



II-818 - RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA BOVINOCULTURA LEITEIRA

Nádia Giovanna Martins Marciano ⁽¹⁾

Aluna do curso de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Daniela Garcia Cotta ⁽¹⁾

Aluna do curso de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Mateus Antônio Onschenski ⁽¹⁾

Aluno do curso de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Laura Hamdan de Andrade ⁽¹⁾

Engenheira Química pela UFMG, Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora Adjunta III da PUC Minas. Coordenadora de Curso e Chefe do Departamento de Engenharia Química da PUC Minas.

Endereço ⁽¹⁾: Dom José Gaspar, 500 Coração Eucarístico - Belo Horizonte - MG 30535-901- Tel: (31) 3319-4079 - e-mail: lauraandrade@pucminas.br

RESUMO

As águas residuárias da bovinocultura leiteira são caracterizadas por altas concentrações de matéria orgânica, sólidos e nutrientes, em especial nitrogênio (N) e fósforo (P), de forma que, quando descartadas de forma incorreta, provocam 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. Assim, o reaproveitamento dos nutrientes dos efluentes, por meio de sua aplicação no solo (fertirrigação) é uma possibilidade. Porém, devido ao alto custo para bombeamento ou transporte do efluente por longas distâncias, a área cultivável que recebe a fertirrigação é na prática restrita, o que tanto limita os benefícios econômicos do reaproveitamento do efluente como fertilizante quanto leva à saturação do solo da região aplicada. Nesse contexto, observa-se que a recuperação de nutrientes dos efluentes traz benefícios ambientais e econômicos. Dessa forma, neste trabalho foi avaliada 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. Inicialmente os efluentes produzidos no *compost barn* de uma fazenda leiteira foram coletados em três pontos distintos e em três épocas diferentes do ano e caracterizados. O efluente mais adequado foi escolhido para os ensaios de precipitação. Nesses ensaios, três pHs de precipitação (8,0; 8,5 e 9,0) foram avaliados para o efluente bruto e o efluente previamente filtrado. Os resultados de caracterização dos efluentes mostram que eles possuem elevada matéria orgânica e consideráveis concentrações de magnésio e nitrogênio, importantes para a precipitação da estruvita. O nitrogênio do efluente se encontra em excesso, sendo o fósforo o reagente limitante para a precipitação. Observou-se maior recuperação de nutrientes quando a precipitação foi realizada com maiores pHs. Foram encontradas remoções de nutrientes de aproximadamente 80% para fósforo, tanto para o efluente bruto quanto para o previamente filtrado. Já em relação ao nitrogênio, as remoções oscilaram bastante em função da condição da reação, indo de 38 a 88%.

PALAVRAS-CHAVE: Nutrientes, efluentes, fertilizantes, estruvita, precipitação.

INTRODUÇÃO

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. 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. 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 e 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.

Atualmente, existem diversas tecnologias disponíveis para auxiliar no controle da poluição causada pelas altas concentrações de nutrientes no meio. Dentre elas, a precipitação de 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, um fertilizante muito importante para o crescimento das plantas (NGUYEN et al., 2014). Porém, ela 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.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a recuperação de nutrientes nitrogênio e fósforo de um efluente produzido pelo manejo de gado leiteiro confinado por meio da sua precipitação com magnésio. Inicialmente, o efluente foi coletado em diferentes etapas do processo e caracterizado. Em seguida, estudou-se o impacto das condições de reação (pré-tratamento do efluente, pH de reação e proporção entre reagentes) na eficiência da precipitação.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do pré-tratamento do efluente, pH de reação e proporção entre reagentes na recuperação de nutrientes nitrogênio (N) e fósforo (P) de efluentes da bovinocultura leiteira por meio de sua precipitação com magnésio.

METODOLOGIA

Primeiramente, 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 composto; (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.

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), 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*. Após os resultados das análises, foi observada maiores concentrações de nutrientes na primeira lagoa, sendo 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 sólidos suspensos.

Os experimentos de precipitação foram realizados com a amostra da segunda coleta. 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 MgCl_2 . O efluente foi colocado sob agitação em Jar Test, a 100 rpm, por 30 minutos. Ao final, foi coletada uma amostra da suspensão (efluente + sólidos suspensos) para análise 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. 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta valores e concentrações obtidos para a caracterização dos efluentes brutos e filtrados recolhidos nos três pontos (canaleta, primeira e segunda lagoas) na primeira coleta. Foram identificadas altas concentrações de matéria orgânica. O pH estava próximo da neutralidade, indicando necessidade de adição de agentes alcalinos para precipitação. Houve alta presença de Mg, o que permite redução de sua concentração para o processo de precipitação, assim como a presença de K. Por outro lado, as altas concentrações de sólidos suspensos e cálcio são indesejadas, já que impedem a formação de estruvita.

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

Devido às grandes oscilações do efluente da canaleta, ele não foi usado nos experimentos posteriores. A primeira lagoa foi selecionada, já que parte dos nutrientes podem decantar junto ao lodo da segunda, ficando indisponíveis para precipitação. Dessa forma, a Tabela 2 apresenta os resultados das segunda a terceira coletas do efluente da primeira lagoa.

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

Data da coleta	Forma do efluente	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	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

Para a segunda e terceira coletas (Tabela 2) houve alta concentração de DQO e turbidez e pH neutro em ambas. Já o efluente da terceira coleta apresentou menores condutividade e concentrações de Mg, N e P. Ainda, observou-se que dentre os sólidos suspensos, a fração volátil é mais expressiva.

A razão molar entre Mg:N:P no efluente bruto é de 0,3:1:0,1 e no filtrado, 0,5:1:0,2. Uma vez que a razão estequiométrica para formação de estruvita é 1:1:1 e que a literatura indica o uso de excesso de Mg, evidenciou-



se a necessidade de sua dosagem no processo. Ainda, notou-se que o P é o reagente limitante, e que o N, por estar em grande excesso, apenas será totalmente recuperado caso P seja adicionado.

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%

Nos testes de precipitação (Tabela 3) todas as amostras apresentaram aumento da concentração de sólidos suspensos fixos (SSF) em relação à do efluente inicial, evidenciando a ocorrência da precipitação. Para o processo com o efluente bruto, notou-se que quanto maior o pH, maior a quantidade de sólidos formados, o que não se mostrou claro para o efluente filtrado.

Quanto menor a concentração de P e N residuais no sobrenadante após o processo, maior a quantidade de nutrientes precipitados. Assim, nota-se que o aumento do pH de 8 para 9 levou a um aumento da precipitação, embora os dados obtidos para o N não sejam claros quanto a isso.

Para formação de estruvita são necessárias quantidades molares iguais de N e P. Assim, caso ela fosse o único sal precipitado, as quantidades molares removidas de cada um dos nutrientes seriam iguais. Porém, a quantidade de N removida da fase líquida foi de 3,5 a 7,8 vezes maior que a de P, indicando que o N também foi precipitado na forma de outros sais.

CONCLUSÕES

O efluente da bovinocultura leiteira apresentou alta concentração de matéria orgânica, alta turbidez e concentrações significativas de magnésio, cálcio e potássio. A presença significativa de nitrogênio e potássio e a presença moderada de fósforo indicam potencial de recuperação de nutrientes na forma de estruvita. Porém, o fósforo é encontrado em proporções menores, o que indica que para a recuperação completa do nitrogênio, não só o magnésio, mas também o fósforo devem ser adicionados ao 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

1. APHA, 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed. APHA, AWWA, WPCF, New York.
2. 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.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



3. 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.
4. 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.