



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS

IPUC – Instituto Politécnico

Departamento de Engenharia Química

**PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES NATURAIS A PARTIR DE RESÍDUOS DO
MANEJO DE GADO LEITEIRO**

Belo Horizonte

2024

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS

IPUC – Instituto Politécnico

Departamento de Engenharia Química

**PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES NATURAIS A PARTIR DE RESÍDUOS DO
MANEJO DE GADO LEITEIRO**

Alunos de Iniciação Científica Voluntária:

Adrian dos Santos Teixeira
Mateus Antonio Onschenski

Orientadora:

Profa. Dra. Laura Hamdan de Andrade

Belo Horizonte

2024

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4. METODOLOGIA.....	6
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	8
6. CONCLUSÃO.....	12
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	12

1. INTRODUÇÃO

As águas residuárias da bovinocultura leiteira são caracterizadas por altas concentrações de matéria orgânica, sólidos e nutrientes, em especial nitrogênio (N) e fósforo (P). Por esse motivo, quando descartado de forma incorreta nos corpos d'água ou aplicado no solo em taxas superiores às adequadas, provoca contaminação e eutrofização dos corpos d'água superficiais e subterrâneos.

Por outro lado, N e P são nutrientes essenciais para as culturas agrícolas. A produção desses fertilizantes é crítica, em especial a dos fertilizantes fosfatados que geralmente são obtidos da mineração de rochas ricas em fosfato, um recurso escasso que pode chegar a seu esgotamento até o final deste século. Nesse contexto, a recuperação de N e P presentes em efluentes apresenta diversos benefícios, pois não só contribui com a redução da eutrofização das águas, como também proporciona a obtenção de fertilizantes naturais por rotas sustentáveis.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a recuperação de N e P de efluentes da bovinocultura leiteira por meio de sua precipitação na forma de estruvita, um mineral que pode ser diretamente utilizado como fertilizante. Acredita-se que os resultados do projeto contribuem para a concepção de um sistema de tratamento de efluente e produção de fertilizante natural que possa ser empregado por grandes ou pequenos produtores rurais e criadores de gado leiteiro, alinhando-se assim aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU relacionados à agricultura sustentável e produção responsável.

2. OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho são apresentados a seguir.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é avaliar a recuperação dos nutrientes nitrogênio e fósforo por meio de sua precipitação com magnésio em efluentes da bovinocultura leiteira.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar efluente produzido pelo manejo de gado leiteiro confinado em três etapas do processo e escolher o de maior potencial para recuperação dos nutrientes;

- b) Estudar o impacto das condições de reação (pré-tratamento do efluente, pH de reação e proporção entre reagentes) na eficiência da precipitação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Fósforo (P) é responsável pela estrutura das membranas celulares e é considerado um macronutriente primário essencial para o desenvolvimento das plantas, sendo, portanto, muito utilizado como fertilizante. Devido à sua grande importância, ele é altamente explorado por meio da mineração de rochas ricas em fosfato, o que está levando à uma redução drástica de suas reservas globais. Segundo pesquisas, as reservas de rocha fosfática poderão se esgotar nos próximos 50 a 100 anos se medidas para a sua preservação não forem tomadas (NGUYEN et al, 2014). Por sua vez, o nitrogênio (N) é o componente primário de aminoácidos, proteínas e clorofila, possuindo função estrutural e metabólica. Apesar de serem essenciais, quando estes nutrientes estão em excesso, são responsáveis por saturar o solo, afetando negativamente a produção agrícola. Além disso, nas águas superficiais ocasionam um dos maiores problemas ambientais, a eutrofização, fenômeno que afeta a biodiversidade devido ao crescimento descontrolado de algas.

A bovinocultura de leite é uma das principais atividades econômicas no Brasil, sendo uma das responsáveis pela geração de emprego e desenvolvimento de novas tecnologias. No entanto, as operações relacionadas ao manejo de gado e extração do leite levam à produção de um efluente líquido constituído principalmente de uma mistura de água, excrementos animais, serragem, restos de ração e leite descartado. Esse efluente contém, além de matéria orgânica, sólidos em suspensão, altas concentrações de nutrientes. Dessa forma, quando descartado de maneira incorreta ou utilizado em excesso na fertirrigação de lavouras, ocorre a contaminação dos cursos d'água, tanto superficiais quanto subterrâneos. Essa contaminação pode provocar o processo de eutrofização, resultando no aumento excessivo de algas e outras plantas aquáticas, alterando o pH do meio, provocando a redução do oxigênio dissolvido (OD), e levando à morte de espécies aquáticas.

Atualmente, existem diversas tecnologias disponíveis para auxiliar no controle da poluição causada pelas altas concentrações de nutrientes no meio. Existem métodos químicos, como precipitação e adsorção; métodos biológicos, como lagoas de estabilização; e métodos físicos,

como osmose inversa (NGUYEN et al., 2014). Dentre eles, a precipitação, em especial a realizada com magnésio, formando a NH_4 -estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tem sido bastante estudada para remoção e recuperação de nitrogênio e fósforo (TAO, FATTAH e HUCHZERMEIER, 2015). Os nutrientes também podem ser precipitados na forma de K-estruvita ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que contém o potássio (K), um fertilizante muito importante para o crescimento das plantas (NGUYEN et al., 2014). Porém, a K-estruvita possui uma solubilidade maior que a NH_4 -estruvita, o que resulta na formação preferencial de NH_4 -estruvita (EHBRECHT et al., 2011). A precipitação de estruvita a partir de efluentes tem grande potencial já que o sólido formado pode ser utilizado como fertilizante natural.

Segundo estudos, a NH_4 -estruvita é formada em condições alcalinas e em proporções equimolares dos reagentes Mg, NH_4^+ e PO_4^{3-} (YESIGAT et al., 2022). O parâmetro pH é de grande importância para o processo. Segundo Morita, Avila e Aidar (2019), quando o pH é menor que 8, a precipitação é muito lenta e pode ter tempo de reação de alguns dias. Por outro lado, Moraes (2020) afirma que a formação dos precipitados de estruvita ocorre apenas em pH menor que 10, já que em pHs maiores a cristalização é inibida. Com isso, destaca-se a importância do controle de pH durante a reação.

Já referente às proporções entre os reagentes, Rodrigues, Bazoni e Cotta (2021) citam em sua publicação que as melhores condições de precipitação implicam em uma razão molar entre $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ de 1,6:1,0:1,0, os quais resultaram em uma recuperação de 90% do P e N do efluente. Já uma razão molar de 1,1:1,0:1,0 resultou em 80% de recuperação do P e N. Uma maior concentração do íon Mg^{2+} se mostrou relevante na precipitação, provocando deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação do precipitado.

4. METODOLOGIA

Inicialmente, foi coletado efluente proveniente do manejo de gado leiteiro mantido confinado em um *compost barn* de uma fazenda localizada em Arcos-MG. As amostras foram coletadas em abril de 2023 em três pontos distintos, sendo eles (1) canaleta de recolhimento do efluente, na saída do galpão do *compost*, (2) primeira lagoa, para onde o efluente da canaleta é direcionado e que serve como lagoa de decantação de sólidos grosseiros, e (3) segunda lagoa, que recebe o sobrenadante da primeira lagoa e realiza a decantação de sólidos de menor granulometria. Nessa fazenda, o sobrenadante da segunda lagoa é usado para fertirrigação e os

sólidos decantados são recolhidos do fundo da lagoa a cada dois anos e usados como adubo nas pastagens.

Os três efluentes foram filtrados e as frações bruta e filtrada foram caracterizadas de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, condutividade, turbidez, DQO, cálcio (Ca), magnésio (Mg), e potássio (K). Todas as análises foram feitas no Laboratório de Análises Instrumentais do Departamento de Engenharia Química da PUC Minas, seguindo as especificações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). A amostra proveniente da primeira lagoa foi selecionada para os ensaios posteriores. Assim, foram feitas duas outras coletas do efluente da primeira lagoa em épocas distintas do ano (junho e novembro de 2023), as quais também foram caracterizadas segundo os mesmos parâmetros, além de nitrogênio total (N), fósforo total (P) e série de sólidos suspensos.

Os experimentos de precipitação foram realizados com amostra da segunda coleta do efluente da primeira lagoa. Em cada ensaio foram empregados 500 mL de efluente. O pH do meio foi ajustado para o valor desejado utilizando solução de NaOH. Em seguida, foi feita adição de magnésio utilizando solução de MgCl₂. O efluente foi colocado sob agitação em Jar Test (Quimis modelo Q385M6), a 100 rpm, por 30 minutos, período durante o qual o pH do meio foi controlado e mantido no valor previamente estipulado. Ao final, foi coletada uma amostra da suspensão (efluente + sólidos suspensos) para análise da concentração de sólidos suspensos fixos. Em seguida, o efluente foi deixado em repouso para decantação dos sólidos formados e o sobrenadante foi coletado, filtrado e caracterizado quanto às concentrações de nitrogênio e fósforo. A eficiência de remoção (Ef, em %) de cada nutriente foi calculada através da Equação 1.

$$Ef = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100\% \quad (\text{equação 1})$$

em que C_i é a concentração total do nutriente no efluente antes da precipitação e C_f é a concentração no sobrenadante filtrado, ambas em mg/L.

Os ensaios de precipitação foram realizados para o efluente da primeira lagoa bruto e previamente filtrado. As proporções molares entre M:N:P foram de 1:1:0,1 para o efluente bruto e 2:1:0,2 para o efluente filtrado. As diferenças foram ocasionadas pelas diferentes concentrações iniciais de Mg, N e P em cada um dos dois efluentes. Foram testados os pHs de

8,0; 8,5 e 9,0. Cada teste foi realizado em duplicata e nos resultados são mostrados os valores médios.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta valores e concentrações obtidos para a caracterização dos efluentes brutos e filtrados recolhidos nos três pontos de coleta (canaleta, primeira e segunda lagoas).

Tabela 1: Caracterização dos efluentes obtidos na primeira coleta.

Ponto de coleta	Forma do efluente	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Potássio (mg/L)
Canaleta	Bruto	6,69	1.104	1.000	12.984	31,8	24,7	138,0
	Filtrado	7,46	1.064	849	9.188	22,7	19,2	112,5
Primeira lagoa	Bruto	6,73	1.144	549	10.738	34,6	25,9	127,2
	Filtrado	7,36	1.051	275	5.977	33,7	18,8	125,7
Segunda lagoa	Bruto	6,73	572	86	8.649	40,1	21,2	40,2
	Filtrado	7,34	538	40	5.113	27,1	8,6	39,4

Fonte: Próprio autor.

Como esperado, as amostras possuíam altas concentrações de matéria orgânica, mostrando o potencial de impacto nos corpos d'água caso sejam descartados sem prévio tratamento. O pH se mostrou próximo da neutralidade, indicando necessidade de adição de agentes alcalinos para precipitação de estruvita. A presença de magnésio é considerada positiva, já que permite redução da concentração de magnésio para o processo de precipitação, assim como a presença de potássio, uma vez que a K-estruvita também é um importante fertilizante. Por outro lado, o cálcio é indesejado, pois impede a formação de estruvita, assim como os sólidos suspensos, associados à turbidez (TAO, FATTAH e HUCHZERMEIER, 2016).

Devido às grandes oscilações esperadas para o efluente da canaleta, relacionadas às diferentes rotinas operacionais do *compost barn*, seu uso nos experimentos posteriores foi descartado. Entre a primeira e a segunda lagoa, a primeira foi selecionada como a de maior potencial uma vez que parte dos nutrientes do efluente podem decantar junto ao lodo da segunda lagoa, ficando

indisponíveis para o processo de recuperação por precipitação. Dessa forma, duas novas coletas do efluente da primeira lagoa foram realizadas e sua caracterização é apresentada na Tabela 2.

Nota-se manutenção da alta concentração de DQO e turbidez e do pH neutro em ambas as coletas. Por outro lado, o efluente coletado em novembro apresentou menor condutividade e menores concentrações de magnésio, nitrogênio e fósforo, possivelmente devido às mudanças de clima e/ou alimentação dos animais. Observa-se que dentre os sólidos suspensos, a fração volátil é mais expressiva, o que reforça a elevada presença de matéria orgânica medida em termos de DQO.

A razão molar entre Mg:N:P no efluente bruto é de 0,3:1:0,1 e no efluente filtrado, 0,5:1:0,2. Uma vez que a razão estequiométrica para formação de estruvita é 1:1:1 e que, além disso, a literatura indica de excesso de magnésio deve ser usado para favorecer a formação de precipitado (RODRIGUES, BAZONI e COTTA, 2021), evidencia-se a necessidade de dosagem de magnésio para possibilitar a recuperação dos nutrientes por precipitação. Ainda, nota-se que para o efluente em questão o fósforo é o reagente limitante, e que o nitrogênio, por estar em grande excesso, não poderá ser totalmente recuperado como estruvita a não ser que mais fósforo seja adicionado no meio.

Tabela 2: Caracterização do efluente da primeira lagoa obtido na segunda e terceira coleta.

Data da coleta	Forma do efluente	pH	Condutividade (µS/cm)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Nitrogênio total (mg/L)	Fósforo total (mg/L)	Sólidos Suspensos		
									Totais (mg/L)	Fixos (mg/L)	Voláteis (mg/L)
Junho 2023	Bruto	7,52	2.316	349	5.176	24,3	49,6	11,7	583	62	520
	Filtrado	7,85	2.157	427	4.174	20,2	22,6	10,9	n.a.	n.a.	n.a.
Novembro 2023	Bruto	7,30	1.374	523	6.350	8,1	36,0	1,9	743	42	702
	Filtrado	7,74	1.246	208	3.473	7,6	21,7	1,4	n.a.	n.a.	n.a.

n.a.- não se aplica, uma vez que o efluente filtrado não possui sólidos suspensos

Fonte: próprio autor.

O efluente da primeira lagoa, coletado em junho, foi utilizado para os testes de precipitação. Após serem feitos os ensaios, a suspensão foi coletada para análise de sólidos suspensos fixos e o sobrenadante foi filtrado e analisado quanto às concentrações de N e P. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados de sólidos suspensos fixos (SSF) da suspensão e nutrientes do líquido sobrenadante obtido após precipitação.

Forma do efluente	pH	SSF (mg/L)	Fósforo		Nitrogênio	
			Concentração	Eficiência de remoção	Concentração	Eficiência de remoção
Bruto	8,0	370	3,6	75%	27,4	45%
	8,5	450	2,6	82%	30,7	38%
	9,0	585	2,0	86%	5,8	88%
Filtrado	8,0	193	3,9	72%	12,6	75%
	8,5	168	2,8	79%	23,9	52%
	9,0	185	2,0	86%	18,2	63%

Fonte: próprio autor.

Os sólidos suspensos fixos referem-se aos sólidos não solúveis de composição inorgânica, dessa forma eles podem ser utilizados para verificação da ocorrência da precipitação. Todas as amostras apresentaram aumento da concentração de SSF em relação à concentração de SSF do efluente inicial de 62 mg/L e virtualmente zero para os efluentes bruto e filtrado, respectivamente (Tabela 2). Para a precipitação realizada com o efluente bruto, nota-se que quanto maior o pH do meio, maior a quantidade de sólidos formados e, portanto, mais eficiente foi a precipitação. Porém, essa tendência não se mostrou clara para os ensaios com o efluente filtrado.

Por outro lado, entende-se que quanto menor a concentração de P e N residuais no sobrenadante após a precipitação, maior a quantidade de nutrientes que foi precipitada. Dessa forma, nota-se que o aumento do pH de 8 para 9 levou a um aumento da precipitação do fósforo. Para a precipitação de nitrogênio, maiores pHs podem também ser mais eficientes, embora os dados obtidos nessa pesquisa não sejam claros quanto a isso.

A literatura reporta que a presença de sólidos suspensos inibe a precipitação da estruvita (TAO, FATTAH e HUCHZERMEIER, 2016). Dessa forma, esperavam-se melhores eficiências para o efluente previamente filtrado, o que não pôde ser observado pelos resultados experimentais. Isso pode estar relacionado às formas como os nutrientes se encontram em cada amostra e a sua disponibilidade química para a reação de precipitação.

Cabe destacar que para formação de estruvita são necessárias quantidades molares iguais de nitrogênio e fósforo. Dessa forma, caso estruvita fosse o único sal precipitado, as quantidades molares removidas de cada um dos dois nutrientes seriam iguais. Porém isso não foi observado. A quantidade de nitrogênio removida da fase líquida, medida em mols, foi de 3,5 a 7,8 vezes maior que a de fósforo, a depender da condição experimental da reação. Isso indica que o nitrogênio também foi precipitado na forma de outros sais. A identificação desses sais demanda estudos posteriores.

6. CONCLUSÃO

Os efluentes da bovinocultura leiteira apresentaram elevadas concentrações de matéria orgânica, além de alta turbidez e concentrações consideráveis de magnésio, cálcio e potássio. A significativa presença de nitrogênio e moderada de fósforo mostra o potencial de recuperação de nutrientes na forma de estruvita. Porém, o fósforo é encontrado em menores proporções, indicando que para a recuperação completa do nitrogênio seria necessário acréscimo não só de magnésio, mas também de fósforo no meio. Nos experimentos de precipitação, o pH de 9,0 se mostrou mais adequado do que o de 8,0 ou 8,5, proporcionando maior formação de sólidos precipitados e maior eficiência de remoção de fósforo. Porém, a quantidade removida de nitrogênio e fósforo não foram iguais, indicando a formação de outros sais além da estruvita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Águas – ANA. Atlas esgotos. 2017. Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em 28 de agosto de 2018.

APHA, 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed. APHA, AWWA, WPCF, New York.

EHBRECHT, A.; SCHÖNAUER, S.; FUDERER, T.; SCHUHMANN, R. P-Sewage recovery by seeded crystallization in a plant pilot in batch mode technology. Water Science and Technology, v. 63, n. 2, p. 339-344, 2011.

MORAES, Aolibama. Precipitação de estruvita em águas residuárias da bovinocultura leiteira e lixiviado de compostagem de esterco de cavalo. 2020. Dissertação - Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, UFRRJ, Rio de Janeiro.

MORITA, Dione; AVILA, Renan; AIDAR, Fernando. Nucleação na formação de estruvita: estado da arte. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 24, p. 637-654, 2019.

NGUYEN, T.A.H.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; ZHANG, J.; LIANG, S.; LEE, D.J.; BUI, X.T. Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles. Bioresource technology, v. 169, p. 750-762, 2014.

RODRIGUES, L.M.N.; BAZONI, R.F.; COTTA, A.J.B.C. Revisão de estudos sobre a recuperação de amônia via precipitação de estruvita. Brazilian Journal of Production Engineering, UFES, Espírito Santo, 2021.

YESIGAT, Asamin; WORKU, Abebe; MEKONNEN, Addisu; BAE, Wookeun; FEYISA, Gudina Legese; GATEW, Shetie; HAN, Jing-Long; LIU, Wenzong; WANG, Aijie; GUADIE, Awoke. Phosphorus recovery as K-struvite from a waste stream: A review of influencing factors, advantages, disadvantages and challenges. Environmental Research, p. 114086, 2022.

TAO, Wendong; FATTAH, Kazi P.; HUCHZERMEIER, Matthew P. Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. Journal of environmental management, v. 169, p. 46-57, 2016.