfato de resíduos líquidos provenientes da suinocultura de forma a ser usado como fertilizante.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Preparar soluções e amostras sintéticas do fosfato;
- Otimizar as condições experimentais para determinação de fosfato por espectrofotometria Vis, usando técnica SM 4500-P E;
- Construção da curva de calibração usando a lei de Lambert Beer;
- Determinar a composição química da amostra proveniente de efluentes derivados da suinocultura;
- Obter as condições ideais de precipitação de fosfato em amostra sintética de concentração conhecida, variando o pH e a concentração de cloreto de cálcio;
- Obter precipitado de fosfato de cálcio para aplicação como fertilizante na agricultura, utilizando cloreto de cálcio como agente precipitante.
- Determinar a quantidade de fosfato de cálcio precipitado por volume de amostra do efluente.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Reagentes

Todos os reagentes empregados neste trabalho são de grau analítico e usados sem tratamento prévio como mostrado na **Tabela 4**, adquiridos de fontes comerciais fornecidos diretamente ao Laboratório 104 de Química Analítica do Departamento de Química da UFSC, onde foi realizado o trabalho.

**Tabela 4:** Reagentes que foram utilizados neste trabalho.

Descrição	Fórmula Molecular	Fabricante	Pureza
Ácido Ascórbico	$C_6H_8O_6$	NUCLEAR	P. A
Ácido Clorídrico	HCl 1M	NUCLEAR	P. A
Ácido Nítrico	$HNO_3$	NEON	P. A
Ácido Sulfúrico	$H_2SO_4$	IMPEX	P. A
Cloreto de Cálcio	$CaCl_2$	RIEDEL-DE HAER	P. A
Fosfato Monobásico de Potássio	$KH_2PO_4$	VETEC	P. A
Hidróxido de Sódio	NaOH	CRQ	P. A
Molibdato de Amônio	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	VETEC	P. A
Tartarato de Antimônio e Potássio	$K(SbO)C_6HO_6$	VETEC	P. A
Oxalato de Sódio	$Na_2C_2O_4$	NUCLEAR	P. A
Permanganato de Potássio	$KMnO_4$	NUCLEAR	P. A
Persulfato de Potássio	$K_2S_2O_8$	NUCLEAR	P. A
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2$	Labsynth	15%
Suporte para (Cimentinho) <sup>TM</sup>	TiO <sub>2</sub> CaSO <sub>4</sub> , Ca(AIO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub> , WEBER	

### 4.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para este trabalho foram: espectrofotômetro Kasuaki Vis que opera na região de comprimentos de onda entre 400 – 1000 nm, espectrofotômetro Kasuaki UV que opera na região de comprimentos de onda

entre 200 – 400 nm, pHmetro portátil Kasvi, forno tipo mufla EDGCON 3P 1800 e estufa para esterilização e secagem ssa Solidsteel 11L.

### **4.3. Determinação de fosfato nas amostras sintéticas**

Para a determinação de fosfato nas amostras, seguiu-se o procedimento SM - 4500-P E <sup>22</sup>, variando-se as concentrações das soluções. Este é um método consolidado para determinação de fosfato utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica no visível com concentração mínima detectável de 10 µg de fosfato por litro ou 0,10 µmol por litro de fosfato nas amostras.

A determinação do fosfato foi realizada em meio ácido usando o molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio formando o complexo de ácido fosfomolibdico (Equação 11). Este complexo é reduzido usando o ácido ascórbico formando o composto fosfomolibdato, de coloração azul intensa (Equação 12) podendo ser analisado por um espectrofotômetro que opera na região do visível.

#### **4.3.1. Preparo das soluções utilizadas para análise de fosfato**

- Solução de ácido ascórbico:

Foi dissolvido 1,0 g de ácido ascórbico em 10 mL de água deionizada.

- Solução estoque molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio:

Foram dissolvidos 2,5 g de molibdato de amônio em 40 mL de água deionizada aquecida. Sobre à solução em temperatura ambiente foram lentamente adicionados 60 mL de uma solução de ácido sulfúrico 9M. 2) Foram dissolvidos 0,03 g de tartarato de antimônio e potássio em 20 mL de água deionizada. As soluções de molibdato e tartarato foram misturadas e avolumadas em um balão de 250 mL em água deionizada.

- Solução estoque de fosfato (0,01 molL<sup>-1</sup>):

Foram dissolvidos 0,136 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em balão 100 mL em água deionizada.

- Solução de fosfato (0,001 molL<sup>-1</sup>):

Pipetou-se 10 mL da solução estoque de fosfato e avolumou em 100 mL de água deionizada. No qual foi preparado a curva de calibração.

- Solução de fosfato ( $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ):

Foram dissolvidos 1,36 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em balão 100 mL em água deionizada. Usado para o estudo da precipitação de fosfato variando do pH. Usado para o estudo da razão Ca/Phte.

- Solução de fosfato ( $0,25 \text{ molL}^{-1}$ ):

Foram dissolvidos 3,40 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em balão 100 mL em água deionizada. Usado para o estudo da precipitação de fosfato variando do pH.

- Solução MIX:

Mediu-se o volume de 40 mL da solução estoque de molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio junto com a solução de ácido ascórbico 10 mL e avolumados em balão de 250 mL em água deionizada.

- Solução de persulfato de potássio:

Foram dissolvidos 1,25 g de persulfato de potássio com adição de 1,25 mL de ácido sulfúrico para volume final de 25 mL em água deionizada.

- Solução padrão de oxalato de sódio  $0,005 \text{ mol/L}$ :

Foram dissolvidos 0,67 g oxalato de sódio previamente seco em estufa há  $110^\circ\text{C}$  por uma hora, em água deionizada quente e avolumados em balão de 1000 mL em água deionizada.

- Solução de permanganato de potássio  $0,0025 \text{ mol/L}$ :

Dissolveu-se 0,39 g de permanganato de potássio, em água de deionizada aquecida até ebulição por 30-60 minutos, deixado resfriar e filtrado. Ao filtrado adicionou-se uma solução sulfúrico-crômica e avolumado em balão de 1000 mL em água deionizada.

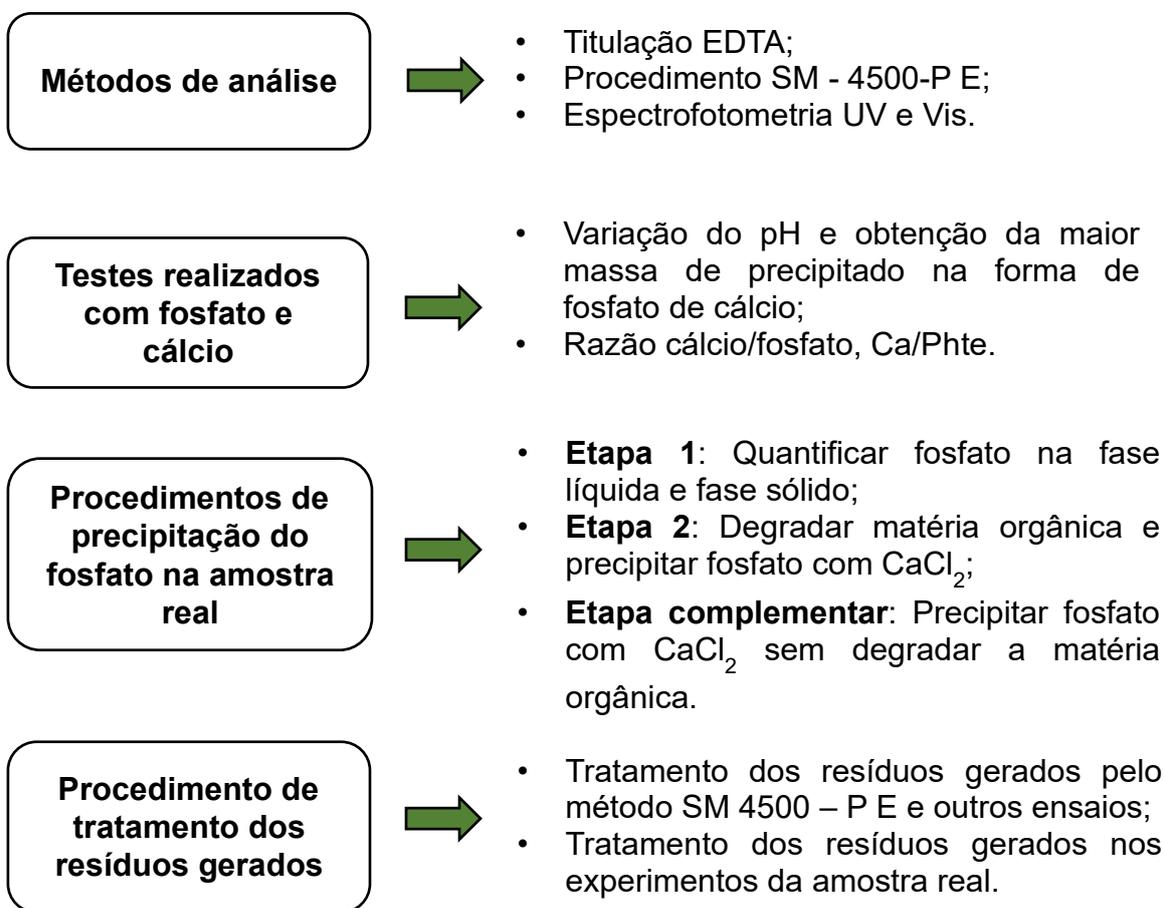
- Solução de cloreto de cálcio  $0,10 \text{ mol/L}$ :

Pesou-se a massa de 1,29 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e avolumado em balão 100 mL em água deionizada. Usado para o estudo da razão Ca/Phte.

- Solução de cloreto de cálcio  $0,25 \text{ mol/L}$ :

Pesou-se a massa de 3,22 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e avolumado em balão 100 mL em água deionizada. Usado para o estudo da precipitação de fosfato variando do pH.

#### 4.4. Metodologia analítica para determinação de fosfato



##### 4.4.1. Medida espectrofotometria Vis

Usou-se um espectrofotômetro Kasuaki Vis, variando-se o comprimento de onda entre 400 – 900 nm para determinar o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{max}}$ ) no qual a espécie alvo apresente maior absorvância. Os resultados foram comparados com a literatura sabendo-se que os valores de comprimento de onda máximo são entre 880 nm<sup>22</sup> e 885 nm<sup>12</sup> para a espécie alvo, fosfomolibdênio com coloração azul intensa.

Uma vez confirmada  $\lambda_{\text{max}}$ , foi construído uma curva de calibração a partir da solução de fosfato 0,001 molL<sup>-1</sup> em diversas concentrações visando



Este método de titulação será usado a fim de determinar a concentração do íon cálcio presente na razão cálcio/fosfato, Ca/Phte.

#### 4.5. Preparo da curva de calibração

Foram preparadas 8 soluções sintéticas de 100 mL para fazer a curva de calibração. Em balões volumétricos de 100 mL, adicionou-se 20 mL da solução MIX, em seguida, colocou-se em cada balão volumes de 0 mL, 0,25 mL, 0,5 mL, 1,0 mL, 2,0 mL, 3,0 mL, 4,0 mL e 5 mL de solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,001 \text{ molL}^{-1}$ . Obtendo-se desta forma as concentrações respectivamente de 0, 2,5, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 e 50,0  $\mu\text{molL}^{-1}$ , avolumados com água deionizada.

As soluções foram homogeneizadas e deixadas em repouso por 30 minutos até a estabilização da cor. Em seguida foram realizadas as medições de absorvância para cada solução no comprimento de onda de 880 nm. Este procedimento permitiu determinar o LOD (Limite de detecção – do inglês, *limit of detection*) pela observação da menor medida que pôde ser detectada experimentalmente. O LOD foi determinado utilizando os valores da curva de calibração, equação 10 e usando a relação:  $\text{LOD} = 3s/S$ , no qual  $s$  é o desvio padrão do coeficiente linear e  $S$  é o coeficiente angular. O LOQ (limite de quantificação (do inglês, *limit of quantification*) é a menor concentração do analito obtida e é determinada pela relação:  $\text{LOQ} = 10s/S$ .<sup>24</sup>

A padronização sempre foi feita antes de determinar a concentração das amostras provenientes do resíduo da suinocultura.

#### 4.6. Variação do pH e obtenção da maior massa de precipitado na forma de fosfato de cálcio

Os testes quantitativos para a obtenção da maior massa de precipitado foram feitos usando uma solução sintética de fosfato com agente precipitante cloreto de cálcio em concentrações equimolares de  $0,25 \text{ molL}^{-1}$  variando o pH entre: 5, 6, 7 e 8 como análise quantitativa, buscando a condição na qual haja o maior favorecimento da precipitação do fosfato de cálcio, ou seja, o pH no qual

foi obtido a maior massa do precipitado, assim com subsequente remoção de fosfato da amostra real neste pH.

#### **4.7. Determinação da razão cálcio/fosfato em pH 7**

A determinação da razão cálcio/fosfato, Ca/P<sub>te</sub>, foi feita utilizando balões volumétricos de 100 mL, em cada balão variou-se o volume da solução sintética de fosfato entre 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 mL, mantendo o volume constante da solução de cloreto de cálcio de 25 mL. Em seguida, avolumados com água deionizada, homogeneizados e transferidos para recipientes e deixados em repouso para precipitação de fosfato de cálcio, mantendo cada combinação em pH próximo de 7 e concentrações equimolares de 0,1 molL<sup>-1</sup> de cada solução.

Por fim após a precipitação, fez-se a leitura da absorvância a 880 nm no espectrofotômetro Kasuaki Vis, utilizando cubeta de 1 cm de caminho óptico para determinar a concentração de fosfato que permaneceu em cada solução. A titulação volumétrica com EDTA 0,0196 molL<sup>-1</sup> foi feita a fim de determinar a quantidade de cálcio que permaneceu em cada amostra. Foram feitas duplicatas para cada possibilidade de combinação dos reagentes.

#### **4.8. Remoção de fosfato da amostra proveniente do resíduo da suinocultura**

A amostra usada neste trabalho de resíduo líquido da suinocultura foi coletada em uma bombona de 20 L obtida em uma fazenda de criação de suínos localizada em Faxinal dos Guedes – SC, por um técnico da EMBRAPA. A amostra foi coletada após o tratamento em biodigestor e possui pH aproximadamente 7, desta forma não foi necessário realizar ajustes no pH. A amostra líquida contém matéria orgânica em suspensão e sais dissolvidos.

Para determinar a quantidade de fosfato total na amostra foi seguido o procedimento SM - 4500-P E usando a técnica de espectrofotometria no visível descrita anteriormente.

Partindo-se da amostra de 20 L, diferentes etapas de tratamento foram realizadas:

**Etapa 1:** foram coletados 2 litros de amostra e divididos em dois frascos contendo 1 litro em cada recipiente.

Frasco 1: a amostra permaneceu sob refrigeração para decantar os sólidos em suspensão e em seguida determinar a quantidade de fosfato que permaneceu em solução;

Frasco 2: a amostra foi filtrada, separando a parte líquida da parte sólida em suspensão. O sólido filtrado foi seco em estufa, calcinado em mufla a 530 °C seguido de digestão utilizando  $K_2S_2O_8$  e 10 mL de HCl 1M, permanecendo em banho-maria a 80 °C, posteriormente determinado a quantidade de fosfato total no sedimento. Após a retirada do fosfato com  $CaCl_2$  da parte líquida, o mesmo foi filtrado, o sólido recolhido foi seco em estufa e o líquido remanescente seguiu para tratamento com  $KMnO_4$ .

**Etapa 2:** Foram coletados 5 litros de amostra a fim de submeter a amostra ao processo de oxidação por tratamento de fotocatalise heterogênea utilizando  $TiO_2/H_2O_2/h\nu$ . Este procedimento degrada a matéria orgânica em suspensão e facilita a precipitação do fosfato em solução usando  $CaCl_2$ . A degradação da matéria orgânica foi seguida por varredura espectrofotométrica usando um espectrofotômetro Kasuaki B-500 que opera na região do UV de 200 a 400 nm e em um espectrofotômetro Kasuaki Vis que opera na região do visível de 400 a 900 nm.

#### **4.9. Tratamento dos resíduos gerados na execução deste trabalho**

Os resíduos gerados na execução deste trabalho foram: solução ácida contendo molibdato de amônio, tartarato de antimônio e potássio, ácido ascórbico, ácido nítrico utilizado na lavagem de vidrarias e solução sintética de fosfato.

Foi feita a neutralização com carbonato de sódio até pH próximo de 7 com subsequente adição de carbonato de cálcio fazendo a co-precipitação dos metais. A parte sólida, não reagente, foi seca em temperatura ambiente e a parte aquosa foi novamente analisada para saber as concentrações finais de fosfato

observando os limites estabelecidos pela norma de  $0,025 \text{ mgL}^{-1}$  para o descarte como efluente na rede de coleta da UFSC.

#### **4.9.1. Tratamento da amostra proveniente da suinocultura após o processo de remoção de fosfato**

Após precipitação da amostra com cloreto de cálcio, a mesma foi tratada com permanganato de potássio  $\text{KMnO}_4$  em meio ácido para degradar a matéria orgânica residual, seguida de neutralização com carbonato de cálcio e filtração para separar o sólido formado. Após filtração a parte líquida foi descartada como efluente na rede coletora de esgoto da UFSC e a parte sólida não reagente, deixada secar e descartada diretamente no lixo comum.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. Variação do pH e formação de precipitado de fosfato de cálcio para amostra sintética**

A **Figura 5** mostra uma imagem dos resultados obtidos da precipitação de fosfato variando o pH do meio de 5 a 8, usando amostras de concentração  $0,25 \text{ molL}^{-1}$  conforme item 4.3.



**Figura 5:** Amostras sintéticas precipitadas com diferentes pHs após adição de solução de fosfato e solução de cloreto de cálcio.

Como pode ser observado na **Figura 5** visualmente não houve formação de precipitado em pH 5 a solução permaneceu transparente. Nas soluções de pH 6, 7 e 8 visualmente observa-se a formação de precipitado. A seguir as soluções foram filtradas, o material sólido formado foi seco e pesado. Os resultados são mostrados na **Tabela 5** e como pode ser observado mesmo em pH 5 houve a formação de precipitado, porém o melhor resultado da precipitação do fosfato de 0,450 g foi obtido para a solução de pH próximo de 7,0.

**Tabela 5:** Variação do pH.

pH	Volume de Solução (mL)		Massa obtida de precipitado (g)
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0,25 molL <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,25 molL <sup>-1</sup>	
5	20	15	0,041
6	20	15	0,230
7	20	15	0,450
8	20	15	0,413

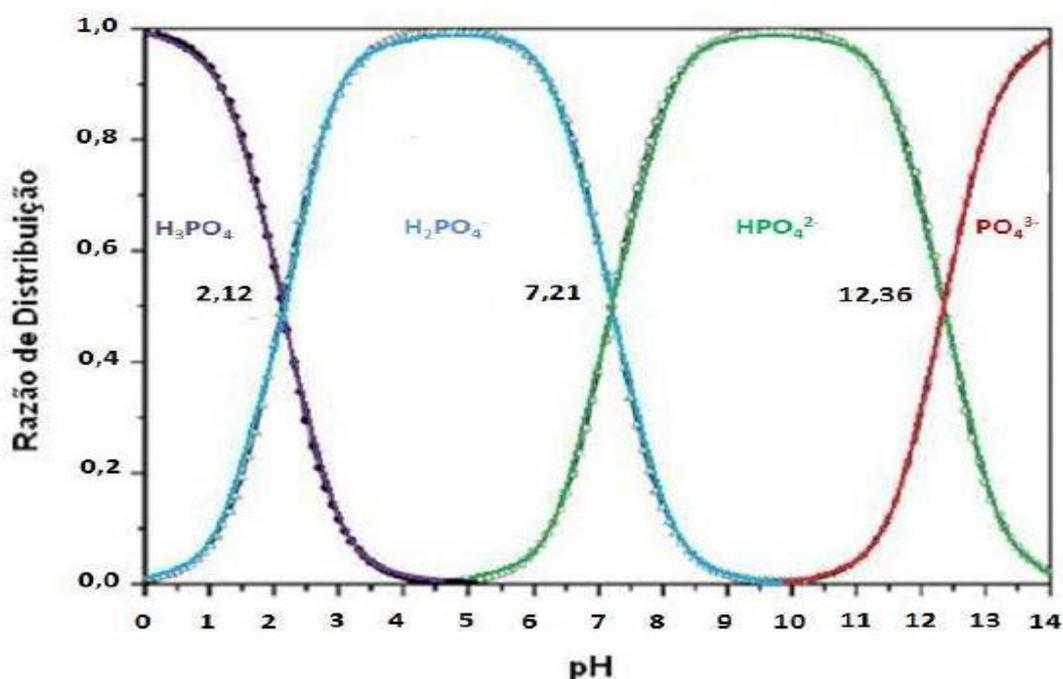
É importante ressaltar que em meio aquoso as várias espécies de fosfatos (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-1</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) coexistem e são dependentes do pH, e a precipitação depende da saturação da espécie iônica em determinada temperatura. <sup>25</sup>

A **Figura 6** mostra as diferentes espécies em relação ao pH do meio e como pode ser observado próximo ao pH 7 as duas espécies predominantes são H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-1</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e uma pequena fração de íons OH<sup>-</sup>. Portanto neste meio adicionando a devida proporção do íon cálcio há a formação CaH(PO<sub>4</sub>)<sub>(s)</sub> e uma pequena fração de hidroxí-complexo na forma de Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>(s)</sub>. Neste pH foi obtido a maior massa de precipitado na forma de HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e uma pequena formação de hidroxí-complexos, sendo essas: CaH(PO<sub>4</sub>)<sub>(s)</sub> e Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>(s)</sub>.

Em pH 8, houve diminuição da massa de precipitado em relação ao pH 7, nota-se que houve o aumento na concentração da espécie HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, porém ocorre também aumento da concentração de íons OH<sup>-</sup> que por sua vez podem estar competindo para a formação de hidroxí-complexos sendo, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>(s)</sub>. Isso reduz a massa de precipitado total já que o produto de solubilidade K<sub>ps</sub> do processo está diretamente associado ao produto de solubilidade do Ca(OH)<sub>2</sub> que também precipita.

Em pH 5 a espécie predominante é a  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ , e uma pequena fração das espécies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{HPO}_4^{-2}$  formando o  $\text{CaH}(\text{PO}_4)_{2(s)}$ . Em pH 6 a espécie predominante é  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  e uma pequena fração de  $\text{HPO}_4^{-2}$ , formando o precipitado na forma de  $\text{CaH}(\text{PO}_4)_{(s)}$ .

O  $K_{ps}$  da espécie  $\text{CaH}(\text{PO}_4)_{(s)}$  é  $1 \times 10^{-7}$  e o  $K_{ps}$  do hidróxido de cálcio é  $1 \times 10^{-5}$  em temperaturas próximas de  $25^\circ\text{C}$  <sup>26</sup>, portanto podemos presumir que majoritariamente a espécie do complexo fosfato de cálcio é a maior fração do precipitado obtido.

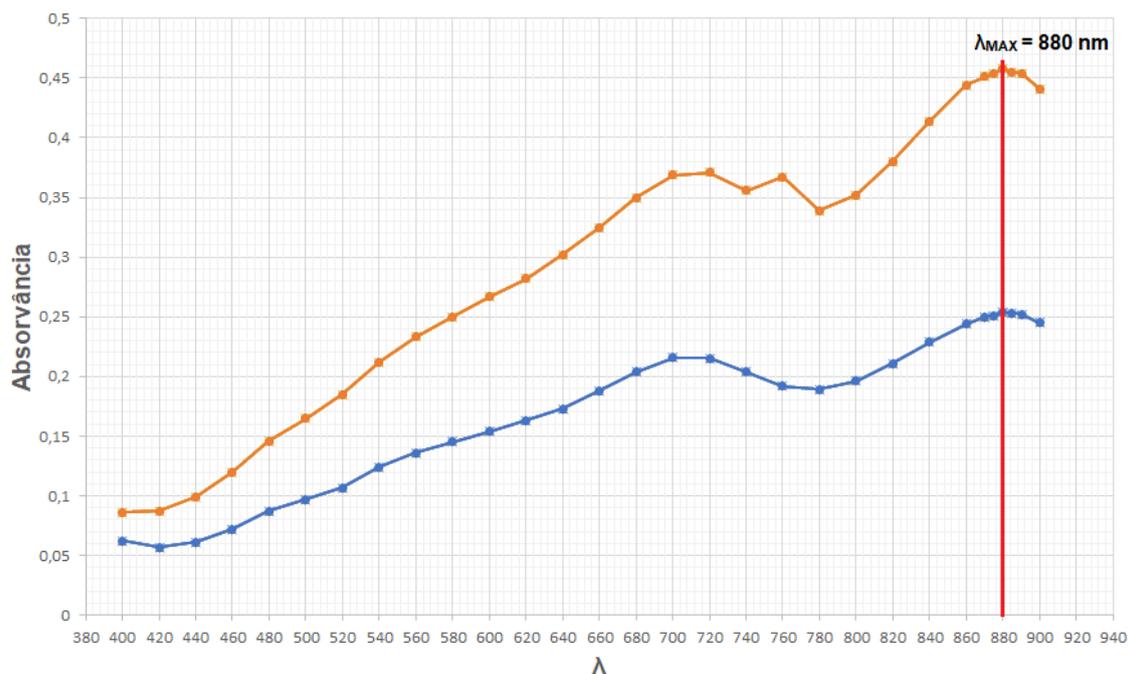


**Figura 6:** Diagrama de especiação para o ácido fosfórico em função do pH. <sup>25</sup>

## 5.2. Determinação do comprimento de onda máximo da solução sintética de fosfato

A **Figura 7** mostra o resultado da análise por espectrometria no visível do complexo fosfomolibdato em diferentes concentrações do fosfato para a amostra sintética.

Após análise em duplicata com concentrações  $10 \mu\text{mol}$  e  $20 \mu\text{mol}$ , obteve-se o comprimento de onda máximo em  $880 \text{ nm}$  da espécie fosfomolibdato, como é mostrado na **Figura 7**.

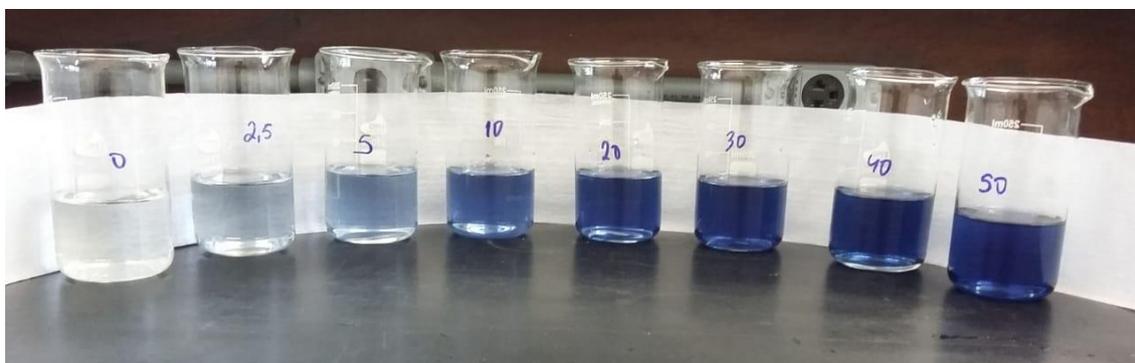


**Figura 7:** Determinação do comprimento de onda máximo do complexo fosfomolibdato nas concentrações de  $10 \mu\text{molL}^{-1}$  e  $20 \mu\text{molL}^{-1}$ .

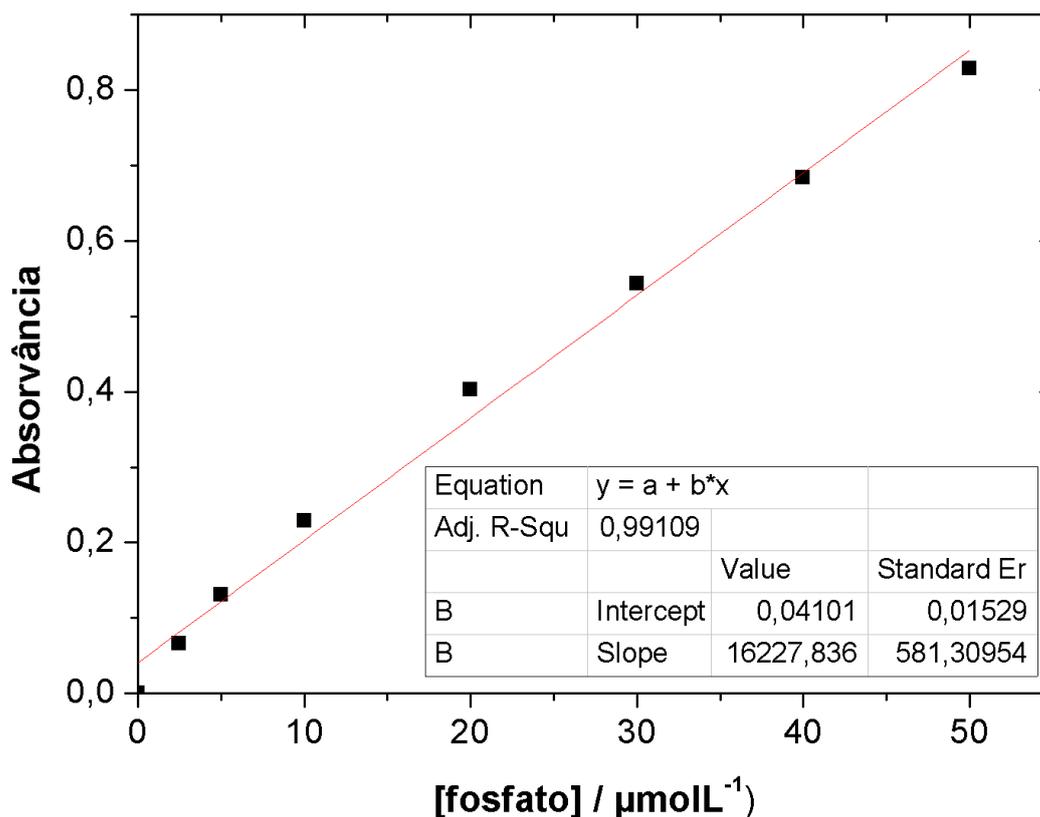
### 5.3 Curva de calibração

A curva de calibração para o fosfato foi construída mediante adições de alíquotas da solução de fosfato  $0,001 \text{ molL}^{-1}$ . A **Figura 8A** apresenta a sequência de amostras lidas no espectrofotômetro Vis em  $\lambda = 880 \text{ nm}$ .

A curva de calibração mostrada na **Figura 8B** foi realizada para cada conjunto de análises realizadas em dias diferentes.



**Figura 8A:** Sequência de amostras lidas em espectrofotômetro para construção da curva de calibração.



**Figura 8B:** Curva de calibração para determinação do fosfato de cálcio.

O coeficiente de correlação obtido para a curva de calibração foi de 0,99109, com coeficiente linear de  $0,04101 \pm 0,01529 \mu\text{molL}^{-1}$  e coeficiente angular de  $16227,836 \pm 581,30954 \mu\text{molL}^{-1}$ . Como podemos observar na **Figura 8B** a curva segue a equação 10 e para os cálculos de LOD e LOQ usou-se o caminho ótico de 1 cm. Os valores encontrados para o LOD e o LOQ foram, respectivamente, iguais a 2,82 e  $9,42 \mu\text{molL}^{-1}$ . A concentração mínima detectada pela curva de calibração foi de  $2,82 \mu\text{molL}^{-1}$ , portanto está dentro do valor mínimo detectado pelo método SM 4500-P E, sendo de  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  de fosfato ou  $0,10 \mu\text{molL}^{-1}$  de fosfato. <sup>22</sup>

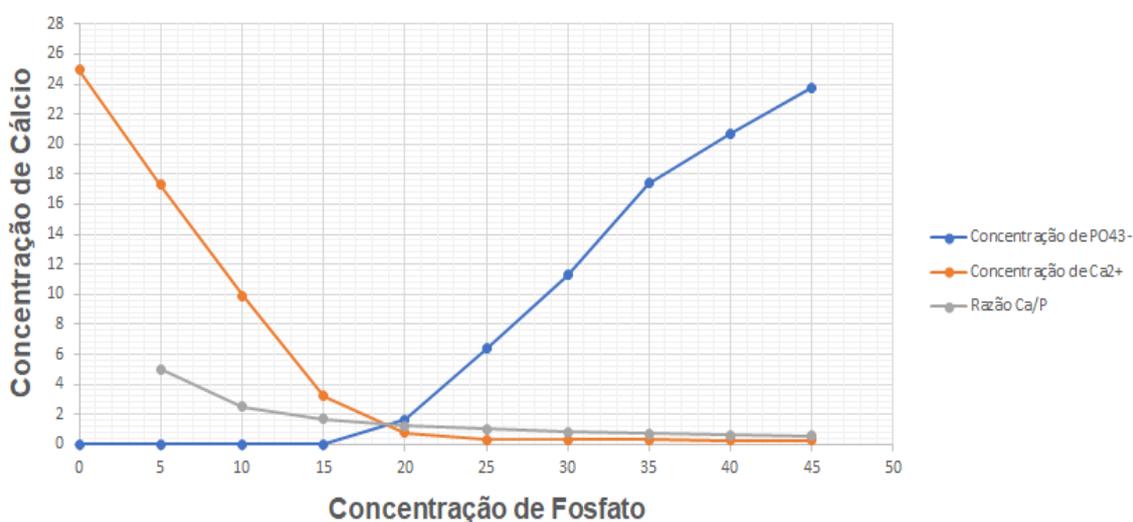
#### 5.4 Razão Ca/Phte

A **Figura 9** e a **Tabela 6** mostram a razão Ca/Phte para obter ótima precipitação do fosfato de cálcio. Como pode ser observado na **Figura 9**, à

medida que a concentração molar de cálcio diminui a concentração molar de fosfato aumenta, obtendo assim a razão de Ca/Phte que está entre 5 e 1,67.

**Tabela 6:** Razão Ca/Phte na solução inicial.

Solução	Concentração média obtida de $\text{PO}_4^{3-}$ (mmol/L)	Concentração média de $\text{Ca}^{2+}$ (mmol/L) obtido	Razão Ca/Phte de partida
1	0	24,965	-
2	0	17,315	5
3	0	9,915	2,5
4	0	3,215	1,67
5	1,655	0,745	1,25
6	6,375	0,314	1
7	11,26	0,314	0,82
8	17,41	0,314	0,71
9	20,725	0,235	0,63
10	23,77	0,235	0,55



**Figura 9:** Razão Ca/Phte

### 5.5 Remoção de fosfato na amostra real proveniente de resíduos da suinocultura

Como descrito no item 4.7, os dados apresentados na **Tabela 7** referem-se à **etapa 1** do procedimento que corresponde as amostras do frasco 1 e a

amostra do frasco 2. A determinação do fosfato na amostra do **frasco 1** foi da fase líquida após decantação do sólido suspenso. A determinação do fosfato na amostra **frasco 2** foi na fase sólida após filtragem e calcinação.

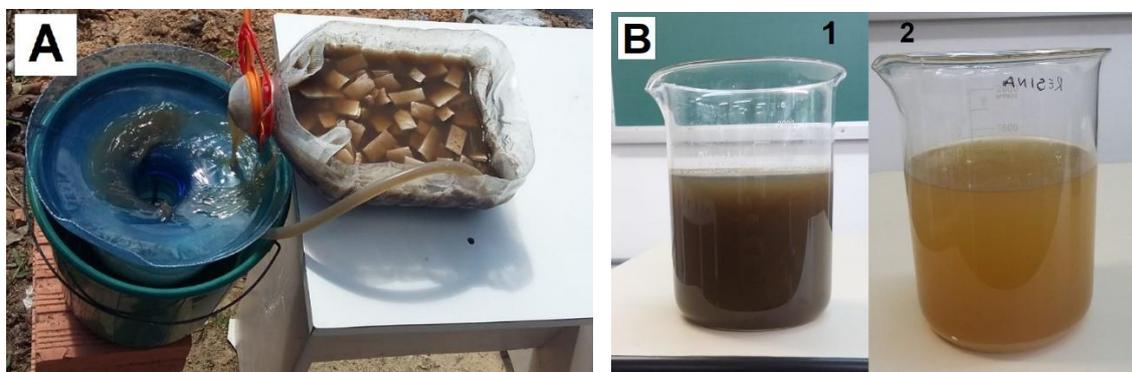
A concentração de fosfato encontrada no sedimento, **frasco 2**, foi de 15 mg de fosfato por grama de amostra, demonstrando que o fosfato adere ao sedimento e, portanto, para efeito de análise quantitativa este deve ser levado em conta.

**Tabela 7:** Concentrações de  $\text{PO}_4^{3-}$  obtidas nas duas amostras.

Etapa 1					
	Volume de amostra (L)	Massa obtida por litro ( $\text{gL}^{-1}$ )	Massa calcinada (g)	Massa obtida após calcinação (g)	Concentração de $\text{PO}_4^{3-}$ encontrada
<b>Frasco 1</b>	1	-	-	-	68 $\text{mgL}^{-1}$
<b>Frasco 2</b>	1	6,50	2,00	0,53	15 $\text{mgg}^{-1}$

Na **etapa 2** a amostra líquida foi submetida à oxidação heterogênea usando  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$  para degradação da matéria orgânica em suspensão. Este procedimento reduz possíveis interferentes para o processo de precipitação total do fosfato com  $\text{CaCl}_2$ .

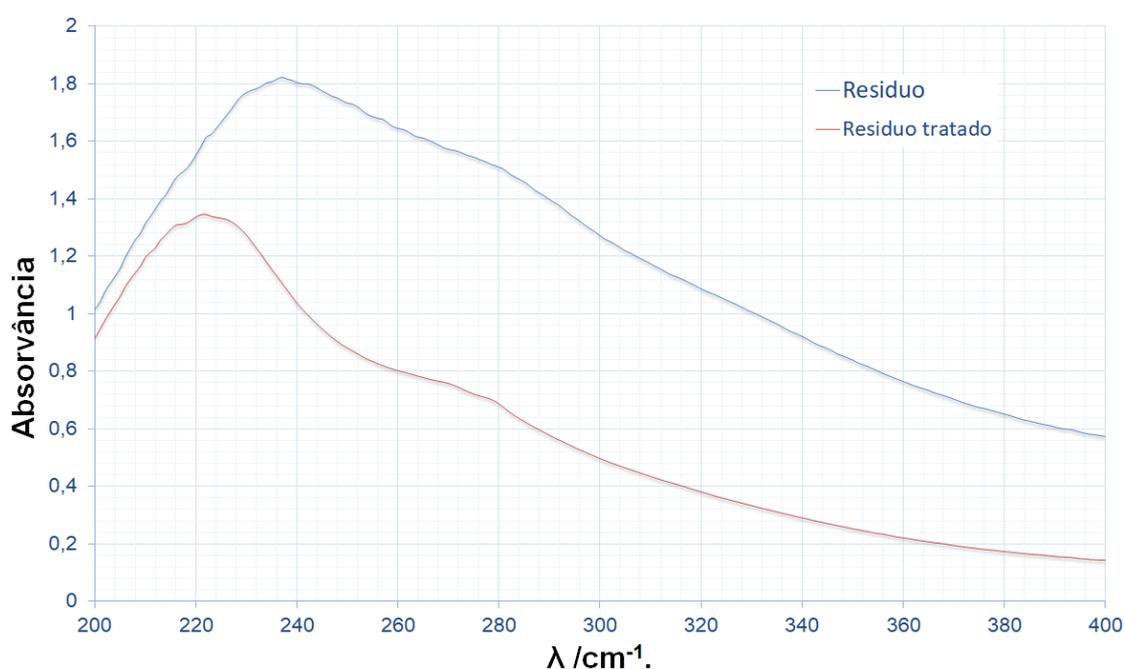
A **Figura 10A** mostra como foi realizado esta etapa. Usando uma bomba de circulação de água a amostra foi transferida para um recipiente contendo pastilhas de  $\text{TiO}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$  e luz solar como fonte de energia ( $h\nu$ ).



**Figura 10:** (A) Tratamento do resíduo da suinocultura com  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$  e (B) Amostra antes (1) e após (2) término do tratamento.

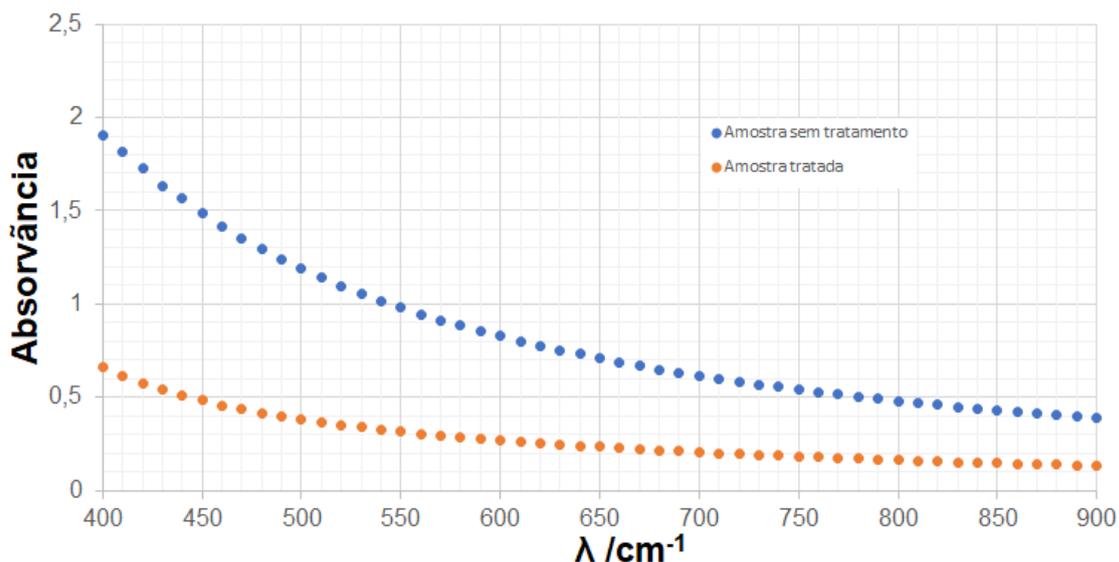
Após o término do pré-tratamento foi possível observar uma redução significativa da coloração da amostra como mostra a **Figura 10B**.

A **Figura 11A** mostra o espectro na região do UV da amostra antes e após o tratamento. Observa-se uma diminuição significativa na absorvância o que indica uma degradação significativa da matéria orgânica em suspensão. Neste espectro também se observa que o máximo de absorvância muda de 240 nm para 220 nm com a redução da matéria orgânica em suspensão indicando que o meio sofreu oxidação da matéria orgânica e mudança na estrutura do material em suspensão.



**Figura 11A:** Varredura em espectrofotômetro que trabalha na região do UV.

A **Figura 11B** mostra o espectro na região do visível da amostra antes e após o tratamento. Também se observa uma diminuição significativa na absorvância o que indica degradação significativa da matéria orgânica em suspensão. Nesta faixa de comprimento de onda não foi observado um máximo na absorvância apenas redução significativa.



**Figura 11B:** Varredura em espectrofotômetro que trabalha na região do visível.

Após o tratamento por processo de oxidação procedeu-se a análise do fosfato em solução obtendo-se resultado negativo, sugerindo que o fosfato ficou retido no suporte do TiO<sub>2</sub>.

Como o suporte do TiO<sub>2</sub> em sua composição possui cálcio, o mesmo precipitou o fosfato na sua superfície, reduzindo a eficiência do TiO<sub>2</sub> para o processo de degradação do material particulado em suspensão. Portanto como o objetivo do trabalho é a remoção do fosfato para ser usado como fertilizante, a degradação da matéria orgânica em suspensão deve ser realizada após a remoção do fosfato em solução.

A partir dos resultados obtidos decidiu-se proceder à precipitação do fosfato a partir da amostra filtrada para remoção do material em suspensão. A precipitação do fosfato foi feita usando o reagente precipitante CaCl<sub>2</sub> seguindo a razão de 5 x Ca/Phte conforme apresentado no item 5.4, que indica a melhor razão para a precipitação completa do fosfato presente em solução.

O sedimento após filtragem foi seco, homogeneizado e coletado 1 g para quantificar o fosfato presente por grama de amostra. Tanto antes como após precipitação do fosfato com CaCl<sub>2</sub> como na parte sedimentar, o procedimento utilizado para determinar o fosfato presente em cada amostra foi o SM - 4500-P E, resultados constam na **Tabela 8**.

**Tabela 8:** Concentrações de fosfato obtidas antes e após precipitação da parte aquosa e na parte sedimentar.

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de amostra</b>	<b>Concentração de PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> obtido</b>
<b>Antes da precipitação</b>	1 litro	150 mgL <sup>-1</sup>
<b>Após precipitação</b>	1 litro	20 mgL <sup>-1</sup>
<b>Parte sedimentar</b>	1 grama	48 mgg <sup>-1</sup>

Com os valores obtidos, nota-se que houve uma grande diferença de concentração de fosfato após precipitação com CaCl<sub>2</sub> e um aumento significativo das concentrações de fosfato, tanto da parte aquosa como da parte sedimentar como mostrado nos testes realizados. Passando de 68 mgL<sup>-1</sup> para 150 mgL<sup>-1</sup> na parte aquosa e após precipitação foi obtido 20 mgL<sup>-1</sup> de fosfato.

Em relação à parte sedimentar, a concentração de fosfato passou de 15 mgg<sup>-1</sup> Tabela 7, para 48 mgg<sup>-1</sup>, Tabela 8. Esta diferença de concentrações de fosfato em duas amostras coletadas da mesma bombona de 20 L pode ser atribuída a maneira como a alíquota foi retirada da bombona. Já que a matéria orgânica em suspensão retém fosfato como foi observado pela análise do sedimento. Dependendo como as amostras foram coletadas a partir da bombona, os resultados são diferentes: homogeneizando antes da coleta, ou apenas coletando o sobrenadante. Como a amostra líquida possui matéria orgânica em suspensão é de se esperar que parte atue como material adsorvente formando uma suspensão coloidal retendo sais solúveis. Este resultado mostra a importância de padronizar a metodologia empregada em análises físico-químicas.

## 6. CONCLUSÃO

O método espectrofotométrico junto com o procedimento SM - 4500-P E para a determinação de fosfato se mostrou adequado para o trabalho proposto.

A melhor razão de 5x Ca/Phte para precipitação completa de fosfato com  $\text{CaCl}_2$  nas amostras sintéticas não se mostrou 100 % eficaz para a precipitação do fosfato em solução utilizando a amostra real. Este fato é devido que a amostra de resíduo suíno é complexa, possui material em suspensão atuando como adsorvente do fosfato, impedindo assim a não precipitação completa do fosfato na amostra real com o agente precipitante.

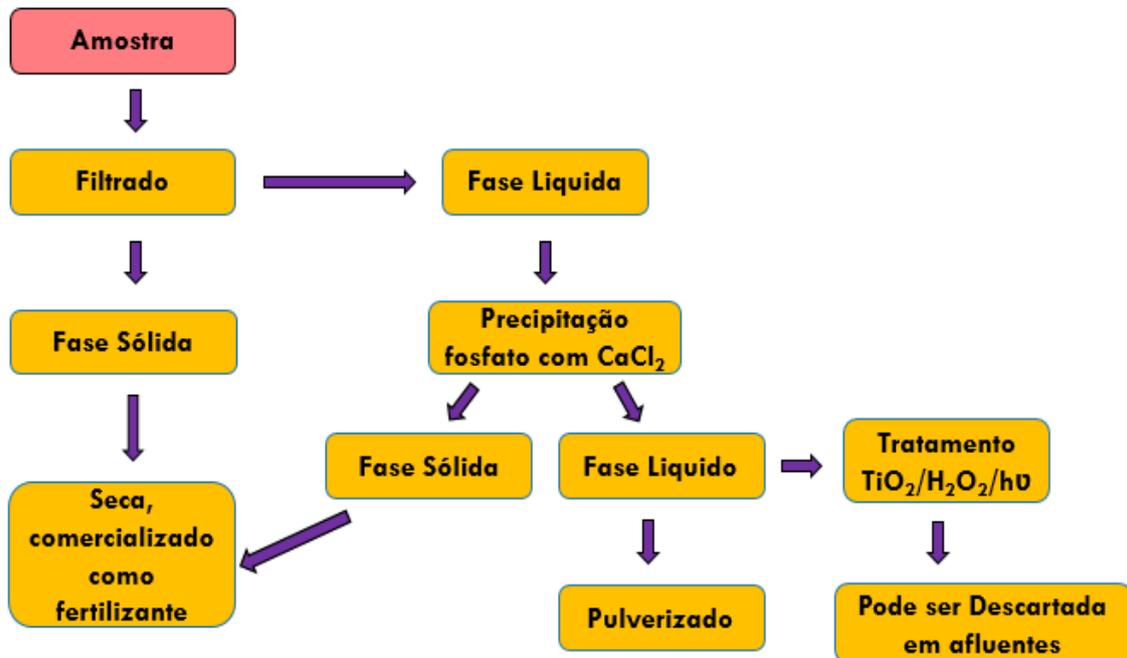
A aplicação de oxidação heterogênea usando  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$  para degradação da matéria orgânica em suspensão foi satisfatório. Como o suporte do  $\text{TiO}_2$  em sua composição possui cálcio, o mesmo precipitou o fosfato na sua superfície, reduzindo a eficiência do  $\text{TiO}_2$  para o processo de degradação do material particulado em suspensão. Portanto como o objetivo do trabalho é a remoção do fosfato para ser usado como fertilizante, a degradação da matéria orgânica em suspensão deve ser realizada após a remoção do fosfato em solução.

Os resultados obtidos para amostra aquosa de 1 litro passaram de 68  $\text{mgL}^{-1}$  para 150  $\text{mgL}^{-1}$  e após precipitação foi obtido 20  $\text{mgL}^{-1}$  de fosfato partindo dos 150  $\text{mgL}^{-1}$ .

Na amostra da parte sedimentar, a concentração de fosfato passou de 15  $\text{mgg}^{-1}$  para 48  $\text{mgg}^{-1}$  demonstrando que o fosfato adere muito bem ao sedimento.

Todo esse procedimento demonstrou que é viável a remoção de fosfato para o agricultor e pode se tornar uma fonte de renda junto com uma grande fonte de fertilizante para a agricultura, assim evitando o transporte de grandes volumes de resíduos líquidos.

## 7. PROPOSTA DE PLANTA PILOTO



## 8. REFERÊNCIAS

<sup>1</sup> ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004) NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação

<sup>2</sup> VALENTE, José Pedro Serra; PADILHA, Pedro Magalhães; SILVA, Assunta Maria Marques. **Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP.** Eclet. Quím., São Paulo, v. 22, p. 49-66, 1997. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010046701997000100005&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010046701997000100005&lng=en&nrm=iso)>. access on 28 Oct. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701997000100005>.

<sup>3</sup> PERDOMO, Carlos Claudio et al. **Sistemas de tratamento de dejetos suínos: inventário tecnológico.** Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2003. 83 p. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/442108/1/doc85.pdf>

<sup>4</sup> PERDOMO, C. C et al. **PRODUÇÃO DE SUÍNOS E MEIO AMBIENTE.** In: Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura, 9., 2001, Gramado, RS. [anais]. Concórdia: EMBRAPA - CNPSA, 2001. p. 8 – 24.

<sup>5</sup> BRASIL. Instrução Normativa n. 11 de 21 de fevereiro de 2009. SUINOCULTURA. Santa Catarina - SC, 14 novembro. 2014. Anexo 8, p.26. Disponível em: <<http://www.ima.sc.gov.br/index.php/licenciamento/instrucoes-normativas>>. Acesso em: 01 jun. 2019.

<sup>6</sup> BRASIL (2005). Resolução Conama nº 357, de 18 março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento

de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 03 de junho. 2019.

<sup>7</sup> K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs & S. A. Parsons (2009) **Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review**, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 39:6, 433-477, DOI: 10.1080/10643380701640573

<sup>8</sup> LEE, J. D. **QUÍMICA INORGÂNICA NÃO TÃO CONCISA**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda., 14, p.236-264, 1999.

<sup>9</sup> ESTEVES, Francisco de Assis. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 226 p.

<sup>10</sup> TCHBANOGLOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. **Wastewater Engeneering: Treatment and Reuse**. 4. ed. New York: Mcgraw-hill, 2003. 1819 p.

<sup>11</sup> SUZIN, L.; KUNZ, A.; BORTOLI, M.; TAVERNARI, F. de C.; SCUSSIATO, L. A. **Remoção de fósforo em efluentes da suinocultura por precipitação química com adição de compostos de cálcio e sódio** In: SIMPÓSIO SUL DA GESTÃO E CONSERVAÇÃO AMBIENTAL, 7., 2013, Erechim. Anais... Erechim: URI, 2013.

<sup>12</sup> CARMOUZE, Jean-Pierre. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda: Fapesp, p. 173-177. 1994.

<sup>13</sup> PRATT, C., Parsons, S. A., Soares, A., & Martin, B. D. (2012). **Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater**. Current Opinion in Biotechnology, 23(6), 890–896. doi: 10.1016/j.copbio.2012.07.003

<sup>14</sup> FANGMEIER, Michele; GENNARI, Adriano; REISDÖRFER, Gustavo. **TRATAMENTO DE FÓSFORO EM EFLUENTE FINAL COM USO DE FILTRO DE CARVÃO ATIVADO, AREIA E BRITA.** Revista Destaques Acadêmicos, [S.l.], v. 7, n. 4, dez. 2015. ISSN 2176-3070. Disponível em: <<http://www.univates.br/revistas/index.php/destaques/article/view/502>>. Acesso em: 22 abr. 2019.

<sup>15</sup> MARONEZE, Mariana Manzoni et al. **A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais.** Rev. Ambient. Água, Taubaté, v. 9, n. 3, p. 445-458, Sept. 2014. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1980-993X2014000300008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2014000300008&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 28 Apr. 2019. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1403>.

<sup>16</sup> de-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). **Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003).** Water Research, 38(19), 4222–4246. doi:10.1016/j.watres.2004.07.14

<sup>17</sup> HARRIS, Daniel C. Análise Química Quantitativa. 7. ed. Rio de Janeiro: Tradução de Jairo Bordinhão ... [et al]. Ltc, p. 467-469, 2008.

<sup>18</sup> HOLLER, F. James et al. **Princípios de Análise Instrumental: Introdução á Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível.** 6. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 350-352, 2009.

<sup>19</sup> Legrini O, Oliveros E, Braun A. **Photochemical Processes for Water Treatment.** Chem. Rev.,1993; 93:671-98.

<sup>20</sup> SAGGIORO, Enrico Mendes. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos:** Tese apresentada com vistas à obtenção do título de Doutor em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente. 2014. 268 f.

Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente, Fiocruz, Rio de Janeiro, 2014.

<sup>21</sup> J. Feltrin, M. N. Sartor, A. De Noni Jr., A. M. Bernardin, D. Hotza, J. A. Labrincha. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade.** Cerâmica: Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, v. 59, n. 352, p.620-632, dez. 2013. Trimestral. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v59n352/20.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2019.

<sup>22</sup> ALPHA (1992). **Standard Methods for the examination os water and wastewater.** American Public Health Association, American Water Works Association, water Environmental Federation, 18<sup>th</sup> ed. Washington.

<sup>23</sup> SKOOG, HOLLER, NIEMAN, **Princípios de Análise Instrumental**, 5<sup>a</sup> Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.

<sup>24</sup> PASCHOAL, Jonas Augusto Rizzato et al. **Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos.** *Quím. Nova*, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1190-1198, 2008. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422008000500048&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500048&lng=en&nrm=iso)>. access on 21 Oct. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000500048>.

<sup>25</sup> Liu, Y.; Sheng, X.; Dong, Y.; Ma, Y. **Removal of high-concentration phosphate by calcite:** E\_ect of sulfate and pH. *Desalination* **2012**, 289, 66–71.

<sup>26</sup> MARTÍ, F. Burriel et al. **Química Analítica Cualitativa.** 16. ed. Madrid - España: Paraninfo, 1998. 1050 p.