

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DALILA CRISTINA GOMES

RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EM
EFLUENTE DA SUINOCULTURA

PALOTINA

2024

DALILA CRISTINA GOMES

RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EM EFLUENTE
DA SUINOCULTURA

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Ambiental (PPGETA), Setor de Palotina, Universidade Federal do Paraná em parceria com Unioeste, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Airton Kunz

Coorientador(a): Dr(a). Fabiane Goldschmidt Antes

PALOTINA

2024

Universidade Federal do Paraná. Sistemas de Bibliotecas.
Biblioteca UFPR Palotina.

G633 Gomes, Dalila Cristina
Recuperação de nutrientes por precipitação química em
efluente da suinocultura Palotina / Dalila Cristina Gomes.
– Palotina, PR, 2024.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Airton Kunz.

Coorientadora: Dr(a). Fabiane Goldschmidt Antes.

1. Economia circular. 2. Nutrientes. 3. Potássio.

I. Kunz, Airton. II. Antes, Fabiane Goldschmidt. III. Universidade
Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 636.4

Bibliotecária: Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DALILA CRISTINA GOMES** intitulada: **Recuperação de nutrientes por precipitação química em efluente da suinocultura**, sob orientação do Prof. Dr. AIRTON KUNZ, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 28 de Junho de 2024.

Assinatura Eletrônica
15/07/2024 21:12:02.0

AIRTON KUNZ
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
15/07/2024 15:01:22.0

YARA CAMPOS MIRANDA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

Assinatura Eletrônica
15/07/2024 10:00:08.0

ANDRÉ AGUIAR BATTISTELLI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica
15/07/2024 13:26:56.0

VALDERI LUIZ DRESSLER
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA)

Assinatura Eletrônica
15/07/2024 19:05:26.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

DEDICO ESSE TRABALHO À DEUS, PORQUE DELE E POR ELE, E PARA ELE SÃO TODAS AS
COISAS.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, merecedor de toda honra e glória, por me fortalecer e me erguer em cada dificuldade.

À minha família, meu marido e minha filha, por sempre me apoiarem e me incentivarem, a todos os momentos. Obrigada por estarem sempre comigo.

Aos meus pais, por tudo o que fizeram e fazem por mim, pois meus estudos e minhas conquistas, em grande parte se devem a eles.

Aos meus amigos, que me auxiliaram e sempre me deram palavras de bom ânimo.

Aos colegas do doutorado e de pesquisa, por toda ajuda e disposição no meu trabalho, sem eles nada disso seria possível.

À minha coorientadora, Fabiane, uma mulher na qual me espelho pela dedicação e pelo comprometimento com o trabalho, obrigada por tantos ensinamentos.

Ao meu orientador, Professor Airton, que me deu total apoio em toda tese, sempre me orientando da melhor forma, e com quem obtive muito aprendizado.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Ambiental, à Embrapa Suínos e Aves, a todos os colaboradores que de alguma forma, contribuíram com a minha formação e com meu trabalho.

A todos, meus sinceros agradecimentos, pois sozinha, não sou nada!

RESUMO

Nutrientes como fósforo (P) e potássio (K) são amplamente utilizados na agricultura, principalmente sob a forma de fertilizantes químicos. No entanto, ambos são recursos minerais limitados e não renováveis. A recuperação desses íons é essencial não apenas para mitigar os impactos ambientais, mas também para preservar esses recursos valiosos. A recuperação de nutrientes a partir de fluxos de resíduos é, portanto, um passo crucial para alcançar uma economia mais sustentável e eficiente. A indústria de fertilizantes utiliza grandes quantidades de nutrientes para aumentar a produção agrícola, visando atender à crescente demanda global por alimentos. Por essa razão, estratégias de recuperação de nutrientes em efluentes têm sido desenvolvidas e aprimoradas. Este trabalho teve como objetivo recuperar nutrientes via precipitação química de águas residuárias da suinocultura. Na primeira etapa do estudo, foi investigada a produção de K-estruvita em solução sintética por meio de precipitação química. Ensaios foram realizados em meio sintético para formar cristais de K-estruvita, que é composta por potássio (K), magnésio (Mg) e fósforo (P). Após a validação em meio sintético, os experimentos avançaram para a segunda etapa, na qual efluentes reais da suinocultura foram utilizados após tratamento prévio para remoção de carbono e nitrogênio. As amostras foram coletadas do Sistema de Tratamento de Efluentes da Suinocultura (SISTRATES®), após a remoção de nitrogênio amoniacal. Diferentes condições de reação foram testadas, com base em um planejamento fatorial 2^2 , variando-se o pH e a temperatura. Devido à interferência das razões molares na precipitação, foi realizada a suplementação de magnésio e fósforo. Também foi testada a influência do EDTA como agente quelante do cálcio (Ca), um íon que interfere no processo. Na terceira etapa, foi realizada uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para identificar possíveis impactos ambientais e benefícios resultantes da recuperação de nutrientes por precipitação química. Nos experimentos com solução sintética, foi observada a formação de cristais, sugerindo a produção de K-estruvita. No tratamento de águas residuárias da suinocultura, o planejamento fatorial testou temperaturas de 20 a 40°C e pH de 9 a 11. Foi constatado que o aumento da temperatura e do pH favoreceu a formação de precipitados. Os principais íons presentes nos sólidos precipitados foram fósforo (P) e cálcio (Ca), seguidos de magnésio (Mg), indicando a formação de fosfato de cálcio, além de outros compostos, como fosfato de magnésio e hidróxido de magnésio. Apesar de a quantidade de potássio nos precipitados ter sido pequena, as eficiências de remoção de fósforo e magnésio atingiram 97% e 77%, respectivamente. A adição de fósforo no efluente favoreceu a formação de precipitados contendo potássio e cálcio, enquanto a suplementação de magnésio aumentou a eficiência de remoção de fósforo. Nos experimentos com EDTA, a remoção de cálcio foi menor, mas a remoção de magnésio aumentou, sugerindo que, embora o EDTA tenha inibido parte da reação com cálcio, o fósforo reagiu preferencialmente com magnésio, o que não favoreceu a precipitação da K-estruvita. Nos estudos de ACV, o cenário representando a configuração atual do módulo P do SISTRATES® apresentou o melhor desempenho ambiental entre os cenários avaliados. Conclui-se que a produção de K-estruvita em efluentes reais é um grande desafio, pois exige o controle rigoroso de fatores como pH, temperatura, razões molares e presença de íons interferentes. Embora a produção de K-estruvita

não tenha sido confirmada nas condições reacionais testadas, o estudo obteve sucesso na recuperação de fósforo, magnésio, cálcio e potássio dos fluxos de resíduos.

Palavras-chave: Estruvita de potássio. Economia circular. Nutrientes de segunda geração.

ABSTRACT

Nutrients such as phosphorus (P) and potassium (K) are widely used, mainly as chemical fertilizers, but they are exhaustible mineral resources. It is necessary to recover these ions not only to avoid environmental problems, but also to avoid the loss of residual resources. Nutrient recovery from waste streams is an important step towards a sustainable and resource-efficient economy, promoting the circular economy. Fertilizer industries use a large amount of nutrients to improve agricultural production to meet the growing global demand for food. Therefore, effluent recovery strategies have been developed and improved, and in this sense, the work aimed to recover nutrients via chemical precipitation from pig farming wastewater. The first stage of the work aimed to produce K-struvite in a synthetic solution, through chemical precipitation. To this end, tests were carried out in synthetic solution in order to obtain K-struvite crystals, composed of K, magnesium (Mg) and P. Given the production in synthetic solution, the experiments were conducted, in the second stage, with swine effluent after previous treatment processes involving carbon and nitrogen abatement. Samples were collected from the Swine Effluent Treatment System - SISTRATES®, after removing ammonia nitrogen. Different reaction conditions were tested for chemical precipitation, using the 2² factorial design, varying pH and temperature. Given the influence of molar ratios on precipitation, experiments were conducted with Mg and P supplementation. The influence of EDTA as a chelating agent for calcium (Ca), an interfering ion, was also tested and analyzed. In the third stage, to identify the possible environmental impacts and/or mitigated benefits resulting from the recovery of nutrients with the chemical precipitation used in this work, a life cycle assessment (LCA) study was carried out. As a result of this study, in the synthetic medium it was possible to show that the precipitation resulted in the formation of crystals, indicating the formation of K-struvite. In precipitation using wastewater from pig farming, the factorial design tested temperatures between 20 and 40°C and pH between 9 and 11, observing that the higher the temperature and the more alkaline pH, the greater the amount of precipitates were formed. The ions most present in the solids were P and Ca, followed by Mg, indicating the formation of calcium phosphate, in addition to other compounds, such as magnesium phosphate and magnesium hydroxide. The molar ratios indicate the formation of precipitates containing K, even if in small quantities. P and Mg removal efficiencies reached 97 and 77%, respectively. In P and Mg supplementation, when P was added to the effluent, it favored a greater formation of precipitates containing K and Ca. The separate addition of Mg increased the P removal efficiency. In experiments with the addition of EDTA, there was less removal of Ca in the supernatant, but increased the removal of Mg, showing that although EDTA inhibited part of the reaction with Ca, P reacted preferentially with Mg, not favoring the precipitation of K-struvite. In the LCA studies, it was possible to identify in the comparative analysis that the scenario corresponding to the current configuration of the SISTRATES® P module offers the best environmental performance among all the scenarios evaluated in this study. It is concluded that the production of K-struvite in real effluent is a great challenge, as it is necessary to control conditioning factors such as pH, temperature, molar ratios, supersaturation, presence of other ions, to be successful. With the reaction conditions tested in this work, it was not possible to prove the production of K-struvite, but it was possible to obtain efficiency in the recovery of P, Mg, Ca and K from the waste stream.

Keywords: Potassium struvite. Circular economy. Second generation nutrients.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Ilustração do SISTRATES® e os processos de tratamentos de efluente da suinocultura	34
FIGURA 2 - Fatores que influenciam na precipitação da K-estruvita nas condições ideais, aceitáveis e adversas.....	38
FIGURA 3 – Processos de recuperação de P no SISTRATES®	56
FIGURA 4 – Cenário linha de base considerada na ACV, com o descarte do efluente do Módulo N diretamente no rio	59
FIGURA 5 – Cenário 1 considerado na ACV, Módulo P do SISTRATES®, com a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	59
FIGURA 6 – Cenário 2 considerado na ACV, com a adição de NaOH na precipitação química	60
FIGURA 7 – Cenário 3 considerado na ACV, com com a adição de NaOH na precipitação química e uma fonte externa de P	61
FIGURA 8 – Espectro de energia dispersiva de fluorescência de raios-X da amostra do Ensaio 1 de K-estruvita em solução sintética	65
FIGURA 9 – Espectro de energia dispersiva de fluorescência de raios-X da amostra do Ensaio 2 de K-estruvita em solução sintética	66
FIGURA 10 – Espectro de energia dispersiva de fluorescência de raios-X da amostra do ensaio de K-estruvita com efluente real	74
FIGURA 11 - Diagramas de Pareto das remoções de P, Mg e Ca, e da massa de lodo produzida e de sólidos sedimentáveis	77
FIGURA 12 - Análise comparativa das categorias de impactos ambientais em cada cenário para o ciclo de vida de um m^3 de efluente do Módulo N.....	88
FIGURA 13 - Impactos ambientais na categoria de eutrofização de água doce dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m^3 de efluente do módulo N	89
FIGURA 14 - Impactos ambientais na categoria de aquecimento global dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m^3 de efluente do módulo N.....	90
FIGURA 15 - Impactos ambientais na categoria de ecotoxicidade terrestre dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m^3 de efluente do módulo N	90
FIGURA 16 - Impactos ambientais na categoria de ecossistemas terrestres dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m^3 de efluente do módulo N	91

FIGURA 17 - Impactos ambientais na categoria de acidificação terrestre dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m ³ de efluente do módulo N	91
FIGURA 18 - Impactos ambientais na categoria de ecotoxicidade de água doce dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m ³ de efluente do módulo N	92
FIGURA 19 - Impactos ambientais na categoria de consumo de água dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m ³ de efluente do módulo N.....	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Estudos com precipitação de K-estruvita	22
TABELA 2 – Ensaio de precipitação da K-estruvita em solução sintética	51
TABELA 3 – Variáveis e Níveis do Delineamento Composto Central Rotacional 2 ²	53
TABELA 4 - Ensaio, reagentes adicionados e condições operacionais do ponto central com adição de fosfato e magnésio na precipitação da K-estruvita.....	54
TABELA 5 - Ensaio, reagentes adicionados e condições operacionais do ponto central com adição de EDTA e EDTA e magnésio na precipitação da K-estruvita....	55
TABELA 6 - Caracterização média do efluente de suinocultura após o Módulo N do SISTRATES®	64
TABELA 7 - Matriz do planejamento fatorial 2 ² com valores codificados (reais) e as respostas dos ensaios.....	68
TABELA 8 – Sólidos produzidos em g kg ⁻¹ e as Razões molares dos íons nos sólidos formados pela precipitação nos ensaios do planejamento fatorial	69
TABELA 9 – Resultados dos valores estimados de pK _{sp} a 25°C	69
TABELA 10 – Análise de variância (ANOVA) para a redução (%) de fosforo (P), magnésio (Mg), cálcio (Ca), massa de lodo (mg L ⁻¹) e Sólidos sedimentáveis (SS) mL L ⁻¹ (continua)	75
TABELA 11 – Ensaio com adição de P e Mg, com o percentual de remoção do sobrenadante, os sólidos produzidos e as razões molares dos sólidos	80
TABELA 12 – Remoção de K, P, Mg e Ca nos ensaios com adição de EDTA e Mg	83
TABELA 13 – Comparação entre os processos de tratamento do efluente do SISTRATES® utilizando a precipitação química com Ca(OH) ₂ e NaOH.....	85
TABELA 14 - Inventário do ciclo de vida dos quatro cenários.....	87

LISTA DE SÍMBOLOS

K	Potássio
P	Fósforo
Mg	Magnésio
Ca	Cálcio
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
K ₂ O	Óxido de potássio
H ₂ O	Água
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
NH ₃	Amônia
NO ₃	Nitrato
NO ₂	Nitrito
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
CO ₂ eq	Equivalente de dióxido de carbono
DCBeq	Equivalente de diclorobenzeno
ICP OES	Spectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1	RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES DE FLUXO DE RESÍDUOS.....	18
3.2	NUTRIENTES CONSTITUINTES DA K-ESTRUVITA	25
3.3	EFLUENTES COM POTENCIAL PARA A RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO, FÓSFORO E MAGNÉSIO	29
3.4	PRECIPITAÇÃO QUÍMICA PARA RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES.....	36
3.5	FATORES QUE INFLUENCIAM NA PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DA K- ESTRUVITA	37
3.6	AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA	47
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	ETAPA I - PRODUÇÃO DE K-ESTRUVITA EM SOLUÇÃO SINTÉTICA	51
4.2	ETAPA II - PRODUÇÃO DE K-ESTRUVITA UTILIZANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA SUINOCULTURA.....	52
4.2.1	Processo de precipitação química para a obtenção da K-estruvita em águas residuárias da suinocultura.....	52
4.2.2	Planejamento fatorial considerando a variação de pH e temperatura na precipitação da K-estruvita	52
4.2.3	Variação das razões molares de P e Mg na precipitação da K-estruvita.....	54
4.2.4	Adição de EDTA como quelante de cálcio.....	54
4.2.5	Comparação entre o processo de tratamento de efluente no Módulo P do SISTRATES® com a recuperação de P proposta neste trabalho	55
4.3	MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NA ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS.....	56
4.4	ETAPA III - AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV) DA RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES	57
4.4.1.	Definição dos objetivos, escopo e unidade funcional	58
4.4.2.	Construção do inventário do ciclo de vida	59
4.4.3.	Definição das categorias de impactos ambientais	62

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	ETAPA I -PRECIPITAÇÃO DA K-ESTRUVITA EM SOLUÇÃO SINTÉTICA	65
5.2	ETAPA II - PRODUÇÃO DE K-ESTRUVITA UTILIZANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA SUINOCULTURA.....	67
5.2.1	Planejamento fatorial considerando variações de pH e temperatura na precipitação da K-estruvita	68
5.2.2	Variação das razões molares de P e Mg na precipitação da K-estruvita.....	79
5.2.3	Adição de EDTA como quelante de cálcio.....	83
5.2.4	Comparação entre o processo de tratamento de efluente do Módulo P do SISTRATES® com a precipitação de K-estruvita e viabilidade econômica	84
5.3	ETAPA III - AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DA RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES	87
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
7	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por macronutrientes para uso em fertilizantes está diretamente relacionada à necessidade de aumentar a produção de alimentos em resposta ao rápido crescimento populacional. Atualmente, a população mundial aumenta em cerca de 83 milhões de pessoas a cada ano e deve ultrapassar 10 bilhões até 2050 (ONU, 2022). Esse crescimento acelerado exigirá uma expansão significativa na produção de alimentos, particularmente nos países em desenvolvimento (FAO, 2021; YESIGAT et al., 2022). A produção agrícola, por sua vez, depende de macronutrientes essenciais, como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), os quais são amplamente fornecidos na forma de fertilizantes sintéticos (HUANG et al., 2019a). Diante dessa realidade, a indústria de fertilizantes consome grandes quantidades desses nutrientes para sustentar a crescente demanda global por alimentos (CORDELL et al., 2009; SHU et al., 2006).

No entanto, uma preocupação crescente é o esgotamento das reservas minerais desses nutrientes, especialmente o P e o K, que são extraídos de fontes finitas. A contínua exploração desses recursos naturais gera incertezas em relação ao futuro da produção agrícola global. Assim, a recuperação de nutrientes a partir de resíduos tem se tornado cada vez mais relevante, não apenas como forma de mitigar impactos ambientais, mas também como uma estratégia para conservar esses recursos valiosos e garantir sua disponibilidade no longo prazo (SATOSHI et al., 2013). Esse processo se alinha ao conceito de economia circular, que visa a sustentabilidade por meio da reciclagem e reutilização de materiais, promovendo uma produção mais eficiente e reduzindo a necessidade de extração de novos recursos.

Entre os nutrientes essenciais, o foco da recuperação tem sido predominantemente o P, enquanto o K, também um macronutriente crucial, tem recebido menos atenção (YESIGAT et al., 2022). Ambos são derivados de fontes geológicas limitadas, com estimativas apontando que, nas taxas de consumo atuais, as reservas de K podem se esgotar em cerca de 93 anos, enquanto as de rocha fosfática podem durar aproximadamente 266 anos (USGS, 2018). Dada essa realidade, a busca por novas fontes de P e K é estratégica para a sustentabilidade da agricultura mundial. O Brasil, como grande produtor agrícola,

é altamente dependente das importações desses nutrientes, especialmente do K, com até 94% do potássio utilizado no país sendo importado (ANDA, 2024). Embora o P seja um insumo com menor dependência externa, as reservas brasileiras apresentam desafios em termos de qualidade e exigem beneficiamento devido à natureza ígnea da rocha fosfática.

A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2021) estimou que a produção mundial de fertilizantes minerais atingiu 318,65 milhões de toneladas em 2022, representando um crescimento de 1,9% ao ano desde 2016. Especificamente, os fertilizantes à base de P e K apresentaram aumentos anuais de 2,2% e 3%, respectivamente, entre 2016 e 2022 (YESIGAT et al., 2022). Esse aumento reflete a crescente pressão sobre os recursos naturais para atender à demanda por alimentos.

Dado o elevado custo dos fertilizantes industriais e a dependência de fontes finitas, o desenvolvimento de tecnologias para a recuperação de nutrientes a partir de resíduos agropecuários surge como uma solução promissora. A adoção de práticas que fomentam a economia circular minimiza a extração de novos recursos e reduz as pressões ambientais associadas à sua exploração, ao mesmo tempo que maximiza a eficiência no uso desses nutrientes ao longo de seus ciclos de vida. Neste contexto, o presente estudo visa a recuperação sustentável de nutrientes a partir de dejetos suínos, abordando as diretrizes da economia circular e contribuindo para a sustentabilidade do setor agrícola.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Recuperar nutrientes (K e P) de efluentes da suinocultura após o processo de remoção de nitrogênio amoniacal utilizando a técnica de precipitação química.

2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as condições operacionais para a precipitação da K-estruvita a partir de variáveis de processo já conhecidas na literatura;
- Obter a K-estruvita por precipitação química a partir de solução sintética;
- Aplicar as condições reacionais de produção de K-estruvita descritas na literatura em efluente da suinocultura após processo de remoção de nitrogênio amoniacal, avaliando-se a eficiência de recuperação de nutrientes;
- Identificar os principais fatores que influenciam na precipitação química da K-estruvita em efluente da suinocultura após processo de remoção de nitrogênio amoniacal;
- Comparar os processos de recuperação de P via adição de cal hidratada com a adição de hidróxido de sódio, na etapa de remoção de fósforo do SISTRATES®;
- Aplicar a Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) para comparar rotas de tratamento e recuperação de nutrientes de efluente da suinocultura com o intuito de recuperar o P e K.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES DE FLUXO DE RESÍDUOS

A recuperação de nutrientes de águas residuárias e a reciclagem de nutrientes como fertilizantes é um grande desafio à economia circular, onde diversos pesquisadores estão investigando diferentes processos à recuperação da fração de nutrientes para reutilização como fertilizante na agricultura (WANG *et al.*, 2019; PRADHAN *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2017), ou extração em um material de fase sólida (SCOTT *et al.*, 2020; MARTIN *et al.*, 2020; LEI *et al.*, 2019; YE *et al.*, 2018; OON *et al.*, 2017; NANCHARAIH *et al.*, 2016). Isso é motivado pelo descarte não regulamentado de águas residuárias, dificuldade de acesso a fertilizantes nos países em desenvolvimento e altos custos de fertilizantes.

Embora as tecnologias para remover nutrientes de águas residuárias tenham sido empregadas desde a década de 1950 (HUANG, 2003), as tecnologias estão ganhando mais atenção durante as últimas duas décadas (SHIM *et al.*, 2021). Os produtos gerados a partir dessas tecnologias de recuperação têm sido usados com sucesso por pesquisadores como alternativas aos fertilizantes sintéticos de elevado custo (RYU; LEE, 2016; UYSAL *et al.*, 2014; PRADHAN *et al.*, 2017).

Ao longo dos anos, houve um salto no volume de efluentes ricos em nutrientes gerados por diferentes fontes. Estes incluem águas residuárias da agropecuária (aquicultura, suinocultura, avicultura, lavagem de lã, matadouros, processamento de fibra de milho etc.), industriais (curtumes, laticínios, confinamentos, indústria de leveduras, etc.) e municipais (esgoto, urina humana, lavanderia, etc.) (SALIU; OLADOJA, 2021).

Entre os resíduos agrícolas, os diversos tipos de efluentes utilizados para recuperação de nutrientes mostrou que estes são fontes valiosas de minerais. Globalmente, um aumento nas práticas agrícolas levou à geração de grande quantidade de águas residuárias ricas em nutrientes (SALIU; OLADOJA, 2021). No espaço de quatro décadas, o número total de animais mais que triplicou (FAO, 2022), assim como os efluentes gerados.

Sabe-se que mais de 70% dos alimentos consumidos pelos animais são excretados, e os excrementos (ou seja, urina e fezes) são ricos em matéria orgânica, N, P, K e minerais essenciais (BARNETT, 1994). Em resíduos de suínos, aves e bovinos de leite, os valores médios de P total, por exemplo, são de 0,18, 0,30, 0,094 kg a cada 1.000 kg de animal vivo por dia, respectivamente (KUNZ; HIGARASHI; OLIVEIRA, 2014).

Um levantamento de dados realizado por Shim *et al.* (2021), confirmou a possibilidade de recuperação de nutrientes de águas residuárias ricas em nutrientes e o potencial muito alto dos nutrientes recuperados ou frações de nutrientes para reutilização como fertilizante em práticas agrícolas. Em quase todos os estudos relatados, os nutrientes recuperados apresentaram alto efeito fertilizante comparável ou melhor que os fertilizantes comerciais. Uma visão geral das potencialidades e das realidades dos estudos relatados mostrou que vários fatores precisam ser considerados antes que as aplicações de campo possam se tornar mais realistas.

Além disso, os benefícios ambientais do processo de recuperação de nutrientes em grande escala são muitos, incluindo a diminuição do excedente de P do solo e de águas residuárias, reaproveitamento de K, redução no consumo de fertilizantes químicos, juntamente com a minimização da emissão de CO₂ das indústrias de produção de fertilizantes (SHIM *et al.*, 2021).

Diversos autores mostraram que a disponibilidade de nutrientes de produtos reciclados do tratamento de águas residuárias é fortemente dependente da especiação e composição de nutrientes (ABDI *et al.*, 2019; PRADHAN *et al.*, 2019; VOGEL *et al.*, 2017). Nutrientes como P, K, N e Mg, podem ser recuperados em processos físico-químicos de tratamento de efluentes. Vários processos foram identificados como potencialmente úteis para a recuperação de P de dejetos animais (SZOGI; VANOTTI, 2009). Considerando a potencial aplicabilidade e os benefícios ambientais, a recuperação de P na forma de estruvita e análogos, como K-estruvita, é considerada uma tecnologia promissora pelos pesquisadores (SHIM *et al.*, 2021).

Além da recuperação do P, a recuperação do K é interessante por algumas razões: o aumento esperado de longo prazo na demanda por fertilizantes à base de K, juntamente com preços altos, poderia tornar um produto à base de K, como a K-estruvita, uma *commodity* valiosa. No entanto, talvez uma

razão mais convincente para o interesse em K-estruvita pode ser seu potencial para criar um fertilizante completo de liberação lenta. Além disso, a produção de K está concentrada no Canadá e na Rússia, tornando os fertilizantes à base de potássio caros para as economias agrícolas dos países, levando a deficiências de K, evidentes na produtividade das culturas (ADEOYE *et al.*, 2001; SHELDRIK *et al.*, 2003). Nações sem depósitos de K ou rocha fosfática podem um dia se beneficiar do desenvolvimento desse tipo de tecnologia, permitindo a autossuficiência na produção de fertilizantes (BENNETT, 2015).

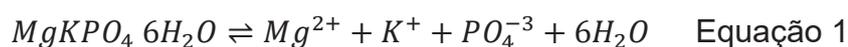
K-estruvita ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é um fosfato de potássio e magnésio hexahidratado (*magnesium potassium phosphate* - MPP), dita como um análogo isomorfo da estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou NH_4 -estruvita). A estruvita é um cristal branco de baixa solubilidade em água (0,018 g/100 mL a 25°C), contendo magnésio, amônio e fosfato, tem grande potencial como fertilizante e é um produto com grande potencial de recuperação de fósforo (HANHOUN *et al.*, 2013; YAN, SHIH, 2016). Sua formação ocorre em meios supersaturados, com moléculas em equilíbrio molar de (1:1:1) com íons de magnésio (Mg^{2+}), amônio (NH_4^+) e fosfato (PO_4^{3-}). Já a K-estruvita é assim denominada devida à substituição do NH_4^+ (amônio) pelo K^+ . Contém K (o nutriente mais limitado do solo) em vez de N (abundante no ambiente), é considerada um importante fertilizante de liberação lenta para o crescimento das plantas (XU *et al.*, 2011, LARSEN *et al.*, 2013).

A K-estruvita foi identificada como um mineral natural em dois locais diferentes, Suíça e Áustria (GRAESER *et al.*, 2008). O mineral ocorre como agregados pseudomorfos de cor branca atingindo vários milímetros de tamanho (CHAUHAN *et al.*, 2011). K-estruvita e estruvita são isoestruturais; o que é interessante para fins de recuperação, pois os íons K e NH_4^+ têm um raio iônico muito semelhante. A capacidade de substituir K^+ (1,33 Å) por NH_4^+ (1,48 Å) durante a cristalização da estruvita é devido à relativa semelhança no tamanho do raio do íon (YESIGAT *et al.*, 2022). Com o K^+ sendo apenas ligeiramente menor que o NH_4^+ , essa substituição quase não cria distorção na estrutura cristalina (MATHEW; SCHROEDER, 1979).

Da mesma forma que a estruvita, os grupos octaedros $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ e tetraedros PO_4^{3-} são mantidos juntos por uma rede de ligações de hidrogênio. O íon K^+ está ligado a cinco átomos de oxigênio; um oxigênio do grupo PO_4^{3-} e

quatro moléculas de água. A geometria da coordenação do íon K^+ pode ser descrita como tetragonal piramidal com as quatro moléculas de água na base e o oxigênio PO_4^{3-} na posição axial (BENNETT, 2015). Mathew e Schroeder (1979) apontam que as ligações K – O podem ser fracas, embora a substituição de K^+ na estrutura não afete a força das ligações Mg – O.

As concentrações de Mg, K e P na K-estruvita são equimolares, e sua reação é mostrada na Equação 1 (WILSENACH *et al.*, 2007).



Em comparação com a estruvita (massa molecular de 245,4 g/mol e densidade de 1,711 kg/m³), a K-estruvita tem uma massa molecular mais alta (266,47 g/mol) e densidade (1,864 kg/m³). A K-estruvita ($K_{sp} = 2,4 \times 10^{-11}$) também tem uma solubilidade mais alta que a estruvita ($K_{sp} = 10^{-13}$ a 25°C, o que resulta na formação preferível de estruvita quando NH_4^+ está disponível (SATOSHI *et al.*, 2013). Devido à maior reciclagem do N, este não tem a mesma urgência de recursos que a recuperação do P. É mais significativo recuperar K e P simultaneamente pela formação de K-estruvita (HUANG *et al.*, 2019a). No entanto, a presença de NH_4^+ no efluente pode inibir a formação de K-estruvita (GAO *et al.*, 2018). Portanto, antes da precipitação de K-estruvita, o amônio precisa ser removido.

A ocorrência e o desenvolvimento dos cristais de K-estruvita ocorrem em dois estágios: nucleação e crescimento do cristal (SHIH, 2016). A nucleação inicia-se quando a solução contém uma concentração de íons dissolvidos superior à permitida em condições de equilíbrio, ou seja, há uma supersaturação. Desta forma, ocorre uma combinação entre os íons componentes dando origem a pequenos cristais. A nucleação é principalmente governada pela cinética da reação. A fase de crescimento dos cristais acontece na medida em que os íons, difusos na solução, migram para a superfície dos núcleos já formados, aderindo-se a eles. Corresponde ao desenvolvimento dos cristais até que o equilíbrio seja alcançado. O crescimento do cristal determina o tamanho final do cristal de acordo com a cinética de cristalização. Esse processo ocorre de forma contínua até que a condição de supersaturação tenha sido superada e um novo equilíbrio, estabelecido (CORRE *et al.*, 2009).

A formação de K-estruvita é um método adequado para o tratamento de efluentes pré-tratados contendo altas concentrações de P e K, como águas residuárias pecuárias (SATOSHI *et al.*, 2013), porém a maior parte dos estudos são experimentais, ou seja, em escala laboratorial. A cristalização de K-estruvita a partir de água residual que já passou pelo processo de tratamento primário tem sido estudada por poucos pesquisadores, quando comparado a estudos com estruvita, que já se tem um processo comercial. Porém, observa-se que nos últimos anos, a tecnologia para a recuperação simultânea de cristais de P e K atraiu a atenção porque o K também se tornou um elemento esgotável. A Tabela 1 relaciona estudos envolvendo a K-estruvita.

TABELA 1 - Estudos com precipitação de K-estruvita

Efluente utilizado	Referência
Urina sintética	Xu et al. (2011) Xu et al. (2015) Gao et al. (2018) Zhang et al. (2018) Huang et al. (2019b) Le et al. (2020) Liu et al. (2020) Wu et al. (2023)
Efluente sintético de suinocultura	Hiroyuki, Katsutoshi (2018)
Efluente sintético de suinocultura tratado com lodo ativado	Harada et al. (2017)
Efluente sintético de lodo de esgoto	Nakao et al. (2016)
Esterco	Tarragó (2017)
Urina humana	Wilsenach et al. (2007) Huang et al. (2019a)
Efluente da suinocultura	Company et al. (2022) Le et al. (2022)
Efluente de estações de tratamento de esgoto doméstico	Barat et al. (2009) Johansson et al. (2018)
Vinhaça de cana-de-açúcar	Silva et al. (2022)
Cinzas de biomassa	Uysa, et al. (2024)

Os efluentes utilizados no processo de precipitação de K-estruvita deverão conter K^+ , Mg^{2+} e PO_4^{3-} . As águas residuárias agrícolas contêm esses íons, bem como nitrogênio, cálcio e outros íons. Com essas características,

sabe-se que uma série de compostos de fosfato de magnésio, como catiita, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, bobierrita, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, newberita, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, ou brucita, $Mg(OH)_2$, entre outros, pode se formar dependendo das características do efluente e do procedimento aplicado no processo de precipitação (WEI *et al.*, 2023). Diante disso, é importante compreender quais os fatores influenciam na precipitação da K-estruvita a fim de otimizar o processo de produção a partir de águas residuárias, visto que a presença de outros compostos no efluente podem gerar diversos outros compostos que competirão com a K-estruvita por K^+ , Mg^{2+} e principalmente, PO_4^{3-} .

3.1.1 Benefícios da produção da K-estruvita

Quanto as vantagens da precipitação da K-estruvita, no enfoque ambiental, se tem a retirada de P de águas residuárias. A descarga direta de efluentes para o ambiente de água receptor causa eutrofização resultante do excesso de P e N (YESIGAT *et al.*, 2022). Embora a liberação de P em águas cause eutrofização, é um nutriente importante que está se esgotando rapidamente (SHU *et al.*, 2006). Como resultado, a recuperação de P de águas residuárias pode ajudar a resolver problemas de eutrofização e esgotamento simultaneamente. No processo de extração, P e K são recuperados como K-estruvita.

As vantagens de neutralizar materiais do tipo estruvita do fluxo de resíduos são evidentes, como reduzir o acúmulo de nutrientes dos efluentes, evitar incrustações em tubulações e recuperar nutrientes como fertilizantes. Uma ampla gama de benefícios ecológicos dos fertilizantes de liberação lenta foi reconhecida (YESIGAT *et al.*, 2022). Devido às suas qualidades de liberação lenta, a estruvita como fertilizante não danifica as raízes das culturas (HARDER *et al.*, 2019; RAHMAN *et al.*, 2014). Como os nutrientes são liberados a uma taxa mais lenta ao longo do tempo em comparação com o fertilizante solúvel, uma planta pode absorver a maioria dos nutrientes sem desperdício por lixiviação (YESIGAT *et al.*, 2022).

Outras aplicações, além de fertilizante, podem ser encontradas para a K-estruvita. Numa patente publicada (HAUBER *et al.*, 2017) foi proposto um material de construção composto por K-estruvita, singenita ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$),

óxido de magnésio e estuque (sulfato de cálcio hemi-hidratado). Eles estabeleceram que a K-struvita oferece boa resistência ao calor e à abrasão, propriedades que permitiram o uso direto do material compósito na construção de moldes de painéis, oferece alta integridade estrutural, baixa densidade de peso que outros materiais e alta resistência ao fogo. Além disso, o material é resistente à água. A combinação K-estruvita e singenita também pode ser usada para revestir fibras inorgânicas para fornecer um material à prova de intempéries, resistente ao fogo e à abrasão (TARRAGÓ, 2017).

Ao se tratar da vantagem econômica, a sustentabilidade visando a economia na indústria de tratamento de águas residuárias é um fator chave para decidir sobre a cristalização de estruvita (SHIM *et al.*, 2021). Para melhorar a competitividade do mercado de fertilizantes de estruvita, o custo de produção de fabricação deve ser minimizado (YESIGAT *et al.*, 2022; KUMAR *et al.*, 2013). Além do potencial fertilizante, cristais tipo estruvita também podem ser utilizados como fonte alternativa de P em indústrias de rações (KIM *et al.*, 2019; SHIM *et al.*, 2019).

É válido ressaltar que para a estruvita, há projetos de produção em escala comercial, porém isso ainda não se aplica à K-estruvita, portanto não se tem valores disponíveis de sua comercialização. O valor da estruvita recuperada depende de sua demanda e preço, proporcionando um mercado de materiais recuperados altamente volátil. Alguns dados sobre os preços de estruvita vendidos para a indústria de fertilizantes são encontrados numa ampla faixa de preços em função de sua qualidade (YESIGAT *et al.*, 2022). O preço de mercado da estruvita varia em média em 260 \$/ton (HUANG *et al.*, 2020). De acordo com Jeanmaire e Pöpel (2001), se 20% do P das águas residuárias for recuperado na forma de estruvita, aproximadamente U\$ 640.000 por ano poderiam ser economizados. Hu *et al.* (2020) também avaliaram o custo de estruvita e concluíram que a recuperação de estruvita da água produzida não é apenas negligenciada em termos de benefício econômico, mas também precisa ser considerada em termos de benefícios ambientais e recuperação de P, que é um recurso não renovável.

Em geral, a cristalização de estruvita não é viável considerando apenas a economia do processo. No entanto, pode ser viável quando se consideram vantagens que abordam questões ambientais (vantagens de prevenir a

eutrofização e recuperar um P não renovável), redução em termos de mudanças climáticas e vantagens sociais (YESIGAT *et al.*, 2022).

3.2 NUTRIENTES CONSTITUINTES DA K-ESTRUVITA

3.2.1 Fósforo

O P é essencial para os seres vivos, incluindo os seres humanos que dependem do P para levar uma vida saudável e produtiva, e como nutriente vital para a produção agrícola. Desta forma, o papel do P na indústria e no sistema mundial de produção de alimentos influencia diretamente no setor econômico (SARVAJAYAKESAVALU *et al.*, 2018). Além disso, não há substituto para o P na natureza (USGS, 2018). Juntamente com o N e o K, forma um clássico trio de nutrientes essenciais para as plantas, utilizados para garantir elevados rendimentos das culturas agrícolas (PANTANO *et al.*, 2016).

A extração mineral de P de rochas fosfáticas é a fonte primária desse recurso, que configura o P de primeira geração, ou seja, aquele que vem da mineração de rochas (HOLLAS *et al.*, 2021). A prática agrícola é responsável pelo consumo de 90% de todo P extraído visto que a produção de alimentos está diretamente associada à disponibilidade deste nutriente. Estima-se que em meados de 2050 a demanda mundial de P duplique, sendo que alguns estudos apontam que poderá ocorrer um pico na produção de fertilizantes fosfatados nos próximos 30 anos, e um esgotamento das reservas mundiais de rochas fosfáticas nos próximos 50-300 anos (CORDELL *et al.*, 2009; LI; ZHANG, 2019; NEDELICIU *et al.*, 2020).

Sabe-se que as reservas mundiais de rochas fosfáticas estão distribuídas irregularmente no mundo, estando concentradas em países como Marrocos, Iraque, China, Argélia, Síria, Rússia e África do Sul, que juntos detêm 88% das reservas mundiais, que, por sua vez, têm sido fortemente afetados devido ao alto consumo do recurso (OHTAKE; TSUNEDA, 2019). Isso significa que a disponibilidade de P está ligada a considerações geopolíticas que podem levar a incertezas sobre suprimentos (CORDELL *et al.*, 2009). Vale ressaltar que essas reservas não são um recurso renovável e, portanto, a recuperação de P de fluxos de resíduos é uma tecnologia inovadora que vem ganhando destaque.

A sua escassez limita o crescimento das culturas e a produção agroalimentar, conforme exposto anteriormente. No entanto, quando o P é lançado em excesso nos ecossistemas aquáticos e terrestres, atua como poluente, causando eutrofização e desequilíbrios de nutrientes (MATSUBAE *et al.*, 2011). O descarte inadequado de efluentes fosfatados pode ter uma série de efeitos, incluindo a proliferação de algas, que reduz a penetração da luz e o oxigênio disponível no corpo d'água. As florações de algas que ocorrem perto de recifes de coral podem afetar os corais, impedindo a penetração da luz solar, que é essencial para o crescimento dos corais. O excesso de P também enfraquece o esqueleto dos corais, tornando os corais mais suscetíveis a danos físicos (NAKAO *et al.*, 2016). Portanto, a redução do P liberado nas águas residuárias tem implicações ambientais importantes. Se o P em efluentes de estações de tratamento de efluentes (ETE) não for tratado adequadamente, pode causar eutrofização dos ecossistemas aquáticos à jusante, dentre outros impactos ambientais (DOYLE; PARSONS, 2002).

Com a problemática acerca do P em excesso nos corpos hídricos, águas residuárias contendo P apresentam-se como alternativa à rocha fosfática extraída, sendo fontes renováveis de P, normalmente disponíveis em escala local (MAGRÍ *et al.*, 2020). O P presente nesses fluxos de resíduos é quimicamente ou organicamente ligado - ou seja, formando moléculas complexas - ou dissolvido como ortofosfato (WITHERS *et al.*, 2015). A recuperação de P de correntes secundárias e sua posterior reutilização, seja diretamente ou após processamento intermediário, representam uma grande oportunidade para explorar novas e mais sustentáveis vias de produção de fertilizantes fosfatados (LIN *et al.*, 2024).

3.2.2 Potássio

O K difere quanto ao histórico do P, pois os impactos ambientais gerados pelo seu excesso nos cursos água são menores (BENNETT, 2015). Não é tóxico e não causa eutrofização; portanto, não há nenhum limite pré-estabelecido em legislações brasileiras.

Sabe-se que o K é um importante nutriente encontrado no solo que é exigido pelas plantas em grandes quantidades. Sendo um nutriente essencial para o crescimento das plantas, o K desempenha um papel importante no desenvolvimento regulatório das plantas, incluindo a osmorregulação, a relação planta-água e o equilíbrio interno de cátions/ânions (RAWAT *et al.*, 2016). Além disso, o K está envolvido em várias funções fisiológicas relacionadas à saúde das plantas e resistência a estresses bióticos e abióticos, como doenças, pragas, seca, salinidade, frio, geada e encharcamento, resistência a insetos e doenças em plantas (WANG *et al.* 2013).

A deficiência de K ocorre amplamente em plantas e tem um forte impacto no seu metabolismo. Muitos sintomas de deficiência foram relatados que incluem clorose, baixo crescimento, rendimento reduzido e baixa qualidade da fibra com a maior suscetibilidade a doenças (AMTMANN *et al.*, 2008) e pragas (AMTMANN *et al.*, 2006; TROUFFLARD *et al.*, 2010). Também afeta o processo de fotossíntese e o crescimento das plantas.

Mesmo sendo necessária uma quantidade significativa de K para manter a saúde das plantas, muitas vezes recebe menos atenção do que o N e P em muitos sistemas de produção agrícolas (RAWAT *et al.*, 2016). Tem-se que os teores insuficientes de K disponível na maioria dos solos brasileiros contrastam com as elevadas exigências desse nutriente pelas culturas, o que tem proporcionado grande aumento de consumo de adubos potássicos para atender ao crescimento da agricultura brasileira nesses últimos anos (NACHTIGALL; RAIJ, 2005). Estudos com o K têm despertado interesse, visto que 94% do que é consumido no país tem sido importado (ANDA, 2024).

As concentrações de K total nos solos brasileiros variam de 0,05 a 2,5% (LOPES, 1982), ocorrendo maiores concentrações desse nutriente em solos menos intemperizados. Outro fator impactante é que o K é facilmente perdido dos solos por lixiviação. Perde-se muito mais K por lixiviação do que P. Além disso, a remoção de K pelas plantas é muito alta (BRADY; WEIL, 2008). Por possuir solos com deficiência de K é o segundo maior consumidor do nutriente. Porém sua produção do produto representa apenas 2% da produção mundial de fertilizantes (OLIVEIRA *et al.*, 2019).

Desta forma, a má distribuição de K entre os diferentes tipos de solos, os altos valores de fertilizantes e a alta exigência das culturas por esse nutriente,

motivou estudos de formas alternativas de fertilizantes potássicos que podem ser menos caros ou mais geograficamente disponíveis do que os fertilizantes potássicos naturais (MANNING, 2011). Com isso, nota-se que há um interesse crescente na obtenção de K a partir de recursos renováveis alternativos, incluindo águas residuárias (MAGRÍ *et al.*, 2020).

3.2.3 Magnésio

Assim como o K, para o magnésio (Mg) também não há limites estabelecidos em legislações brasileiras para o lançamento de efluentes em corpos d'água. Não há evidências quanto aos impactos gerados pela presença desse nutriente nas águas.

O Mg é um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas (BLACK *et al.*, 2008). A disponibilidade de Mg para as plantas depende de vários fatores: a distribuição e as propriedades químicas do material da rocha geradora e seu grau de intemperismo, fatores climáticos e antropogênicos específicos do local e, em sistemas agrícolas, em alto grau das práticas de manejo agrônômico estabelecidas no local de produção específico, incluindo as espécies de culturas cultivadas e rotação de culturas, intensidade de cultivo e prática de fertilização orgânica e mineral (MIKKELSEN, 2010; GRANSEE; FUHRS, 2013).

A importância do Mg na produção agrícola foi subestimada nas últimas décadas (CAKMAK; YAZICI, 2010). De fato, em comparação com outros nutrientes, pouca atenção tem sido dada a esse nutriente mineral por agrônomos e cientistas nas últimas décadas. Por isso a utilização do termo “o elemento esquecido” (BAPTISTA, 1991). O motivo para essa lacuna na pesquisa pode ser que a deficiência de Mg muitas vezes não é reconhecida na agricultura, de modo que não há estímulos para o aumento de estudos nessa área (BLACK *et al.*, 2008).

Tem-se que a maior parte do Mg do solo (90-98%) é incorporado na estrutura de rede cristalina dos minerais e, portanto, não está diretamente disponível para absorção pelas plantas. Devido à alta variação no teor de Mg do material de origem e do grau de intemperismo, o teor total de Mg nos solos varia

consideravelmente, entre 0,05% e 0,5% (MAGUIRE; COWAN, 2002; GRANSEE; FÜHRS, 2013).

O Mg está envolvido em muitos processos fisiológicos e bioquímicos; é um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas e desempenha um papel fundamental nos mecanismos de defesa das plantas em situações de estresse abiótico (CAKMAK; YAZICI, 2010; GRANSEE; FÜHRS, 2013; MENGUTAY *et al.*, 2013). A função mais conhecida do Mg em plantas é provavelmente seu papel como o átomo central da molécula de clorofila no complexo de absorção de luz dos cloroplastos e sua contribuição para a fixação fotossintética de dióxido de carbono (CAKMAK; YAZICI, 2010; SENBAYRAM *et al.*, 2015).

Sabe-se que mesmo uma pequena deficiência de Mg pode afetar a formação de biomassa e a suscetibilidade da planta a estresses ambientais, diminuindo vários processos bioquímicos e fisiológicos. Baptista (1991) afirma que ele não é só a pedra fundamental na constituição da clorofila, como também é de maior importância em todos os seres vivos. Desta forma, percebe-se que embora não haja tanta atenção para recuperação desse nutriente de águas residuárias, se faz necessário mais estudos e mais buscas para incorporar o Mg em processos de recuperação.

3.3 EFLUENTES COM POTENCIAL PARA A RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO, FÓSFORO E MAGNÉSIO

Conforme mencionado, uma grande quantidade de efluentes é gerada em virtude da alta produção agrícola do país que tende a crescer ainda mais. Estudos estimam um aumento na produção global de carne de 330 milhões de toneladas em 2017 para 465 até 2050 (ZAHEDI *et al.*, 2022) devido a um aumento significativo da população humana global, que segundo Britt *et al.* (2018) pode chegar a 10,4 bilhões em 2067.

Em 2023, a produção global de carnes foi estimada em 365 milhões de toneladas e a produção brasileira, incluindo suínos, aves e bovinos, 29,6 milhões de toneladas. Da produção global, 146 milhões de toneladas foram de aves, sendo 15,2 milhões de toneladas produzidas no Brasil (FAO, 2023; CIAS, 2023). Juntamente com o aumento nos índices produtivos da avicultura, cresce também

a quantidade de resíduos provenientes do abate de aves que é motivo de preocupação para agroindústria (FIORESE *et al.*, 2019). Em geral, os efluentes em granjas avícolas são gerados durante os processos de abate industrial, sangria e escaldagem, evisceração, armazenamento, embalagem, lavagem e limpeza de equipamentos e instalações e produção de subproduto (KANAFIN *et al.*, 2022).

Segundo Hilares *et al.* (2021), os efluentes desses setores industriais contêm carbono orgânico, orgânicos nitrogenados, inorgânicos, sólidos suspensos e dissolvidos, além de altas demandas bioquímicas e químicas de oxigênio e sua produção média é de 20,5 L/animal. Bingo *et al.* (2021) complementam que as águas residuárias de abatedouros de aves são tipicamente categorizadas por altos níveis de matéria orgânica (demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO)) devido à presença de proteínas e gorduras, óleo, fibras, patógenos, produtos farmacêuticos veterinários, nitrogênio total (NT), fósforo total (P_{tot}) e sólidos suspensos totais (SST).

Diante da necessidade de assegurar a qualidade da água, assim como enfrentar as situações, cada vez mais comum, da escassez hídrica, a reutilização de águas residuárias tem tomado destaque, como alternativa econômica de tratamento (GOSWAMI; PUGAZHENTHI, 2020). Vários estudos têm demonstrado que a vermicompostagem e a digestão anaeróbica são processos de tratamento sustentáveis capazes de estabilizar a matéria orgânica e produzir subprodutos de valor agregado a partir de resíduos gerados pela indústria avícola (NIEDZIALKOSKI *et al.*, 2021).

Já na bovinocultura, de acordo com o IBGE (2024), no ano de 2023, o Brasil abateu 33,3 milhões de cabeças de gado e produziu 27,9 bilhões de litros de leite. A criação intensiva de bovinocultura de corte e leite também tem motivado a busca por novas tecnologias, visando o desenvolvimento dos sistemas produtivos de modo a impulsionar a pecuária mais eficiente e sustentável, visto a grande produção de dejetos que se não forem tratados, podem ocasionar grandes problemas ambientais (AZIZ *et al.*, 2019).

Os principais problemas relacionados à aplicação direta de dejetos no solo são a evaporação de amônia, a contaminação dos aquíferos por lixiviação de nutrientes e a contaminação do solo e dos aquíferos por bactérias

patogênicas (ZAHEDI *et al.*, 2022). Diversas regulamentações nacionais e internacionais de controle ambiental foram desenvolvidas para adequar o descarte de resíduos provenientes dos processos da bovinocultura, no entanto, grandes volumes de gás, materiais orgânicos e outras substâncias ainda são descartados de forma ambientalmente incorretas, representando um fator de risco significativo para a degradação dos recursos naturais (DADRASNIA *et al.*, 2021).

Segundo Mito *et al.* (2018) um bovino de corte produz em média 34,8 L dia⁻¹ de efluentes, enquanto um bovino de leite produz em média 57,7 L dia⁻¹. Portanto, é imprescindível o tratamento desses efluentes para remover alguns compostos indesejáveis e recuperar recursos valiosos. Determinar a composição química dos dejetos bovinos é difícil devido à alta variabilidade e mudança na concentração química e nutricional da ração, espécies e classes dos animais, padrão de alimentação e estágio de crescimento (DADRASNIA *et al.*, 2021). De acordo com Lpelc (2019), a composição típica do dejetos bovino é dada por N, P, K, nitrogênio amoniacal, nitrato e matéria seca.

Nos últimos anos, a digestão anaeróbia vem se tornando uma tecnologia robusta e bem estabelecida para tratar subprodutos agroindustriais para obtenção de biogás (MARÉCHAL *et al.*, 2019; BEAUSANG; MCDONNELL; MURPHY, 2021; ZAHEDI *et al.*, 2022) e biofertilizantes (NASCIMENTO *et al.* 2020; POOJA *et al.*, 2022). A adoção de processos aeróbicos é utilizada no tratamento de águas residuárias provenientes da bovinocultura, no entanto, o alto custo, ocasionado pelo alto consumo de energia e necessidade de pós-tratamento dos lodos gerados, acabam apresentando desvantagens desse sistema e substituição por processos anaeróbicos, por uso de reatores, que apresentam vantagens quanto ao baixo consumo de energia, pequena produção de lodo e menor área para lagoas de tratamento (LIMA *et al.*, 2020).

Além de efluentes do setor agropecuário, para os esgotos domésticos há padrões de descarga em vários países que estão se tornando cada vez mais rigorosas com o aumento da conscientização sobre o meio ambiente, necessitando dessa forma, por atualização e introdução de processos na remoção de compostos presentes nas águas residuárias (ZHANG *et al.*, 2022). A composição do esgoto doméstico é muito variável, especialmente em relação

à carga orgânica e de sólidos, mas em sua maioria os efluentes são ricos e matéria orgânica e micronutrientes (YADAV *et al.*, 2022).

Segundo Silva, Lopes e Benini (2021), no Brasil, atualmente, os sistemas de tratamento de estações de tratamento de esgoto utilizam processos anaeróbios e aeróbios, sendo eles: reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), lagoa facultativa (mistura de condições aeróbias e anaeróbias), lagoa anaeróbia, lagoa aerada e a flotação (processo físico-químico). Durante o tratamento de efluentes são gerados lodos e biossólidos que aumentam os custos operacionais do sistema, dessa forma, os sistemas de tratamento de águas residuárias têm sido focados em incorporar opções de recuperação de recursos (nutrientes e energia, por exemplo) como parte de suas estratégias de gestão integral, de modo que seja possível garantir tanto a sustentabilidade na gestão de água, lodo e biossólidos quanto reduzir os impactos ambientais causados pelo seu descarte (SARRIA *et al.*, 2022).

Como a urina humana sozinha contribui com 90% da carga de P e 50 a 70% da carga de N para as águas residuárias municipais, a recuperação de nutrientes na forma de estruvita (fosfato de amônia e magnésio) da urina ganhou muita atenção, pois pode atuar como um excelente fertilizante de liberação lenta para o crescimento das plantas (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2020). Segundo Krishnamoorthy, Arunachalam e Paramasivan (2021) a urina das águas residuárias domésticas é a que mais contribui para o valor nutritivo das águas residuárias, sendo esta rica em nutrientes e minerais com altas concentrações de P, N e K.

3.3.1 Suinocultura

A produção de suínos está se intensificando com o aumento das demandas de carne globalmente e uma das indústrias pecuárias que mais crescem. Um aumento na população de suínos resulta em um aumento na geração de águas residuárias de suínos altamente poluído e, em última análise, afeta negativamente o meio ambiente (SHIM *et al.*, 2021).

A suinocultura encontra-se em pleno crescimento no Brasil, conforme dados do relatório anual da Associação Brasileira de Proteína Animal, no ano de 2023, foram produzidas 5,1 milhões de toneladas de carne suína, sendo

exportadas 1,2 milhões de toneladas (24,19%) (CIAS, 2024). No mercado interno, a região Sul se manteve como maiores produtores nacionais contribuindo com 69%, representando 92,34% de toda a exportação nacional que se destinou a abastecer três mercados externos: a China (533.706 ton.), Hong Kong (157.265 ton.) e Chile (61.091 ton.) (ABPA, 2023).

Com um sistema de produção de animais confinados, a suinocultura gera um alto volume de efluentes, que está diretamente relacionado ao alto consumo de água dos processos produtivos, associado ao consumo de água dos animais e limpeza das instalações (PALHARES, AFONSO; GAMEIRO, 2019; BORTOLI *et al.* 2022). De acordo com Oliveira *et al.* (2022), a principal forma de limpeza realizada nas baias de confinamento é a lavagem, gerando água residual com alta concentração de matéria orgânica e nitrogênio, além de hormônios e antibióticos utilizados para prevenir, controlar, tratar doenças e estimular o desenvolvimento (CHENG *et al.*, 2020)

Com relação à produção de águas residuárias na suinocultura cada suíno produz em média 47,1 litros de dejetos por dia, durante todo o seu ciclo de vida (de 140 a 170 dias) (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2016).

A composição físico-química e as características das águas residuárias da suinocultura são altamente dependentes da dieta, raça, peso do animal e da fase em que este se encontra (VARMA *et al.*, 2021). Os dejetos são constituídos por matéria orgânica, elevada carga de nutrientes como P, N e K, antibióticos, patógenos, hormônios, sais (cálcio, sódio, magnésio, manganês, ferro) e metais pesados (zinco e cobre) (CHENG, *et al.*, 2020; COSTA; MARVULLI, 2020; PANIAGUA; SANTOS, 2021; PICOLOTO *et al.*, 2021; VARMA *et al.*, 2021).

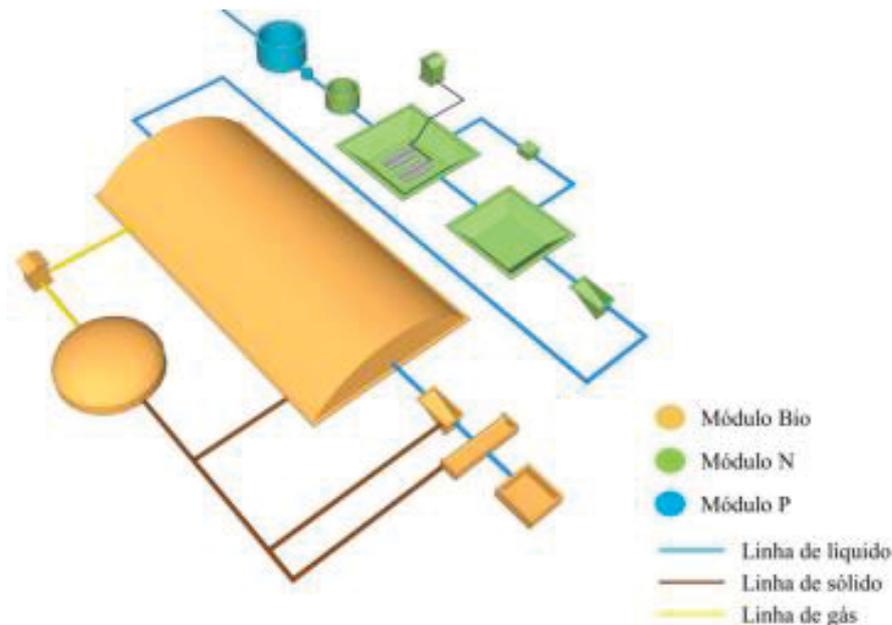
O tratamento e a gestão de águas residuárias de suínos estão, portanto, se tornando uma questão de alta prioridade em muitos países do mundo (SHIM *et al.*, 2021). Desta forma, estudos recentes apresentam tratamentos com microalgas isoladas em lagoas (LUO *et al.*, 2016; GAO *et al.*, 2020), produção de hidrogênio a partir de biogás (MADEIRA *et al.*, 2021), produção de biogás (SILVA *et al.*, 2022), digestores, compostagem, separadores mecânicos, bacias de decantação, separação sólido-líquido (VARMA *et al.*, 2021) como forma de remediação das águas residuárias de suinocultura antes de sua descarga no meio ambiente.

Apesar do alto potencial poluidor das águas residuárias de suinoculturas, esta é rica em nutrientes que são essenciais para o crescimento das plantas. Com isso, a aplicação adequada desse subproduto, se bem planejada, pode trazer benefícios, tais como: fonte de nutrientes e água para as plantas e como biofertilizantes (SHIM *et al.*, 2021).

Faz-se necessária, dessa forma, a implantação de melhores sistemas de manejo dos resíduos dos sistemas de confinamento, visando o tratamento dos efluentes da suinocultura (CÂNDIDO *et al.*, 2022). Neste sentido, o Sistema de Tratamento de Efluentes da Suinocultura – SISTRATES® é uma tecnologia desenvolvida pela EMBRAPA Suínos e Aves que visa tratar os efluentes com a possibilidade de redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) (), reuso da água ou lançamento em corpos receptores, produção de biogás e a recuperação do P de alta pureza que pode ser utilizado como fertilizante (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2016).

O processo baseia-se na separação física de sólidos grosseiros e partículas discretas, seguida da biodigestão anaeróbia, remoção biológica de nitrogênio por nitrificação e desnitrificação e precipitação química do P (Figura 1), pode ser aplicado de maneira modular e adicional, de acordo com as necessidades de tratamento (PALHARES, 2019). Um de seus diferenciais é que o SISTRATES® pode ser acoplado à tecnologia de biodigestores, atualmente uma das formas mais usuais de tratamento de efluentes suínolas no Brasil (KUNZ *et al.*, 2019).

FIGURA 1 – Ilustração do SISTRATES® e os processos de tratamentos de efluente da suinocultura



FONTE: Cândido (2021).

O Módulo Bio consiste primeiramente na separação física de sólidos, seguida do processo de biodigestão. Nesta etapa do processo tem-se o primeiro subproduto com alto valor agregado, o biogás (MIELE *et al.*, 2015), produzido através da digestão anaeróbica dos dejetos (SIDDIKI *et al.*, 2021), utilizado para a produção de energia (PALHARES, 2019).

Os biodigestores a serem utilizados no processo de digestão anaeróbia são caracterizados por alguns parâmetros, como, regime de alimentação, concentração de sólidos, sistema de agitação e aquecimento (LEITE *et al.*, 2023). Os modelos comumente encontrados no Brasil são, biodigestor de lagoa coberta (BLC), biodigestor anaeróbio de fluxo ascendente - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) e biodigestor de tanque com agitação contínua - *Continuous Stirred-Tank Reactor* (CSTR) (KUNZ *et al.*, 2019).

O Módulo N atua na remoção biológica de nitrogênio através da nitrificação/desnitrificação. O processo ocorre em dois reatores em série, contínuos e de mistura completa, sendo o primeiro um reator anóxico (desnitrificante) seguido de um reator aeróbio (nitrificante), além dos reatores tem-se um decantador no início deste módulo, a fim de controlar o teor de sólidos e de carbono orgânico e por fim, um decantador para recircular a biomassa nitrificante (CÂNDIDO, 2021).

O Módulo P, consiste na remoção de P do efluente final a partir da precipitação química utilizando uma suspensão de cal hidratada (Ca(OH)_2).

Nesta etapa do processo ocorre a formação do segundo subproduto, o fosfato de cálcio, insumo este que pode ser utilizado como fertilizante ou ainda como insumo para nutrição animal (CÂNDIDO *et al.*, 2022). O efluente líquido do SISTRATES® atende ao padrão de lançamento para nitrogênio amoniacal, segundo Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005), e possui baixa concentração de P e matéria orgânica. No entanto, ainda apresenta concentrações elevadas de K, da ordem de 600 mg L⁻¹, uma vez que este elemento é removido apenas em pequenas quantidades em todo o processo.

3.4 PRECIPITAÇÃO QUÍMICA PARA RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES

A precipitação química é um processo pelo qual uma substância solúvel é convertida para uma forma insolúvel, ou por reação química ou por mudanças na composição do solvente, para diminuir a solubilidade da substância nele contida (LIANG, 1997). Esse processo é um método eficaz de recuperação de nutrientes, no entanto, pode apresentar alto custos operacionais, gerar produtos de baixa pureza e apresentar alta complexidade operacional (SARRIA *et al.*, 2022).

De acordo com Viegas *et al.* (2021) a precipitação química é um pré-tratamento amplamente aplicado para tratamento de efluentes que visa remover amônia-nitrogênio, metais pesados e outros compostos orgânicos não biodegradáveis. Os produtos sólidos recuperados por meio da precipitação química em resíduos podem, em alguns casos, ser utilizados como fertilizantes. De acordo com Silva *et al.* (2022), a estruvita é o fertilizante de liberação lenta mais usado e sua produção ocorre principalmente a partir das águas residuárias das estações de tratamento.

Os fertilizantes usualmente utilizados são compostos altamente solúveis e quando aplicados no solo, podem diminuir sua concentração, devido a processos de escoamento superficial, lavagens do solo e irrigação, resultando em eutrofização das águas superficiais (SILVA *et al.*, 2022). Como solução desse problema, o uso de fertilização de liberação lenta tem se mostrado uma solução viável, reduzindo potencialmente o uso de fertilizantes minerais e os riscos recorrentes de seu uso inadequado (MEIRA; PAZ; CORRÊA, 2020).

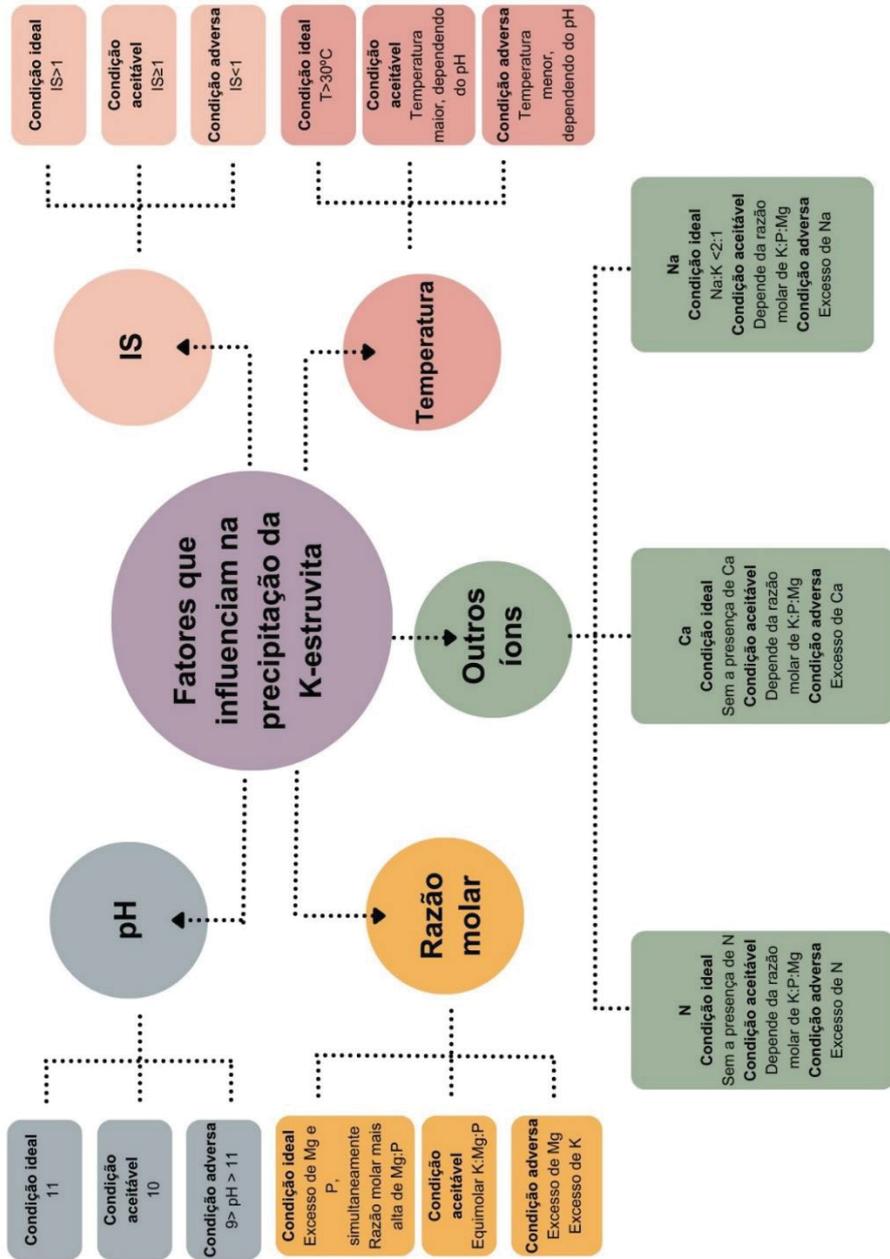
A K-estruvita é um composto análogo da estruvita, que em estudo realizado por Arslanoglu e Tümen (2021), mostrou resultados potenciais como um fertilizante de liberação lenta em resíduos orgânicos de vinhaça. Porém, consoante a literatura, há poucos estudos sobre o tema, fazendo necessário o desenvolvimento de tecnologias viáveis de produção de K-estruvita, como forma alternativa valiosa aos fertilizantes tradicionais para aplicação em culturas agrícolas (ACHILLEOS; ROBERTS; WILLIAMS, 2022; SILVA *et al.*, 2022).

De forma geral, Nageshwari, Senthamizhan e Balasubramanian (2022), ressaltam que a precipitação de estruvita e análogos se estabelece como um processo de múltiplo interesse e finalidades, sua obtenção é geralmente atrelada a utilização de águas residuárias como fonte de seus componentes químicos, resultando na remoção e recuperação simultânea de P, N, Mg e K de efluentes líquidos. Destaca-se ainda que a recuperação de nutrientes sob a forma de estruvita pode ocorrer a partir de diferentes tipos de efluentes, como lixiviados de aterros, águas residuárias domésticas, industriais e agropecuárias e até mesmo com resíduos de matadouros (INÁCIO *et al.*, 2022).

3.5 FATORES QUE INFLUENCIAM NA PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DA K-ESTRUVITA

Diante da diversidade das características dos efluentes, a precipitação química visando a produção da K-estruvita se torna complexa, por isso, é necessário compreender as influências que ocorrem nesse processo. Diversos fatores influenciam a precipitação de K-estruvita, e o entendimento deles é a chave para o sucesso da sua formação e para obter cristais mais puros. Quando tais fatores não são controlados, há precipitação de outros compostos que resultam em uma menor eficiência de remoção tanto de K quanto de P. A Figura 2 apresenta a condição ideal, aceitável e adversa para a precipitação de K-estruvita. A condição ideal representa o máximo de K-estruvita que pode ser obtida do efluente, obtendo a K-estruvita mais pura. As condições aceitáveis mostram o que é possível para recuperar K-estruvita, mas haverá a co-precipitação de outros compostos, reduzindo a produção de K-estruvita. Condições adversas são aquelas em que a formação de K-estruvita não ocorrerá.

FIGURA 2 - Fatores que influenciam na precipitação da K-estrutivita nas condições ideais, aceitáveis e adversas

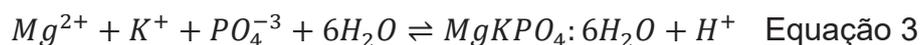
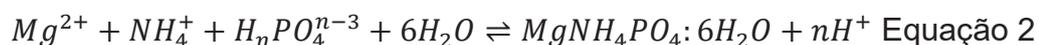


Para entender melhor como cada fator influencia no processo de precipitação, cada um deles será descrito e discutido a seguir.

3.5.1 pH

Um dos principais fatores que controlam a especiação dos íons durante o processo de cristalização da K-estruvita é o pH (NELSON *et al.*, 2003). O pH afeta tanto a solubilidade quanto a supersaturação e, portanto, influencia fortemente a precipitação e a recuperação de nutrientes. O tamanho e a pureza do cristal do tipo estruvita também são significativamente afetados pelo pH (WILSENACH *et al.*, 2007).

O pH para precipitação da K-estruvita deve ser ligeiramente maior que para a estruvita. Muitos pesquisadores (LE *et al.*, 2020; TARRAGÓ, 2017; XU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018) relataram que entre o pH 7 e 10 é ideal para nucleação de estruvita, enquanto o pH de 10 a 11 é favorável para a K-estruvita (NAKAO *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2011). Isso está diretamente relacionado às formas de P usadas para a formação de estruvita (Equação 2 e 3).



Johansson *et al.* (2018), em testes com efluente de estações de tratamento de esgoto doméstico, obtiveram resultados experimentais mostrando que o pH influencia fortemente a relação entre estruvita e K-estruvita. A maior remoção de K^+ foi registrada em pH 11, que representa a maior supersaturação. Embora a maior remoção de PO_4^{3-} tenha sido registrada entre pH 10 e 11, a cristalização de estruvita em escala real ocorre em um pH que representa um menor grau de supersaturação, tipicamente na faixa de 8,0 a 8,5, para promover o crescimento sobre a nucleação. O pH operacional ideal para recuperação de K-estruvita precisa ser avaliado em experimentos contínuos, mas os resultados de Johansson *et al.* (2018) sugerem que um pH ligeiramente mais alto do que para a recuperação de estruvita a partir do concentrado seria benéfico.

Embora o K^+ possa substituir NH_4^+ , levando à formação de K-estruvita (LUFF; REED, 1980; MAGRÍ *et al.*, 2020), a disponibilidade simultânea de NH_4^+ e K^+ restringe a precipitação de K-estruvita (WILSENACH *et al.*, 2007). Outros compostos, como magnésio-hidrogenofosfato tri-hidratado ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) e trimagnésio fosfato octahidratado ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) também podem co-precipitar em pHs alcalinos (MUSVOTO *et al.*, 2000).

Os resultados obtidos por Xu *et al.* (2015) mostraram que a precipitação de K-estruvita mais pura ocorreu entre pH 9,0 e 11,0, que é maior do que a faixa de pH de formação de NH_4 -estruvita (7,5 entre 11) relatada na maioria da literatura (ANTONINI *et al.*, 2011; DOYLE *et al.*, 2002; JAFFER *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2013). No entanto, na faixa de pH 9,0 e 11,0 a Na-estruvita (ou estruvita de sódio) pode co-precipitar e competir com a cristalização de K-estruvita.

O Na reage com Mg e P formando a Na-estruvita e afeta a precipitação de K-estruvita. Para diminuir este problema, é necessário reduzir a razão de Na:K da solução, assim como cuidar com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) para ajuste de pH (YESIGAT *et al.*, 2022). Como a maioria das águas residuárias é ácida, quantidades significativas de produtos químicos alcalinos são usadas para melhorar o pH (HUANG *et al.*, 2017). NaOH, KOH, MgO, $Mg(OH)_2$ e K_2CO_3 são exemplos de produtos químicos usados para ajustar o pH da solução (BENNETT *et al.*, 2017; WILSENACH *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2015). A eficiência de vários produtos químicos para aumentar o pH em uma solução foi classificada da seguinte forma: $KOH > NaOH > K_2CO_3 > Na_2CO_3$ (HUANG *et al.*, 2014). Como resultado, NaOH, que é um agente de modificação de pH amplamente utilizado, deve ser substituído por KOH para um crescimento mais eficiente da K-estruvita (YESIGAT *et al.*, 2022). Porém, é necessária atenção à concentração de K do efluente, pois em razões molares muito maiores de K, em relação à P e Mg, a precipitação de K-estruvita é desfavorecida, deixando de ser viável a utilização do KOH.

Também é possível aumentar o pH sem adição de nenhum produto químico, quando o sistema não estiver tamponado, utilizando a técnica “*air stripping*” (YESIGAT *et al.*, 2022). Suzuki *et al.* (2007) relataram que a taxa de aeração aumentou o *stripping* de CO_2 e ajudou a aumentar o pH do reator de coluna de aeração.

Ao se analisar o pH, mesmo a literatura dispendo que o pH 11 favorece a precipitação da K-estruvita (NAKAO *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2011), deve-se levar em consideração o pH do efluente utilizado, sua alcalinidade além do reagente utilizado para o ajuste de pH. Pois, se o pH do efluente for muito baixo e a alcalinidade muito alta, será necessária uma grande adição de agente alcalinizante para atingir pH 11 da solução. No Brasil, segundo a Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) para o lançamento direto de efluentes em corpos hídricos, o pH deve estar na faixa de 5 a 9. Então, além de dispor de uma grande quantidade de reagente, será necessário a adição de outro reagente após a precipitação química para atingir o pH aceitável, onerando ainda mais o processo de tratamento.

3.5.2 Supersaturação

A obtenção de condições de supersaturação é indispensável para o processo de cristalização da K-estruvita. A supersaturação é influenciada por uma mudança no pH e/ou temperatura, um aumento das concentrações do composto ou pela dissolução de sólidos (TARRAGÓ, 2017).

A supersaturação é a principal força motriz para as taxas de nucleação e crescimento da formação de precipitados (XU *et al.*, 2015). A nucleação e o tamanho do cristal são significativamente influenciados pelo grau de saturação da molécula reagente de estruvita (LE CORRE *et al.*, 2009; YE *et al.*, 2018). A nucleação (pode ser homogênea ou heterogênea) é o início da formação de material sólido a partir de uma solução que é usada para o crescimento adicional de cristais. Quando a supersaturação é alcançada na ausência de outras fases sólidas, ocorre a fase de nucleação homogênea. Para o nascimento da nucleação heterogênea, outras partículas cristalinas/estranhas são necessárias em uma solução supersaturada para aprimorar ainda mais os processos de cristalização (YESIGAT *et al.*, 2022).

A taxa de crescimento do cristal é proporcional ao grau de supersaturação. Bouropoulos e Koutsoukos (2000) estudaram o efeito da supersaturação em ambos os parâmetros: tempo de indução e taxa de crescimento do cristal. Eles estabeleceram que um aumento do grau de supersaturação causava uma diminuição do tempo de indução (20 vezes) e um

aumento da taxa de crescimento do cristal (55 vezes). Portanto, eles indicaram que a supersaturação é o parâmetro chave para determinar a extensão e a taxa de cristalização de cristais tipo estruvita.

Johansson *et al.* (2018) afirmam que a alta supersaturação promove a nucleação e a formação de pequenos cristais que são facilmente lavados. Ao otimizar os parâmetros de operação do processo relacionados à supersaturação, cristais maiores podem ser obtidos (MAGRÍ *et al.*, 2018).

O comportamento das espécies iônicas depende da valência dos íons, bem como da força iônica geral da solução. Se o índice de saturação (IS) for maior que 0, menor que 0 e igual a 0, isso implica que a substância está supersaturada, subsaturada e no estado de equilíbrio do cristal, respectivamente (BARAT *et al.*, 2009). O grau de supersaturação em um pH fixo influencia a cristalização da K-estruvita, afetando o tempo de indução e o crescimento dos cristais.

3.5.3 Razão Molar

Teoricamente, 100% do K deve ser removido quando a razão molar de Mg:K:P na solução for igual ao valor estequiométrico. No entanto, na prática, Xu *et al.* (2011) demonstraram que a eficiência de remoção de K não chegou a 50% quando a razão Mg:K:P foi de 1:1:1.

Para recuperar K-estruvita de efluentes, as proporções de P e Mg não são iguais, em particular, o Mg nos efluentes industriais e agrícolas é detectado em baixas concentrações e é um fator limitante (GUADIE *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2013). Para controlar a formação de K-estruvita a partir de efluentes, é necessária pelo menos uma razão equimolar de Mg e P. O Mg pode ser adicionado como cloreto de magnésio ($MgCl_2$), sulfato de magnésio ($MgSO_4$), óxido de magnésio (MgO) ou hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$). Normalmente, os reagentes mais utilizados são MgO e $Mg(OH)_2$, embora sejam de baixa solubilidade, pois o $MgCl_2$ e o $MgSO_4$ possuem um preço mais elevado (TARRAGÓ, 2017).

Um aumento da razão molar Mg:P aumentaria a remoção de P em um determinado valor fixo de pH (MUNCH; BARR, 2001). Se o Mg for dosado abaixo do valor teórico da razão molar Mg:P de 1:1, o sistema está sub-otimizado para

recuperação de P, mas se o Mg for dosado excessivamente, o sistema não mostra um aumento significativo na recuperação de P (LIU *et al.*, 2013), pois pode ocorrer co-precipitação de outros compostos.

Nakao *et al.* (2016) por meio de seus experimentos, obtiveram que uma razão K:P acima de 5:1 era necessária para a formação de K-estruvita. Embora a criação de condições favoráveis à formação de K-estruvita deva ser uma prioridade, nem sempre tais recursos podem estar disponíveis. A razão K:P mínima necessária para a formação de K-estruvita com uma concentração de P em 3 mmol L⁻¹ foi acima de 3:1. Neste experimento, K-estruvita não se formou em razões K:P abaixo de 3:1. A formação de K-estruvita é instável em baixas concentrações de P e razões K:P.

3.5.4 Temperatura

Embora a temperatura tenha um impacto menor na precipitação da K-estruvita do que outros parâmetros, como pH e supersaturação (DURRANT *et al.*, 1999), ela pode afetar a solubilidade e a morfologia do cristal, além do seu crescimento. Yilmaz *et al.* (2008) afirmam que o pH, temperatura e atividade das diferentes formas iônicas envolvidas na recuperação de minerais, como PO₄³⁻, são alguns dos principais fatores que influenciam a solubilidade desses minerais e que podem causar sua precipitação.

A taxa de crescimento do cristal frequentemente aumenta em altas temperaturas e pode afetar a forma e o tamanho do cristal. Ela afeta o crescimento do cristal, pois afeta as taxas relativas de difusão e integração da superfície (BOUROPOULOS; KOUTSOUKOS, 2000). As altas temperaturas de cristalização geralmente levam a crescimentos controlados por difusão, enquanto as baixas temperaturas levam a crescimentos controlados por integração de superfície (JONES, 2002). Além disso, a taxa de crescimento do cristal frequentemente aumenta em altas temperaturas e pode afetar a forma e o tipo do tamanho do cristal. Jones (2002) descobriu que altas temperaturas eram suficientes para produzir crescimento controlado por difusão, enquanto baixas temperaturas favoreciam a etapa de integração da superfície para o crescimento do cristal. Além disso, a taxa de precipitação aumentou em altas temperaturas.

A temperatura afeta a solubilidade e, portanto, a supersaturação, pois a diminuição da solubilidade leva a uma supersaturação mais alta. Hanhoun *et al.* (2013) registraram que a estruvita atinge sua menor solubilidade a 30 °C. Embora a menor solubilidade aumentasse a precipitação, a formação de estruvita em altas temperaturas seria difícil e afetaria o tamanho e a forma dos cristais de estruvita (LE CORRE *et al.*, 2009).

Lothenbach *et al.* (2019) desenvolveram um modelo termodinâmico para Mg–K–P e mediram a solubilidade da K-estruvita entre 20 e 80 °C. A desintegração da K-estruvita em solução aquosa e o equilíbrio a 20, 40 e 80 °C permitiram a formação de K-estruvita e outros cristais. A desestabilização em temperaturas mais altas (40 °C) resultou em um aumento nas concentrações de P e K em solução, enquanto a concentração de Mg diminuiu.

3.5.5 Presença de outros íons

A K-estruvita tem baixa força competitiva em efluentes com alta concentração de outros íons, como NH_4^+ , Ca^{2+} e Na^+ . Diversos estudos demonstram a interferência do amônio na precipitação da K-estruvita (HARADA, *et al.*, 2017; GAO, *et al.*, 2018; JOHANSSON *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2011). A presença do amônio impacta negativamente a precipitação de K-estruvita, devido a formação da estruvita. Assim, a recuperação de K-estruvita deve ser aplicada a efluentes de alto teor de nutrientes após a remoção de nitrogênio. A razão para isso é que o produto de solubilidade para estruvita é ligeiramente menor do que para K-estruvita (BURNS; FINLAYSON, 1982).

A estruvita tem uma maior tendência a se formar do que a K-estruvita porque a solubilidade mínima do cristal de estruvita produz o potencial máximo para sua formação (GUNAY *et al.*, 2008). Essa hipótese também pode ser especulada a partir de trabalhos mostrando que K^+ e Na^+ são pouco detectados na maioria dos estudos sobre precipitação de estruvita (ZHAO *et al.*, 2007). Portanto, para remover simultaneamente PO_4^{3-} e K^+ , NH_4^+ deve ser removido antes da precipitação da K-estruvita. (XU *et al.*, 2011).

Gao *et al.* (2018) ao analisar a interferência de NH_4^+ na precipitação de K-estruvita, demonstraram que com um aumento na concentração, a eficiência de remoção de PO_4^{3-} aumentou, enquanto a quantidade de precipitados formados

diminuiu gradualmente. Além disso, a eficiência de remoção de K^+ e a pureza de K-estruvita nos precipitados diminuíram rapidamente com um aumento na concentração de amônio. Quando a concentração de amônio aumentou de 0 mmol L^{-1} para 30 mmol L^{-1} , a eficiência de remoção de K^+ diminuiu de 56,2% para 1%.

Outro fator importante é a estabilidade do $\text{MgNPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que está intimamente relacionada ao raio iônico do N no MgNPO_4 , que geralmente aumenta com o aumento do raio do íon univalente (GAO *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2013). Como a ordem dos raios iônicos é $\text{NH}_4^+ > K^+$ a ordem de estabilidade dos cristais é $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 > \text{MgKPO}_4$. Portanto, nos experimentos realizados por Gao *et al.* (2018), quando NH_4^+ estava presente na solução, PO_4^{3-} e Mg^{2+} combinaram-se preferencialmente com NH_4^+ para formar estruvita, o que inibiu grandemente a formação de K-estruvita.

Durante a precipitação da K-estruvita, a presença de Ca^{2+} interfere no processo de cristalização (YESIGAT *et al.*, 2022; GAO *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2017). O efeito do Ca^{2+} na cristalização da K-estruvita é obtido principalmente pela competição por íons PO_4^{3-} , o que resulta na redução da quantidade de fosfato utilizada para formar a K-estruvita (WILSENACH *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2017). Ou seja, o aumento da concentração de Ca^{2+} no efluente, gera uma eficiência de remoção de PO_4^{3-} , e uma deficiência de remoção de K^+ . Isso acontece pois primeiro é formado o fosfato de cálcio (GAO *et al.*, 2018; YESIGAT *et al.*, 2022).

Gao *et al.* (2018) em seus experimentos, obtiveram que a concentração de Ca^{2+} aumentou de 2 mmol L^{-1} para 10 mmol L^{-1} , a eficiência de remoção de K diminuiu de 51,2% para 35,3%. Além disso, os autores observaram que a quantidade de precipitados formados diminuiu com o aumento da concentração de Ca^{2+} . Essa observação pode ser atribuída à presença de Ca^{2+} que resultou na formação de fosfato de cálcio e a massa de fosfato de cálcio formada para o consumo da unidade de PO_4^{3-} foi menor que a da K-estruvita. Com a formação do fosfato de cálcio, a pureza da K-estruvita diminuiu.

Em um pH 11, ótimo para cristalização de K-estruvita, a presença de Na^+ , NH_4^+ e Ca^{2+} na solução aquosa influenciou marcadamente a cristalização de K-estruvita, diminuindo a produção da K-estruvita. Os efeitos de NH_4^+ e Ca^{2+} na remoção de K foram muito maiores que os de Na^+ (GAO *et al.*, 2018).

Já o efeito do íon Na^+ na cristalização da K-estruvita é obtido principalmente pela formação de Na-estruvita (MgNaPO_4 , fosfato de magnésio e sódio), que pode competir com a cristalização da K-estruvita pelo PO_4^{3-} e Mg^{2+} . Experimentos comprovaram que com o aumento da dosagem de Na^+ , a eficiência de remoção de PO_4^{3-} aumentou, enquanto a eficiência de remoção de K diminuiu, sugerindo que a presença de Na^+ inibe a cristalização da K-estruvita. A disponibilidade de Na^+ interferirá na precipitação K-estruvita, reduzindo assim a eficiência de recuperação de K (XU *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2019b).

Foi relatado que a estabilidade de $\text{MgXPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é afetada pelo raio iônico de X (YU *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2015), como mencionado anteriormente. Como o raio iônico do K^+ é maior que o Na^+ , a K-estruvita é, portanto, mais estável que a Na-estruvita. Além disso, o produto de solubilidade da K-estruvita é menor do que Na-estruvita (XU *et al.*, 2015), tornando a K-estruvita mais fácil de cristalizar. Huang *et al.* (2019b) por meio de experimentos, verificaram a precipitação competitiva de Na^+ e K^+ em diferentes razões molares Na:K, conduzida em pH 11. Com o aumento da razão molar Na:K de 5 para 30, a eficiência de recuperação de K^+ diminuiu de 81% para 59 %, correspondentemente, o teor de K^+ nos precipitados diminuiu de 79 para 60 mg/g. No entanto, a quantidade de Na^+ aumentou rapidamente com o aumento molar de Na:K (HUANG *et al.*, 2019b).

O íon Na^+ afeta a formação de K-estruvita, que é introduzida principalmente durante o ajuste do pH. Para tornar o pH maior que 9,0, normalmente são necessárias quantidades significativas de NaOH, o que afeta a precipitação de K-estruvita devido aos íons Na^+ na solução (LIU *et al.*, 2013). Estudos indicaram que quando íons Na^+ estão presentes em solução, eles competem por Mg^{2+} e PO_4^{3-} com íons K^+ para formar Na-estruvita, o que restringe a recuperação de K-estruvita (XU *et al.*, 2015).

Em vez de NaOH, um composto alcalino alternativo pode ser usado para modificar o pH, o que pode melhorar a qualidade da recuperação de K. A dosagem de MgO é um método potencial para alterar o pH quando é utilizado como fonte de Mg, que é normalmente usado na precipitação de estruvita (RONTELTAP *et al.*, 2007). Além disso, o MgO tem sido efetivamente usado como fonte de Mg e alcalino, o que ajuda a reduzir o impacto dos íons Na^+ que

levam à precipitação de Na-estruvita (WILSENACH *et al.*, 2007; YESIGAT *et al.*, 2022).

Outra opção estudada por Huang *et al.* (2017) foi a utilização de cinzas vegetais como reagente alcalino. A cinza vegetal é um resíduo alcalino bem conhecido resultante da queima de material vegetal e é um resíduo amplamente produzido em residências rurais durante a queima de palha no campo e em usinas de energia de palha. As cinzas vegetais podem ser utilizadas como fertilizante potássico de alta qualidade para a produção agrícola (MERCL *et al.*, 2016).

Para ocorrer a formação da Na-estruvita, o pH deve ser ligeiramente maior e o Na^+ deve estar presente em excesso na solução. Alguns estudos demonstraram uma razão molar de Na:K de 5:1. Huang *et al.* (2019b) em um estudo investigando a recuperação de PO_4^{3-} e K^+ da urina por cristalização de K-estruvita, obtiveram que a razão molar Na:K afetou significativamente a competitividade da precipitação de K^+ e Na^+ , embora o pH tenha tido um efeito insignificante na precipitação de competição. Os autores demonstraram que, na razão molar Na:K (em torno de 10:1), a alta concentração de Na^+ pode cobrir o efeito do pH na precipitação competitiva de Na^+ e K^+ .

Gao *et al.* (2018) em seus experimentos, observaram que quando a dosagem de Na aumentou de 50 mmol L^{-1} para 250 mmol L^{-1} , a eficiência de remoção de K diminuiu de 50% para 38,3%. O efeito de Na^+ na cristalização da K-estruvita foi o menor entre os três cátions avaliados pelos autores, NH_4^+ , Ca^{2+} e Na^+ . Além disso, a quantidade de precipitados formados aumentou com o aumento da dosagem de Na^+ , o que implica que a presença de Na^+ não apenas inibiu a formação de K-estruvita, mas também reduziu a produção de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Neste estudo, o aumento da concentração de Na^+ aumentou a força motriz para a formação de $\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que competiu por Mg^{2+} e PO_4^{3-} com as formações de K-estruvita e $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. À medida que a quantidade de Na-estruvita formada aumentou, a pureza da K-estruvita nos precipitados diminuiu.

3.3. AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA

A Análise do Ciclo de Vida ou Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta metodológica amplamente utilizada para avaliar os impactos

ambientais de um produto, processo ou serviço ao longo de todo o seu ciclo de vida, desde a extração de matérias-primas até o descarte final. Essa abordagem possibilita uma avaliação sistêmica e integrada, considerando diferentes estágios do ciclo, como produção, distribuição, uso e descarte. Segundo a norma ISO 14040:2006, a ACV é definida como um método para "compilar e avaliar as entradas, saídas e os impactos ambientais potenciais de um sistema de produto ao longo de seu ciclo de vida" (ISO, 2006). Essa definição ressalta a abrangência e a complexidade da ACV, evidenciando seu caráter holístico na análise de impactos.

A normativa central que rege a realização da ACV é o conjunto de normas ISO 14040 e ISO 14044, que estabelecem os princípios, a estrutura e os requisitos para a condução da análise. A ISO 14040:2006 define os fundamentos e a estrutura da ACV, enquanto a ISO 14044:2006 detalha os requisitos e diretrizes metodológicas para a sua execução (ISO, 2006). Juntas, essas normas garantem a padronização da ACV, permitindo a comparabilidade e a replicabilidade dos resultados em diferentes contextos.

A importância da ACV reside em sua capacidade de fornecer uma visão detalhada e quantitativa dos impactos ambientais associados a cada etapa do ciclo de vida de um produto. Essa análise é crucial para a identificação de "pontos críticos", ou seja, fases do ciclo de vida que causam os maiores impactos ambientais. A partir da identificação desses pontos críticos, é possível propor soluções mais sustentáveis, seja por meio da substituição de materiais, redução do consumo de energia, otimização de processos ou reciclagem de resíduos. Estudos recentes apontam que a adoção de estratégias baseadas na ACV pode reduzir significativamente a pegada de carbono e a utilização de recursos naturais em setores como o da construção civil, indústria alimentícia e tecnologia da informação (HERVA et al., 2023; CASTELLANI et al., 2022).

Além disso, a ACV desempenha um papel fundamental na formulação de políticas públicas ambientais. Governos e agências reguladoras utilizam os resultados da ACV para criar regulamentações mais efetivas e incentivar práticas sustentáveis. A União Europeia, por exemplo, incorporou a ACV como uma ferramenta central em suas políticas de Economia Circular, promovendo a redução de resíduos e a eficiência no uso de recursos (European Commission, 2021). Em um contexto de crescente demanda por práticas empresariais

sustentáveis, a ACV também é uma ferramenta valiosa para empresas que buscam reduzir seus impactos ambientais, melhorar sua imagem corporativa e atender às exigências de consumidores mais conscientes.

A aplicabilidade da ACV é vasta e se estende por diversos setores da economia. Na indústria de manufatura, a ACV é frequentemente utilizada para melhorar o design de produtos, minimizando o uso de recursos e reduzindo a geração de resíduos ao longo do ciclo de vida do produto. No setor da construção civil, a ACV auxilia na seleção de materiais com menor impacto ambiental e na otimização do desempenho energético de edificações (CABEZA et al., 2023). A avaliação de ciclo de vida também é aplicada na agricultura, onde permite a análise do impacto da produção de alimentos, levando em consideração aspectos como emissões de gases de efeito estufa, uso de água e fertilizantes (BALDINI et al., 2021).

Um exemplo prático de aplicabilidade é a comparação entre embalagens plásticas e alternativas biodegradáveis. Estudos baseados em ACV demonstraram que, embora as embalagens biodegradáveis sejam percebidas como ambientalmente superiores, em alguns casos elas podem consumir mais energia e gerar maiores emissões de gases de efeito estufa em determinadas fases do ciclo de vida (NIERO; HAUSCHILD, 2022). Isso demonstra a relevância da ACV como uma ferramenta científica para evitar soluções simplistas e garantir escolhas realmente sustentáveis.

Além disso, a ACV é amplamente utilizada no desenvolvimento de produtos com "ecodesign", isto é, produtos que integram desde sua concepção preocupações com sustentabilidade. Esse tipo de abordagem é fundamental para a transição para uma economia de baixo carbono e para o cumprimento de metas ambientais globais, como as estabelecidas no Acordo de Paris.

A ACV é uma ferramenta essencial para o desenvolvimento sustentável, oferecendo uma abordagem científica e normativa para avaliar os impactos ambientais de produtos e processos. Com base em normas internacionais, como a ISO 14040 e 14044, a ACV se destaca pela sua relevância na identificação de oportunidades para otimização ambiental e seu papel na formulação de políticas públicas. Sua aplicabilidade abrange diversos setores, demonstrando-se uma metodologia robusta para apoiar a transição para um futuro mais sustentável.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os estudos experimentais da tese estão organizados em três etapas. Na Etapa I são apresentados os experimentos de produção de K-estruvita em solução sintética, visando produzir a K-estruvita baseado nas condições reacionais da literatura. Na Etapa II são apresentados os estudos experimentais de precipitação química com o intuito de obter a K-estruvita a partir de águas residuárias da suinocultura após a remoção do nitrogênio amoniacal. Por fim, na Etapa III tem-se a avaliação do ciclo de vida, no tratamento das águas residuárias da suinocultura considerando os cenários de precipitação química com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com NaOH e com a suplementação de fósforo no efluente e posterior adição de NaOH, visando a produção da K-estruvita.

4.1 ETAPA I - PRODUÇÃO DE K-ESTRUVITA EM SOLUÇÃO SINTÉTICA

Na produção de K-estruvita a partir de uma solução sintética, feita por meio de reagentes comerciais, foram avaliadas condições reacionais de acordo com a literatura, sendo realizados dois ensaios variando-se a relação molar entre os íons K, P e Mg e o pH da reação. Foram utilizados os reagentes KCl (Alphatec), NaH_2PO_4 (Neon), KH_2PO_4 (Neon) e MgCl_2 (Vetec) (Tabela 2). O ajuste de pH foi realizado com NaOH (10 mol L^{-1}).

Tabela 2 – Ensaio de precipitação da K-estruvita em solução sintética

Ensaio	K^+	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	Referência
1. Razão molar Mg: K:P de 2:1:2 a pH 11	3,84 g de KCl	11,6 g de NaH_2PO_4	21 g de MgCl_2	Xu et al. (2011) Tarragó (2017)
2. Razão molar Mg:P de 3,5:1 a pH 9,5		25 g de KH_2PO_4	5 g de MgCl_2	Mathew e Schoroeder (1979) Gardner et al. (2020)

Os reagentes foram adicionados em béqueres de vidro em água deionizada com volume útil de 1 L, sob agitação constante de 200 rpm. Após 1 hora de agitação, as amostras foram transferidas para cone de Imhoff e deixadas em repouso por 24 horas. Após esse período, o precipitado foi filtrado e seco à

35 °C, para não ocorrer a desintegração dos cristais, e analisado por difração de raio-X.

4.2 ETAPA II - PRODUÇÃO DE K-ESTRUVITA UTILIZANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA SUINOCULTURA

4.2.1 Processo de precipitação química para a obtenção da K-estruvita em águas residuárias da suinocultura

Para o desenvolvimento da pesquisa, foram coletadas amostras de águas residuárias da suinocultura do Sistema de Tratamento de Efluentes da Suinocultura - SISTRATES®, localizado na granja de suínos São Roque (Grupo Master Agroindustrial), em Videira, Santa Catarina, Brasil. O efluente foi coletado na saída do Módulo N em frascos de polietileno de alta densidade (PEAD) com volume útil de 25 ou 50 L.

As condições operacionais estabelecidas, segundo a literatura, foram: volume do efluente, velocidade de agitação, tempo de decantação, pH, temperatura e razões molares entre os íons K, P e Mg (TARRAGÓ, 2017; GARDNER *et al.*, 2020; SHIH *et al.*, 2016; PERWITASARI *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019). As condições fixadas foram: volume do efluente de 1 litro, velocidade de agitação 200 rpm; tempo de agitação de 1 hora e tempo de decantação de 24 horas; e as condições variáveis foram: pH com variação de 9 a 11, temperatura com variação de 20 a 40 °C, e razões molares de Mg^{2+} e PO_4^{3-} , que foram definidas em razão das características do efluente utilizado no processo. Para as condições variáveis de pH e temperatura, foi realizado um planejamento fatorial que determina que fatores têm efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores, além de permitir estabelecer e quantificar as correlações entre os diferentes fatores.

4.2.2 Planejamento fatorial considerando a variação de pH e temperatura na precipitação da K-estruvita

A partir das condições operacionais fixadas, para melhor compreender as variáveis que controlam o processo de precipitação de K-estruvita e identificar a melhor condição utilizando o efluente da saída do Módulo N, um planejamento fatorial 2^2 foi selecionado (Tabela 3) para identificar como as variáveis de temperatura e pH influenciam no processo. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos.

TABELA 3 – Variáveis e Níveis do Delineamento Composto Central Rotacional 2^2

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
(X₁) Temperatura °C	20	30	40
(X₂) pH	9	10	11

Os experimentos foram realizados em batelada, com volume útil de 1 L. A temperatura da água residuária da saída do Módulo N foi ajustada em banho de água e em sequência, sob agitação, o pH foi ajustado com NaOH. A solução foi homogeneizada por 10 minutos com velocidade de agitação de 200 rpm, e depois transferida para cone de Imhof onde permaneceu em repouso por 24 horas. O precipitado foi filtrado e em seguida seco a 35 °C por 24 horas, enquanto que amostras do sobrenadante foram coletadas para posterior análise para a determinação de P, K, Mg, Na e Ca.

4.2.2.1 Análise de dados estatísticos

Para a análise estatística dos dados, foi utilizado o método Análise de Variância (ANOVA) a fim de compreender o efeito do pH e da temperatura na redução de P, Mg, Ca, e a quantidade produzida de massa de lodo e de sólidos sedimentáveis.

As análises foram realizadas por meio do software R 4.3.2, por ANOVA e regressão linear com nível de significância $p < 0,05$, considerando o planejamento fatorial 2^2 (temperatura e pH), mais três pontos centrais.

4.2.3 Variação das razões molares de P e Mg na precipitação da K-estruvita

Para o estudo da interferência das concentrações de PO_4^{3-} e Mg^{2+} aplicou-se a condição operacional do ponto central do planejamento fatorial 2^2 (pH 10 e temperatura de 30 °C). Tal condição foi escolhida levando em condição a faixa de pH e temperatura serem descritas pela literatura como mais favorável. As condições avaliadas estão apresentadas na Tabela 4. Para a realização dos experimentos utilizou-se MgO (Neon) e NaH_2PO_4 (Neon) e o ajuste do pH foi feito com a adição de NaOH, até atingir pH 10.

TABELA 4 - Ensaio, reagentes adicionados e condições operacionais do ponto central com adição de fosfato e magnésio na precipitação da K-estruvita

Ensaio	PO_4^{3-}	Mg^{2+}
1 - Efluente - sem adições	-	-
2 - Efluente com adição de fosfato	1 g de NaH_2PO_4	-
3 - Efluente com adição de magnésio	-	1 g de MgO
4 - Efluente com adição de fosfato e magnésio	1 g de NaH_2PO_4	1 g de MgO

Foram realizados quatro ensaios, para posterior avaliação e comparação das eficiências de remoção e recuperação dos íons no sobrenadante e no sólido, respectivamente. No primeiro ensaio repetiu-se as condições do ponto central apenas com efluente do SISTRATES®. No segundo ensaio foi feita a suplementação de PO_4^{3-} com a adição de 1 g de NaH_2PO_4 e no terceiro foi feita a suplementação de Mg^{2+} com a adição de 1 g de MgO. Por fim, foi feito um ensaio suplementando PO_4^{3-} e Mg^{2+} com a adição de 1 g de cada um dos respectivos reagentes usado no segundo e terceiro ensaio. Todas as reações foram feitas em volume do 1 L.

4.2.4 Adição de EDTA como quelante de cálcio

Nos testes com a adição do EDTA, com o intuito de diminuir a interferência do íon Ca^{2+} na precipitação da K-estruvita, também se optou por utilizar as mesmas condições do ponto central. Antes da adição do NaOH para ajustar o pH, o EDTA foi adicionado em proporção equimolar ao Ca^{2+} (Tabela 5). Foi

verificado a influência do Mg^{2+} na precipitação, sendo realizada a adição de MgO . O ajuste do pH foi feito com a adição de $NaOH$, até atingir pH 10.

TABELA 5 - Ensaio, reagentes adicionados e condições operacionais do ponto central com adição de EDTA e EDTA e magnésio na precipitação da K-estruvita

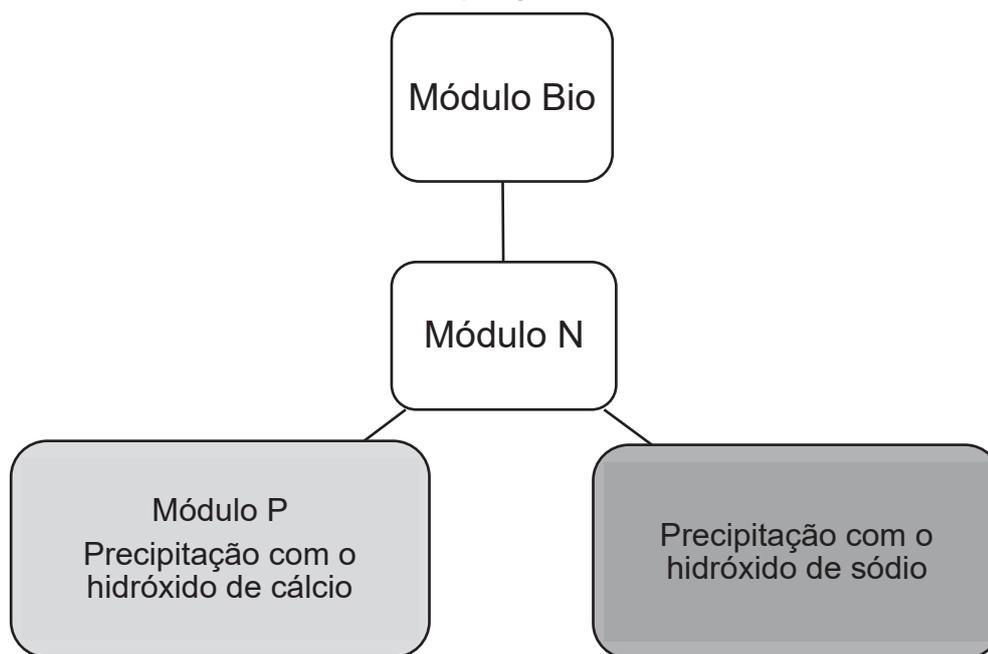
Ensaio	EDTA	Mg^{2+}
1 - Efluente - sem adições	-	-
2 - Efluente com adição de EDTA	51,7g de EDTA	-
3 - Efluente com adição de Mg	-	1g de MgO
4 - Efluente com adição de EDTA e Mg	51,7g de EDTA	1g de MgO

Foram realizados quatro ensaios, para posterior avaliação e comparação das eficiências de remoção e recuperação dos íons, além da interferência do EDTA e da adição de Mg^{2+} . No primeiro ensaio repetiu-se as condições do ponto central apenas com uma subamostra do efluente do SISTRATES®. No segundo ensaio foi feita a adição de EDTA, no terceiro foi feita a suplementação de Mg^{2+} com a adição de 1 g de MgO . Por fim, foi feito um ensaio com a adição de EDTA e MgO . Todas as reações foram feitas em volume de 1 L.

4.2.5 Comparação entre o processo de tratamento de efluente no Módulo P do SISTRATES® com a recuperação de P proposta neste trabalho

A recuperação de nutrientes de fluxos de resíduos, apresenta-se como uma alternativa viável tanto economicamente, quanto ambientalmente, contribuindo com a economia circular e a sustentabilidade. Desta forma, foi realizado um comparativo de dois processos, o já estabelecido de recuperação de P no SISTRATES®, chamado de Módulo P, que utiliza o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) para precipitação química; com o processo estudado neste trabalho, onde se faz a utilização do hidróxido de sódio ($NaOH$) para a precipitação, visando obter eficiência na recuperação dos nutrientes (Figura 3).

FIGURA 3 – Processos de recuperação de P no SISTRATES®



Foram avaliados os percentuais de remoção de P, K e Ca do efluente, o volume de lodo produzido e a quantidade de P, K e Ca recuperados nos sólidos.

Para isso, foram levantados os custos de investimentos do atual sistema do SISTRATES®, e qual seria o investimento necessário ao utilizar a precipitação com hidróxido de sódio. Por fim, os produtos foram comparados com fertilizantes sintéticos disponíveis no mercado.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Todas as análises laboratoriais foram realizadas no Laboratório de Análises Físico-Químicas (LAFQ) situado na Embrapa Suínos e Aves, Concórdia – SC. As amostras de água residuária foram coletadas no início e no término de cada experimento e analisadas.

O desempenho do processo de precipitação foi avaliado por meio do resultado das análises de determinação das concentrações de íons no sobrenadante e nos sólidos formados. Foram avaliados os percentuais de remoção dos íons, além da concentração de precipitados formados.

Para a medição do pH foi utilizado pHmetro da marca Hanna modelo HI 8424, equipado com sensor de temperatura. A determinação do P, Mg, K, Ca e

Na foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, modelo Optima 8300, PerkinElmer, Waltham, Estados Unidos), equipado com nebulizador modelo GemCone®, câmara de nebulização ciclônica de vidro (PerkinElmer) e tocha com injetor de alumina de 2,5 mm de diâmetro interno. As amostras foram previamente digeridas com mistura nitroperclórica em bloco digestor. As linhas de emissão selecionadas são 213,618, 285,210, 766,477, 317,930 e 589,576 nm para as determinações de P, Mg, K, Ca e Na, respectivamente. O N total (nitrogênio total Kjeldahl, NTK) foi determinado pelo método Kjeldahl em um digestor e unidade de destilação automática (modelo Kjelttec 8100, Foss, Hilleroed, Dinamarca).

Para as análises das amostras sólidas, após a filtração e secagem a 35 °C, foi feita a digestão via úmida em bloco digestor como mistura nitroperclórica seguida da determinação por ICP OES seguindo as mesmas condições usadas para as amostras líquidas.

As amostras foram analisadas por difração de pó de raios-X (XRD) utilizando um equipamento Brucker D2 Phaser, usando radiação CuK α . Os padrões XRD foram registrados no intervalo de varredura 2θ de 10 ° a 80 °. Foi utilizado um pequeno passo angular de $2\theta = 0,017$ ° e um tempo de contagem fixa de 4 s.

Todas as análises foram feitas em triplicata e de acordo com métodos propostos em Standard Methods (APHA 2012) e especificações sugeridas pelos fabricantes dos instrumentos.

4.4 ETAPA III - AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV) DA RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES

Para analisar os possíveis impactos ambientais e/ou benefícios mitigados resultantes da recuperação de nutrientes por meio da precipitação química visando a produção de K-estruvita, optou-se pela aplicação da técnica de avaliação do ciclo de vida (ACV). Esta técnica é utilizada para quantificar os impactos ambientais de um produto ou processo ao longo de todo o seu ciclo de vida (HAUSCHILD, 2018), e vem sendo utilizada para comparar tecnologias e processos em vários setores, incluindo construção, bioprocessamento, processamento de resíduos, cultivo e produção animal (AGHDAM, 2022).

A ACV foi realizada com o software SimaPro 9.2.0.1 (PRÉ, 2022), em conformidade com as recomendações preconizadas pela International Organization for Standardization seguindo as normas brasileiras ABNT (NBR ISO 14040, 2014a; NBR ISO 14044, 2014b), que definem as diretrizes da ACV. Essas normas, estabelecem o procedimento da ACV em quatro fases distintas, compostas por:

- i. Definição dos objetivos, escopo e unidade funcional;
- ii. Construção do inventário de ciclo de vida;
- iii. Avaliação das categorias de impactos ambientais;
- iv. Interpretação.

Nas seções a seguir são apresentados, em detalhes, os cenários e a abordagem de modelagem utilizada para estudar a tecnologia de precipitação química visando a produção de K-estruvita.

4.4.1. Definição dos objetivos, escopo e unidade funcional

O objetivo desta ACV é avaliar os impactos ambientais associados a dois arranjos possíveis do Módulo P do SISTRATES[®]. Os cenários considerados centram-se principalmente na recuperação de nutrientes por meio da precipitação com NaOH no intuito de obter a K-estruvita em substituição ao atual arranjo do SISTRATES[®], no qual utiliza $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com o principal subproduto sendo o fosfato de cálcio. Além disso, também se considera o impacto ambiental evitado ao descarte do efluente do Módulo N diretamente no recurso hídrico. A Unidade Funcional (UF) adotada será a unitária, que corresponde ao gerenciamento de 1 m³ de efluente do Módulo N.

Vale ressaltar que, para todos os cenários analisados, foram atribuídas a designação de ‘cargas zero’ a toda biomassa de entrada e equipamentos na construção dos arranjos de tratamento. Isso significa que todos os impactos ambientais do processo produtivo anterior à entrada dos efluentes ao Módulo N, a exemplo do segmento de produção suína em sua totalidade, serão desconsiderados. Além disso, também foi designado a carga zero ao calor residual utilizado para secagem do precipitado, pois estes encargos ambientais

já estão contabilizados na planta de digestão anaeróbia. Esse delineamento é necessário, pois o escopo do estudo está precisamente direcionado aos impactos ambientais associados à mudança na forma de manejo do efluente do Módulo N, sem abranger o espectro completo do setor produtivo.

4.4.2. Construção do inventário do ciclo de vida

O inventário do ciclo de vida (ICV) envolve a coleta e compilação de todos os dados de entrada e saída de massa e energia em cada um dos quatro cenários considerados (Figuras 4, 5, 6 e 7).

FIGURA 4 – Cenário linha de base considerada na ACV, com o descarte do efluente do Módulo N diretamente no rio

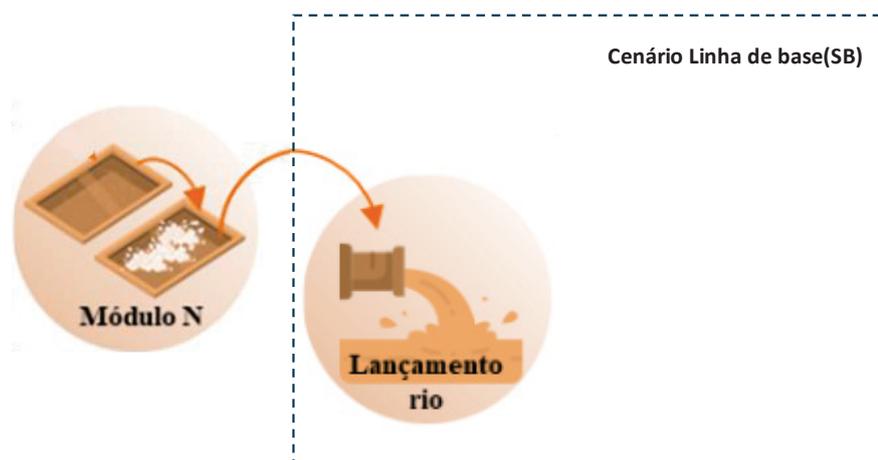


FIGURA 5 – Cenário 1 considerado na ACV, Módulo P do SISTRATES®, com a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

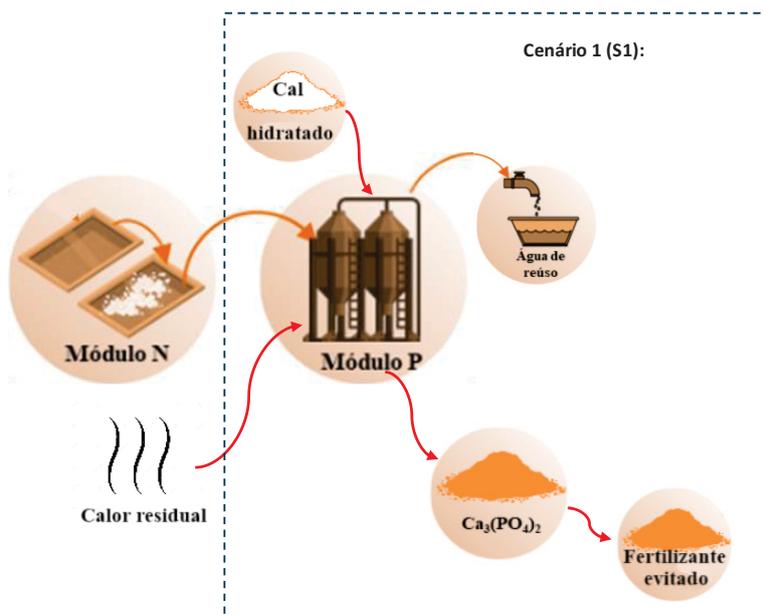


FIGURA 6 – Cenário 2 considerado na ACV, com a adição de NaOH na precipitação química

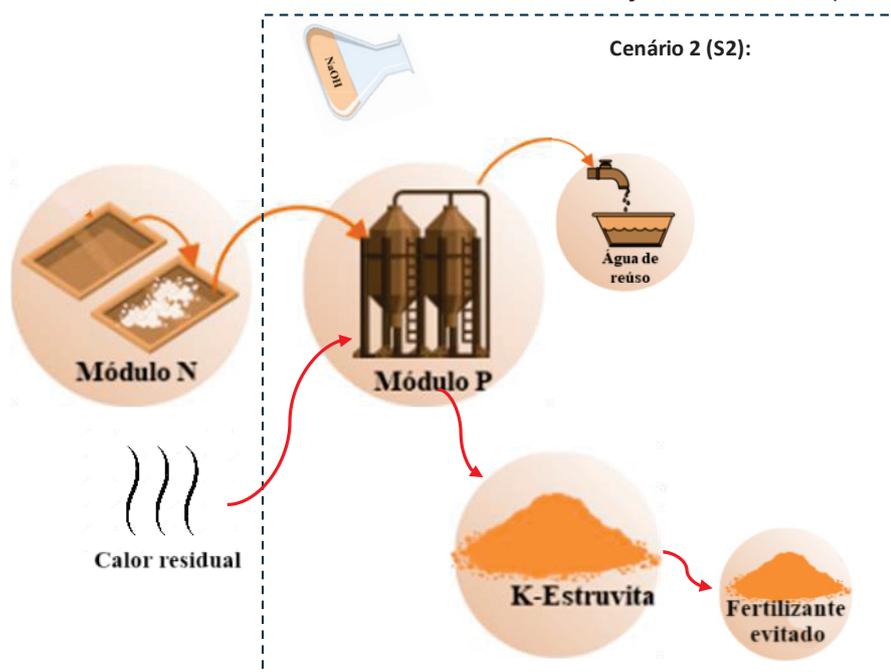
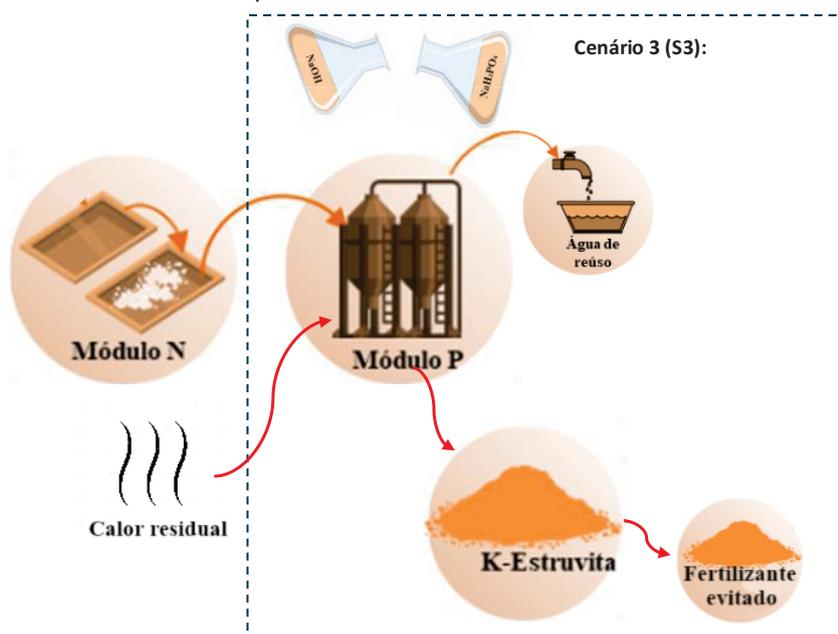


FIGURA 7 – Cenário 3 considerado na ACV, com a adição de NaOH na precipitação química e uma fonte externa de P



O cenário linha de base (SB) preconiza a disposição do efluente do Módulo N diretamente no rio afim de ressaltar seus impactos ambientais. Neste caso, apesar da matéria orgânica e o nitrogênio amoniacal já terem sido removidos, o efluente ainda contém altas concentrações de P e K, o que pode resultar em significativos impactos ambientais, especialmente em relação à eutrofização.

O primeiro cenário (S1) compreende o atual módulo P do SISTRATES[®], correspondendo ao cenário de referência, conforme realizado no trabalho de Hollas et al. (2023). A partir desse primeiro cenário (S1), mais duas variações foram estudadas, seguindo a mesma lógica de módulos para o tratamento e aproveitamento dos efluentes suínícolos, porém, considerando a precipitação química com NaOH, visando obter a K-estruvita. Nesse caso, o segundo cenário (S2) propõe a recuperação de fósforo pela adição de NaOH para a precipitação de K-estruvita. E no terceiro cenário (S3), além do NaOH, é adicionada uma fonte de fósforo externa (NaH₂PO₄) para favorecer a precipitação da K-estruvita.

Vale ressaltar que os dados do primeiro cenário, foram obtidos do trabalho de Hollas et al. (2023), no qual considera a situação atual do módulo P do SISTRATES[®], e os demais dados (SB, S2 e S3) foram obtidos a partir dos experimentos descritos anteriormente. Todos esses dados foram aplicados nas bibliotecas da Ecoinvent 3.8 (ECOINVENT, 2021), uma base conveniente por

apresentar os impactos evitados pelo uso de nutrientes recuperados de fluxo de resíduos na substituição dos fertilizantes minerais, como superfosfato simples, superfosfato triplo, fosfato monopotássico e cloreto de potássio.

4.4.3. Definição das categorias de impactos ambientais

A avaliação dos potenciais impactos ambientais dos cenários propostos, foram realizados utilizando o ReCiPe Midpoint 2016 (HOLLAS; KUNZ, 2022; HUIJBREGTS et al., 2017), um método amplamente empregado nesse tipo de avaliação. Para isso, selecionou-se seis categorias de impactos que leva em consideração as questões ambientais mais urgentes no contexto da pecuária brasileira (HOLLAS et al., 2022), incluindo:

- i. Aquecimento global pela emissão de GEE;
- ii. Ecossistema terrestre;
- iii. Acidificação terrestre;
- iv. Eutrofização de água doce;
- v. Ecotoxicidade terrestre;
- vi. Ecotoxicidade de água doce;
- vii. Consumo de água.

É relevante destacar que para avaliar tais impactos, foi adotada uma modelagem atribucional (sigla APOS no programa SimaPro), utilizando dados médios em conjunto com a estratégia de substituição (HOLLAS et al., 2022). Nessa abordagem, os subprodutos gerados a partir do tratamento de resíduos (calor residual, fertilizantes) foram empregados como substitutos dos produtos comerciais correspondentes, resultando na redução da carga ambiental. No caso da utilização do calor residual, será considerado o impacto ambiental evitado pelo uso da lenha como fonte de energia térmica.

Por fim, a interpretação desses resultados apoia-se no guia de interpretação dos resultados da avaliação de ciclo de vida de Zampori et al. (2016). Esse guia facilita a tomada de decisão e estabelece estratégias de melhoria, fornecendo diretrizes e critérios para interpretar e comunicar os resultados da ACV de forma clara e objetiva.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No intuito de recuperar nutrientes do fluxo de resíduos, dando o enfoque ao P e K por meio da K-estruvita, foram realizados, na primeira etapa, os ensaios em solução sintética, a fim de obter a K-estruvita sem interferentes no processo. Após a realização dos experimentos e comprovada a obtenção dos cristais, foi realizada a segunda etapa, com a utilização do efluente advindo do SISTRATES®, que foi caracterizado e posteriormente feitos os testes de precipitação (Tabela 6). A caracterização foi realizada com base no efluente coletado em fevereiro de 2023, sendo que para cada nova batelada de experimentos, foram coletadas novas subamostras que também foram analisadas.

TABELA 6 - Caracterização média do efluente de suinocultura após o Módulo N do SISTRATES®

Parâmetros	Concentração
pH	7,6 ± 0,2
Nitrogênio Amoniacal Total (mgN L ⁻¹)	< 0,5
Fósforo total (mg L ⁻¹)	44,4 ± 0,8
Potássio (mg L ⁻¹)	546 ± 33,0
Magnésio (mg L ⁻¹)	83,1 ± 4,8
Cálcio (mg L ⁻¹)	61,8 ± 5,5
Sódio (mg L ⁻¹)	163 ± 10,2
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	403,8 ± 161,8

Como o efluente utilizado já passou pelo processo de remoção de N, chamado Módulo N, ele apresenta um valor de nitrogênio inferior ao limite de detecção do método analítico utilizado, atendendo aos padrões da Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), que dispõe que a concentração máxima permitida de nitrogênio amoniacal, em rios com pH 8,5, é de 1,0 mg L⁻¹. Também não haverá a formação da estruvita pela indisponibilidade de íon amônio na etapa posterior.

Já a concentração de fósforo total não atende ao padrão de lançamento da Resolução, fazendo-se necessário um tratamento que remove o fósforo total para posterior disposição final no ambiente. A Resolução CONAMA nº 430/2011

prevê que para rios de água doce Classe 3 a concentração de fósforo total seja de até $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Ao observar o valor da concentração de K, embora não haja padrões de lançamento estabelecidos na legislação, tem-se que ele é 12 vezes maior que o valor de P, com uma razão molar K:P de 9,8:1. O efluente também contém Ca, que conforme identificado na literatura, apresenta-se como um interferente na precipitação de K-estruvita. Outro fator importante é a alcalinidade do efluente que se encontra em baixa concentração, o que facilita o ajuste de pH para a precipitação química devido ao baixo poder tampão do meio.

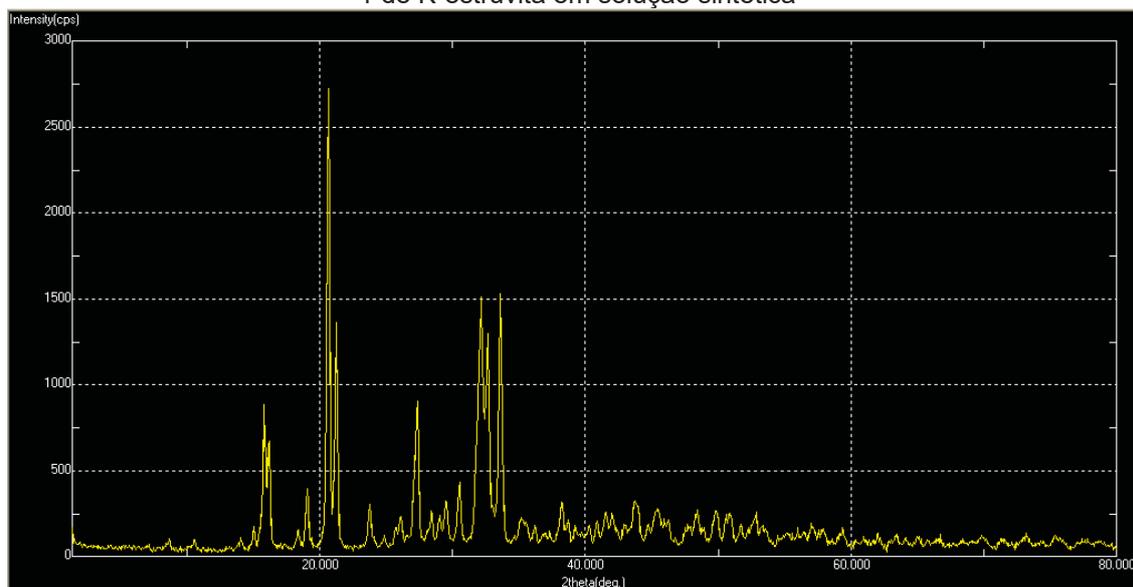
Após a identificação das características do efluente a ser utilizado na precipitação química, foi avaliada a produção da K-estruvita em solução sintética, sem a presença de íons interferentes.

5.1 ETAPA I - PRECIPITAÇÃO DA K-ESTRUVITA EM SOLUÇÃO SINTÉTICA

Para avaliar a precipitação da K-estruvita, foram testadas as metodologias propostas por Xu *et al.* (2011), Tarragó (2017), Mathew, Schoroeder (1979); Gardner *et al.* (2020) visando a produção dos cristais.

No Ensaio 1, com base em Xu *et al.* (2011), Tarragó (2017), constatou-se a presença de estruturas cristalinas, conforme Figura 8.

FIGURA 8 – Espectro de energia dispersiva de fluorescência de raios-X da amostra do Ensaio 1 de K-estruvita em solução sintética

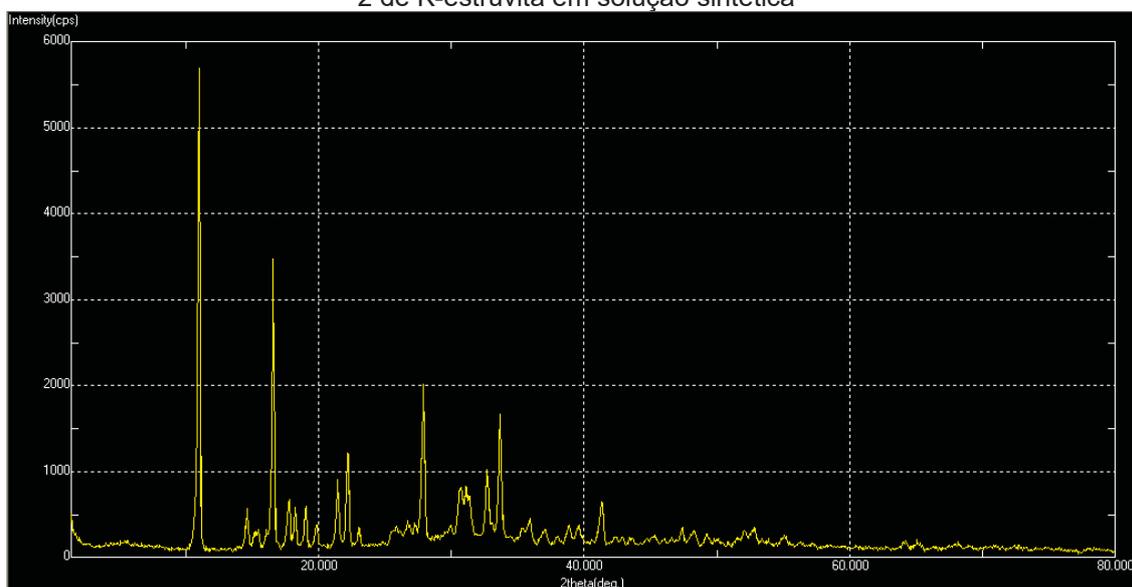


Desta forma, tem-se que nos Ensaio 1 e 2 houve a presença de sólidos cristalinos, podendo apresentar-se a presença de K-estruvita que tem estrutura cristalina (SHIH, 2016), e de outros sólidos cristalinos. A confirmação do tipo de cristal só é possível por meio de análise da morfologia dos cristais, que não foi possível realizar neste trabalho. Trabalhos como de Wei *et al.* (2023), Bennett (2015), Tarragó (2017), Gao *et al.* (2018), Nakao *et al.* (2016) confirmaram a presença de cristais por meio do difratograma, evidenciando também a presença da K-estruvita em seus experimentos.

No ensaio 1, foram utilizadas as condições reacionais baseadas nos experimentos realizados por Xu *et al.* (2011) e Tarragó (2017). Xu *et al.* (2011) obtiveram que em condições ideais, 77% do P e 98% do K podem ser removidos do sistema entre pH 10 e 11 com uma razão molar Mg:K:P de 2:1:2, o que sugere que a precipitação de K-estruvita é eficiente. Tarragó (2017) obtiveram a maior porcentagem de P e K recuperada foi em pH entre 9,8-10,3 (pH em torno de 10), o que corrobora com os resultados de Xu *et al.* (2011). Portanto, segundo os autores, o controle de pH em torno de 10 e 11 foi considerado o ideal para a recuperação de K-estruvita, pois foram obtidas maiores eficiências de recuperação de K em comparação com os outros pHs estudados e a maior recuperação de P foi alcançado.

No ensaio 2, usando as condições reacionais descritas por Mathew e Schoroeder (1979) e Gardner *et al.* (2020), também se observou a formação de cristais pela análise de difração de raio-X (Figura 9).

FIGURA 9 – Espectro de energia dispersiva de fluorescência de raios-X da amostra do Ensaio 2 de K-estruvita em solução sintética



Mathew e Schoroeder (1979) prepararam a amostra adicionando solução de KOH gota a gota a uma solução de $MgCl_2$ e KH_2PO_4 em 100 ml de água até pH 7,5. Após alguns dias, surgiram cristais na forma de tetraedros irregulares (disfenóides). Foi definido um pH de 9,5 no presente trabalho pelo tempo de reação ter sido menor, e pela comparação com outros experimentos realizados. Nos experimentos de Gardner et al. (2020), a análise de fase semiquantitativa determinou que a composição média de K-estruvita era $Mg_{0,98(3)} K_{1,0(6)} P_{(0,96(6))} O_4 \cdot 6H_2O$, que estava em estreita concordância com a estequiometria, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. A composição calculada foi determinada com base na razão molar Mg:K:P.

Sabe-se que além do processo de formação dos cristais serem????? ocorrer nos estágios de nucleação e crescimento do cristal, influenciados pela supersaturação, as impurezas em solução afetam as taxas de crescimento de compostos cristalinos devido ao bloqueio dos locais onde os cristais poderiam se formar, inibindo assim o aumento do tamanho do cristal (LI et al., 2019). Íons de cálcio ou carbonatos no meio, por exemplo, afetam negativamente a taxa de crescimento e podem prolongar o tempo de indução que antecede a primeira ocorrência de cristais (CORRE et al., 2009). Em solução sintética, a precipitação fica facilitada por não haver a influência de outros íons interferentes.

5.2 ETAPA II - PRODUÇÃO DE K-ESTRUVITA UTILIZANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA SUINOCULTURA

A precipitação da K-estruvita tem pouca utilização em diferentes efluentes e em escala plena, pois a obtenção dos cristais é influenciada por diversos fatores, conforme discutido no item 3.5. Na literatura estão disponíveis diversas informações com efluentes sintéticos (XU et al., 2011; XU et al., 2015; GAO et al., 2018; ZHANG et al., 2018; HUANG et al., 2019; LE et al., 2020; HARADA et al., 2017; NAKAO et al., 2016; HIROYUKI, KATSUTOSHI, 2018), porém poucos experimentos são aplicados em efluentes reais (TARRAGÓ, 2017; SILVA et al., 2022; JOHANSSON et al.; 2018; COMPANYY et al., 2022). Dessa forma, fez-se necessário identificar as condições operacionais aplicáveis a fim de obter os parâmetros necessários para a precipitação da K-estruvita no efluente utilizado.

5.2.1 Planejamento fatorial considerando variações de pH e temperatura na precipitação da K-estruvita

Na Tabela 7 são apresentados os ensaios com as variações de pH e temperatura, os percentuais de remoção de cada íon, os sólidos sedimentáveis em mL L⁻¹, a massa de lodo produzida em g.

TABELA 7 - Matriz do planejamento fatorial 2² com valores codificados (reais) e as respostas dos ensaios

Ensaio	X ₁ Temperatura (°C)	X ₂ pH	Remoção (%)					Sólidos	
			K	P	Mg	Ca	Na	SS*	Lodo**
1	-1 (20)	-1 (9)	0	53	3	61	0	54	0,45
2	1 (40)	-1 (9)	0	84	0	0	0	65	0,50
3	-1 (20)	1 (11)	0	94	52	52	0	92	0,76
4	1 (40)	1 (11)	0	91	71	71	0	130	0,87
5	0 (30)	0 (10)	0	96	31	31	0	60	0,54
6	0 (30)	0 (10)	0	97	35	35	0	60	0,55
7	0 (30)	0 (10)	0	97	33	33	0	61	0,56

Concentração do efluente antes das reações (mg L⁻¹): K: 578, P 44, Mg 81, Ca 58 e Na 164.

*SS - Sólidos Sedimentáveis (mL.L⁻¹)

**Lodo - massa (g) de lodo (precipitado) por litro de efluente

Por meio do resultado das análises do sobrenadante, não foi possível identificar a remoção de K. Isso se deve às concentrações dos outros elementos que estavam muito inferiores à de K, então analiticamente não foi possível observar tal remoção, e além disso, pequenas variações e erros experimentais e analíticos também influenciam nos resultados. Company *et al.* (2022), ao testar a precipitação da K-estruvita em efluente da suinocultura, também obtiveram baixas eficiências na remoção de K, de 3 a 10%, devido à composição desequilibrada do efluente processado e à falta de P. Nakao *et al.* (2017) também identificaram que as maiores remoções foram obtidas em pH 11,0–11,5.

A fim de verificar os possíveis compostos formados, os sólidos foram analisados e os resultados em g kg⁻¹ estão apresentados na Tabela 8 com as respectivas razões molares em mol L⁻¹.

TABELA 8 – Sólidos produzidos em g kg⁻¹ e as Razões molares dos íons nos sólidos formados pela precipitação nos ensaios do planejamento fatorial

Ensaio	Sólidos (g kg ⁻¹)					Razão molar	
	K	P	Mg	Ca	Na	P:K:Mg	P:Ca:Na
1	5,8	221,4	78,2	436,6	3,7	1:0,02:0,46	1:1,53:0,02
2	5,78	246,4	102,5	439,7	4,1	1:0,02:0,54	1:1,38:0,02
3	8,9	146,3	321,4	342,2	13,5	1:0,05:2,84	1:1,81:0,12
4	9,2	126,1	397,4	315,6	11,9	1:0,06:4,07	1:1,94:0,13
5	7,0	220,9	202,3	424,5	3,6	1:0,03:1,18	1:1,49:0,02
6	7,5	226,3	178,1	381,9	2,2	1:0,03:1,02	1:1,31:0,01
7	7,3	224,1	191,9	412,1	2,3	1:0,03:1,11	1:1,43:0,01

Em consonância com os resultados obtidos por Johansson *et al.* (2018), é possível observar que ao elevar a temperatura, a quantidade de sólidos precipitados foi maior, conforme Tabela 8. Observa-se que os íons mais presentes nos sólidos foram P e Ca, seguido de Mg, indicando a formação do fosfato de cálcio, além dos outros compostos, como fosfato de magnésio e hidróxido de magnésio. As razões molares indicam uma formação de precipitados contendo K, mesmo que em pequena quantidade.

A partir dos produtos de solubilidade, conforme exemplificado na Tabela 9 com os valores estimados da K-estruvita, estruvita, fosfatos de cálcio e fosfatos de magnésio, o P reage preferencialmente com o Ca, e em seguida com o Mg. Desta forma, com as características do efluente, nota-se que o íon limitante para a produção da K-estruvita é o P. Considerando tais reações químicas na precipitação, a maior parte do P precipita com fosfato de cálcio, sendo o Ca o principal íon interferente.

TABELA 9 – Resultados dos valores estimados de pK_{sp} a 25°C

Fase sólida	$pK_{sp} = \log K_{sp}$	Referência
K-estruvita	10,87	Yang et al. (2019)
Estruvita	13,26	Ronteltap et al. (2007)
CaHPO ₄	19,27	Wang et al. (2006)
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	18,99	Wang et al. (2006)
Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	26	Yen (2007)
MgHPO ₄ ·3H ₂ O	17,93	Lothenbach et al. (2019)
Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	25,30	Lothenbach et al. (2019)

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$	23,03	Lothenbach et al. (2019)
-----------------------------	-------	--------------------------

pK_{sp}: logaritmo negativo do produto de solubilidade

Quanto à temperatura, diferentes valores foram testados pois a temperatura afeta principalmente a solubilidade e a morfologia do cristal precipitado, além do seu crescimento. Ou seja, ela é o principal fator a influenciar a solubilidade de um composto, dado que em geral, a solubilidade aumenta com a temperatura. Em cristais de estruvita, Hanhoun *et al.* (2013) registraram que ela em 30 °C atinge sua menor solubilidade, porém em altas temperaturas é mais difícil sua formação e afeta o tamanho e a forma dos cristais de estruvita (LE CORRE *et al.*, 2009). Johansson *et al.* (2018) avaliando a precipitação de estruvita e K-estruvita, obtiveram que a remoção de PO_4^{3-} e K^+ diminuiu com a temperatura, enquanto a remoção de amônio aumentou. Embora a taxa de precipitação tenha aumentado em altas temperaturas, o crescimento dos cristais foi significativamente afetado.

Os resultados encontrados por Tarragó (2017) utilizando o esterco como efluente, mostraram que a formação de K-estruvita foi reforçada tanto em pH alcalino quanto em altas temperaturas, devido à dependência dos ortofosfatos com o pH. Em todas as temperaturas simuladas, o índice de saturação aumentou com a temperatura, atingindo um platô nos maiores pHs (pH 11-12), ou seja, mesmo com o aumento do pH, a saturação de K-estruvita não aumentou. A maior porcentagem de PO_4^{3-} e K^+ recuperados foi em pH entre 9,8 e 10,3. Portanto, o controle de pH em torno de 10 foi considerado o ideal para a recuperação de K-estruvita na temperatura de 38°C, pois maiores eficiências de recuperação de K^+ foram obtidas em comparação com os outros pHs estudados, e a maior recuperação de P foi alcançado.

Em pH 11, considerado o ideal para a formação da K-estruvita (NAKAO *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2011), e em maior temperatura, houve maior quantidade de K nos sólidos. Gao *et al.* (2018) em um estudo experimental sobre a recuperação de K e P da urina sintética por cristalização de K-estruvita, evidenciaram que quando a razão molar Mg:K:P foi de 1:1:1, a formação de $Mg_3(PO_4)_2$ inibiu significativamente a cristalização de K-estruvita na faixa de pH entre 8 e 10. No entanto, com um aumento no pH da solução de 10 para 11, o aumento da proporção de PO_4^{3-} na solução facilitou marcadamente a

cristalização da K-estruvita, resultando em um rápido aumento na eficiência de remoção de K. Em pH maior que 11, a precipitação de $Mg(OH)_2$ pode competir com Mg^{2+} , com a formação de K-estruvita (WARMADEWANTHI; LIU, 2009), que pode ser responsável pelo aumento de Mg nos sólidos.

Em pH 10 e 11 as remoções de P chegaram à 97%, não apresentando diferenças significativas em diferentes temperaturas, indicando um processo eficiente para recuperação de PO_4^{3-} em temperatura ambiente, seja com a formação de K-estruvita, ou outros compostos como fosfato de cálcio, fosfato de magnésio, etc. Ao analisar o pH, há vários fatores que interferem na cristalização. Xu *et al.* (2011) afirmaram em seu estudo sobre recuperação de P de águas residuárias que o valor de pH mais alto, entre 10 e 11, melhorou significativamente a remoção de P e K, e a eficiência de remoção de K diminuiu em pH 12. Isto foi principalmente devido à dissociação de H_2PO_4 e HPO_4^{2-} em PO_4^{3-} em pH mais alto. Maiores concentrações de PO_4^{3-} aumentaram a precipitação de K-estruvita. O pH ótimo para a remoção de P e K foi 11, mas a eficiência de remoção de P e K foi apenas ligeiramente maior em pH 11 do que em pH 10 em 0,8% e 0,6%, respectivamente (Xu *et al.*, 2011).

Quanto à remoção de Mg^{2+} , observa-se que praticamente não houve remoção em pH 9, e em pH 11 obteve-se maior quantidade de íons removidos. Em pH mais alcalinos, além de favorecer a precipitação da K-estruvita, também outros compostos são formados, como magnésio-hidrogenofosfato tri-hidratado ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), trimagnésio fosfato octahidratado ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) e hidróxido de magnésio que também podem co-precipitar (MUSVOTO *et al.*, 2000). Os produtos de solubilidade de fosfato de magnésio e hidróxido de magnésio são menores que do que da K-estruvita (Tabela 10); portanto, Mg pode reagir preferencialmente com P como fosfato de magnésio do que com K, não formando a K-estruvita (NAKAO *et al.*, 2016).

O pH influencia no processo de cristalização da K-estruvita pois a especiação dos íons é altamente dependente do pH (NELSON *et al.*, 2003). Um aumento no pH leva ao aumento da concentração de PO_4^{3-} , enquanto a concentração de Mg^{2+} diminui, devido à formação de hidróxido de magnésio (espécie não ionizada), que também pode ser volatilizada. Nakao *et al.* (2016) na precipitação de K-estruvita em esgoto sintético, também observaram maiores remoções de Mg em pH 11,5.

Tarragó (2017) trabalhando com esterco, utilizou o software Visual Minteq que calcula o Índice de Saturação (IS) dos diferentes compostos (K-estruvita, fosfato de magnésio e hidróxido de magnésio) em função do pH, numa gama de pH de 8 à 12. Embora o IS não possa quantificar a quantidade de produto precipitado, é útil determinar quais compostos podem precipitar nas condições especificadas. Com isso, foi observado que o IS de K-estruvita e fosfato de magnésio ($Mg_3(PO_4)_2$) aumentou com o pH até pH 11, e então se estabilizou em pH 11-12. O IS do hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) apresentou condições subsaturadas para $pH < 10$ e supersaturadas para $pH > 10$, aumentando o IS com o aumento do pH, ou seja, uma correlação direta. Então, de acordo com o IS, a precipitação máxima de K-estruvita estaria entre pH 10 e 11, mas com a co-precipitação de outros compostos de magnésio ($Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg(OH)_2$), corroborando com o que foi obtido nestes experimentos quando observa-se as remoções de P e Mg.

Quanto ao Ca^{2+} , este é considerado um dos íons mais interferentes no efluente utilizado, pois o PO_4^{3-} disponível age preferencialmente com o Ca^{2+} . Gao *et al.* (2018) afirmaram que quando há a presença de Ca^{2+} , resulta na formação de fosfato de cálcio e a massa de fosfato de cálcio formada para o consumo da unidade de fosfato é menor que a da K-estruvita. Com a formação do fosfato de cálcio, a pureza da K-estruvita diminui com o aumento da concentração de Ca^{2+} . Os fosfatos de cálcio têm uma química complexa. De fato, todos os fosfatos de cálcio acabam se convertendo na hidroxiapatita que é termodinamicamente favorável ($Ca_5(PO_4)_3OH$) através de vários sólidos intermediários de fosfato de cálcio, que, em ordem decrescente de solubilidade, são: fosfato tricálcico ($Ca_3(PO_4)_2$), fosfato octacálcico ($Ca_8H_2(PO_4)_6$), fosfato dicálcico ($CaHPO_4$) e fosfato bicálcico desidratado ($CaHPO_4$). Além disso, existe fosfato de cálcio amorfo ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$), que não possui estrutura cristalina como um dos muitos precursores (KABDASHI *et al.*, 2022). Desta forma, conforme mais cálcio houver no efluente, menor será a quantidade de PO_4^{3-} disponível para a precipitação da K-estruvita.

É evidente que na precipitação da K-estruvita, a presença de Ca^{2+} interfere no processo de cristalização (YESIGAT *et al.*, 2022; GAO *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2017). Como o Ca^{2+} tem a mesma valência que o Mg^{2+} , sua presença em fontes de águas residuárias de recuperação de estruvita reage com

o PO_4^{3-} e afeta a formação de cristais (GUADIE *et al.*, 2014). Em tal situação competitiva, a formação de K-estruvita pode ser inibida se o fornecimento de P estiver esgotado/limitado no sistema de reação. Quando a reação é permitida em uma mistura de contaminantes de efluentes, incluindo P, N, Mg e Ca, os possíveis precipitados formados foram estruvita, hidroxiapatita calcita, fosfato de cálcio, calcita e dolomita (LE CORRE *et al.*, 2007).

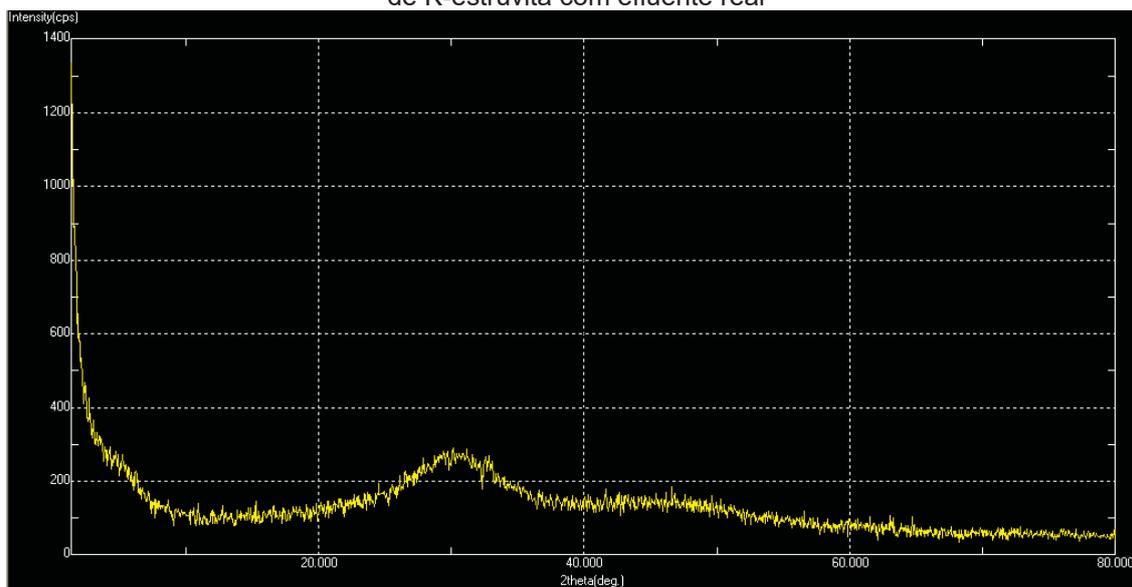
Além disso, Le corre *et al.* (2007) relataram que em razões molares Ca:Mg $\geq 1:1$, a recuperação de estruvita foi inibida pela formação de um fosfato de cálcio amorfo. Guadie *et al.* (2014), com razões molares Ca:Mg de 0,5:1 e 2:1, também observaram eficiências de remoção significativamente diferentes de P (aumentou de 81% para 98%) e amônio (diminuiu de 42% para 33%), sugerindo que a cristalização da estruvita também é afetada pela adição de Ca^{2+} .

Quanto à presença de Na^+ , embora este íon possa interferir na precipitação da K-estruvita formando a Na-estruvita (HUANG *et al.*, 2019), nas concentrações dos experimentos, não houve a interferência do Na^+ . Isso pode ser evidenciado pela quantidade de Na^+ nos sólidos e sua razão molar, P:Na de 1:0,01, no ponto central. Além disso, para a formação da Na-estruvita o pH deve ser ligeiramente maior e o Na^+ deve estar presente em excesso na solução. Estudos demonstraram uma razão molar de Na:K de 5:1 para a formação da Na-estruvita (XU *et al.*, 2015), e no efluente a razão molar era de 0,5:1.

Percebe-se que, mesmo com os diversos interferentes, como a presença do Ca^{2+} , as razões molares K:P:Mg desbalanceadas do efluente, a pouca quantidade de PO_4^{3-} disponível, foi possível observar quantidades importantes de K, P e Mg nos sólidos. Mas independente da formação ou não de cristais, os nutrientes foram recuperados do efluente utilizado, obtendo uma água residuária adequada para o lançamento em corpos hídricos e que pode ser água de reúso, contribuindo para a economia circular.

Os sólidos dos Ensaios 5, 6 e 7 (ponto central, com pH 10 e temperatura de 30°C) foram analisados por difração de raio-X (Figura 10), a fim de verificar se houve a formação de cristais.

FIGURA 10 – Espectro de energia dispersiva de fluorescência de raios-X da amostra do ensaio de K-estruvita com efluente real



Ao analisar os sólidos formados na precipitação química com o efluente real (Figura 10), as amostras analisadas não demonstraram a formação de cristais, contendo apenas a presença de sólidos amorfos, o que indica que não houve a formação de K-estruvita. Os sólidos amorfos, quando analisados nos difratogramas, não apresentam picos reforçados de radiação (SMITH, 1998). Isso corrobora com os resultados obtidos dos sólidos em g kg^{-1} (Tabela 10), pois ali observa-se pouca presença de K nos sólidos, com as razões molares de K:P muito baixas, não demonstrando a formação de cristais de K-estruvita. É possível que a K-estruvita tenha sido formada em outras condições, como em pH mais alcalino e em maiores temperaturas, porém não foram feitas as análises cristalográficas destes sólidos para comprovação.

5.2.1.1 Análises de dados

A Tabela 11 fornece o *p-value*, e quais os efeitos e suas interações que são estatisticamente significantes, com 95% de confiança. Os efeitos ou interações que apresentam $p < 0,05$ são significativos, sendo os demais sem importância estatística.

TABELA 11 – Análise de variância (ANOVA) para a redução (%) de fósforo (P), magnésio (Mg), cálcio (Ca), massa de lodo (mg L^{-1}) e Sólidos sedimentáveis (SS) mL L^{-1} (continua)

	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médios	Probabilidade (p-value)
P	pH	196	1	196	0,0016 **
	Temperatura	576	1	576	0,0005 ***
	Falta de Ajuste	448	1	448	0,0007 ***
	pH:Temperatura	289	1	289	0,0011 **
	Resíduos	0,67	2	0,33	
Coeficiente de determinação $R^2 = 0,9987$					
Mg	pH	64	1	64	0,0571
	Temperatura	3600	1	3600	0,0011 **
	Falta de Ajuste	3,9	1	3,9	0,4296
	pH:Temperatura	121	1	121	0,0315 *
	Resíduos	8	2	4	
Coeficiente de determinação $R^2 = 0,9937$					
Ca	pH	441	1	441	0.0089 **
	Temperatura	961	1	961	0.0041 **
	Falta de Ajuste	289	1	289	0.0135 *
	pH:Temperatura	1600	1	1600	0.0024 **
	Resíduos	8	2	4	
Coeficiente de determinação $R^2 = 0,9927$					
Lodo	pH	0.0064	1	0.0064	0.01526 *
	Temperatura	0.1156	1	0.1156	0.00086 ***
	Falta de Ajuste	0.0154	1	0.0154	0.00640 **
	pH:Temperatura	0.0009	1	0.0009	0.09546
	Resíduos	0.0002	2	0.0001	

TABELA 11 – Análise de variância (ANOVA) para a redução (%) de fosforo (P), magnésio (Mg), cálcio (Ca), massa de lodo (mg.L^{-1}) e Sólidos sedimentáveis (SS) mL L^{-1} (final)

Fonte de variação		Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médios	Probabilidade (p-value)
Coeficiente de determinação $R^2 = 0,9957$					
SS	pH	600	1	600	0.00055 ***
	Temperatura	2652	1	2652	0.00012 ***
	Falta de Ajuste	1064	1	1064	0.00031 ***
	pH:Temperatura	182	1	182	0.00182 **
	Resíduos	0,67	2	0,33	
Coeficiente de determinação $R^2 = 0,9996$					

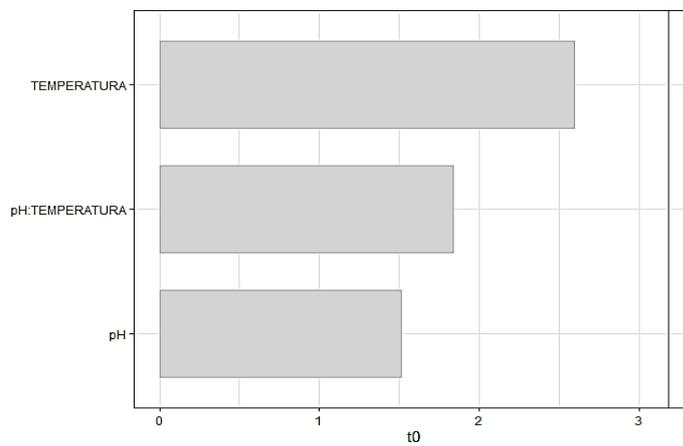
Significância: '***' 0.001 '***' 0.01 '*' 0.05

Assim, o *p-value* demonstra que nas remoções de P e Ca, as variáveis pH e temperatura foram significativas e apenas no Mg a variável pH não se apresentou significativa, porém com um valor bem próximo de 0,05. Em todos os ensaios as interações de pH e temperatura mostraram-se estatisticamente importantes, ou seja, as variáveis afetam diretamente as remoções dos íons estudados, assim como a produção de sólidos.

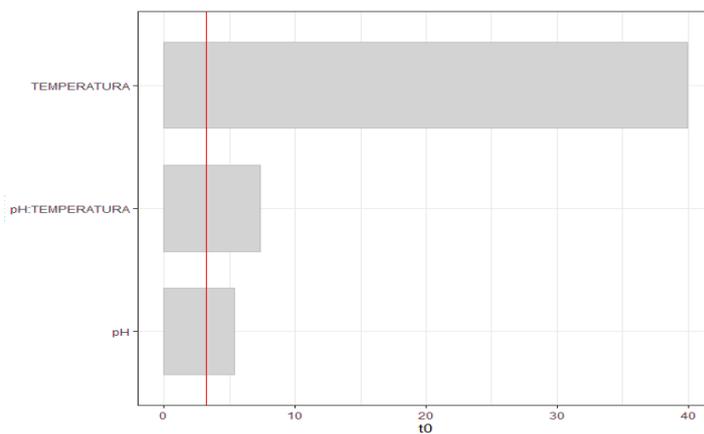
Para uma apresentação de forma rápida e clara dos efeitos estatisticamente importantes, utiliza-se o diagrama de Pareto (Figura 11). Os fatores ou interações que ultrapassem esta linha são aqueles que apresentam efeitos significativos.

FIGURA 11 - Diagramas de Pareto das remoções de P, Mg e Ca, e da massa de lodo produzida e de sólidos sedimentáveis

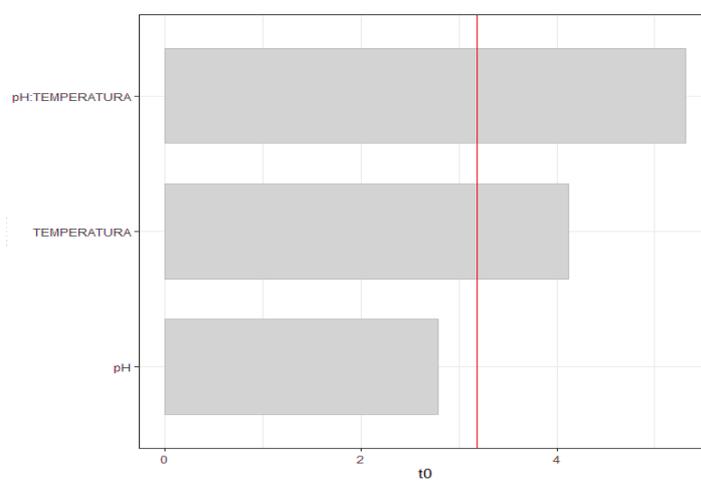
Remoção de P



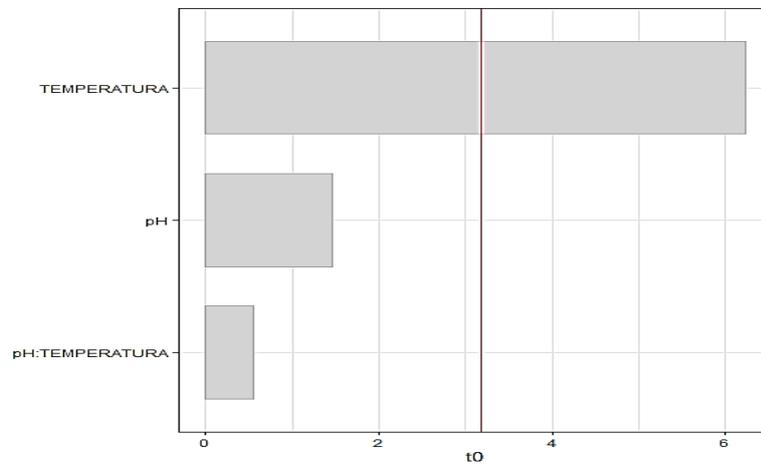
Remoção de Mg



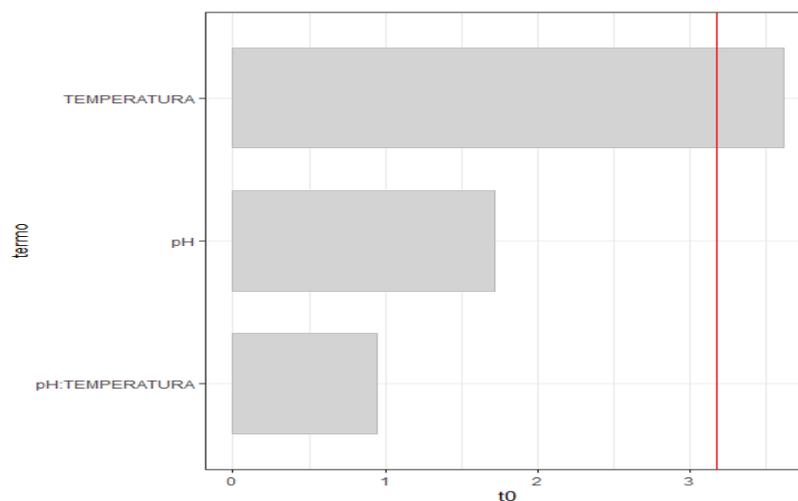
Remoção de Ca



Quantidade de massa de lodo



Quantidade de Sólidos Sedimentáveis



Nos diagramas de Pareto observa-se que no processo de remoção de P as variáveis temperatura e pH não apresentam efeito positivo, para o nível de significância avaliado. Isso pode indicar que, independente das variações de pH e temperatura, P pode ser removido do efluente, seja como fosfato de magnésio ou de cálcio, ou como outros co-precipitados. Na remoção de Mg, ambas variáveis apresentam efeito positivo, então conforme aumenta a temperatura e se tem um pH mais alcalino, maior a remoção do Mg. Na remoção de Ca somente a variação de pH não apresenta efeito positivo, sendo o Ca facilmente removido, com pouca interferência do pH. Quanto à produção de massa de lodo e de sólidos sedimentáveis, a temperatura tem efeito positivo, indicando que quanto

maior a temperatura, maior a produção de sólidos, o que condiz com os resultados obtidos nos experimentos.

5.2.2 Variação das razões molares de P e Mg na precipitação da K-estruvita

Considerando o que a literatura apresenta sobre a interferências das razões molares na precipitação da K-estruvita, foram adicionados como fonte externa o P, por meio do NaH_2PO_4 , e Mg, pelo MgO , afim de verificar tal influência. O ensaio 1 repetiu-se as condições do ponto central apenas com efluente do SISTRATES[®], no ensaio 2 foi realizado com adição de uma fonte de P, o ensaio 3 com uma fonte de Mg e o ensaio 4 com a adição de P e Mg (Tabela 12).

TABELA 12 – Ensaio com adição de P e Mg, com o percentual de remoção do sobrenadante, os sólidos produzidos e as razões molares dos sólidos

Ensaio	Remoção (%)						Sólidos (g kg ⁻¹)						Razão molar		
	K	P	Mg	Ca	Na		K	P	Mg	Ca	Na		P:Mg:K	P:Ca:Na	
1	0	87,5	22,6	58,1	0		6,8	216,9	144,7	237,1	4,8		1:0,86:0,02	1:0,85:0,03	
2	0	39,3	84,3	77,4	0		44,4	263,9	147,8	107,8	35,5		1:0,72:0,13	1:0,32:0,18	
3	1	92,7	82,2	64,6	0		3,2	51,9	369,7	42,7	1,6		1:9,19:0,05	1:0,64:0,04	
4	0	92,4	96,1%	69,9	0		2,7	190,9	346,1	41,4	2,8		1:2,34:0,01	1:0,17:0,02	

Concentração do efluente antes das reações (mg L⁻¹): K: 420, P 41,9, Mg 86,3, Ca 54,3 e Na 179.

É importante salientar que as proporções molares ideais devem ser avaliadas caso a caso, pois dependem fortemente das características químico-físicas das águas residuárias e do reator utilizado (HARADA *et al.*, 2021). Ao adicionar o P, observa-se que houve maior remoção de cálcio, sugerindo uma maior precipitação de fosfato de cálcio, o que já aconteceu nos experimentos anteriores. Além disso, observa-se uma diminuição na remoção de P e um aumento de sólidos contendo K.

Gao *et al.* (2018), em um estudo sobre a recuperação de P e K de urina sintética por cristalização de K-estruvita, realizaram uma série de experimentos condicionais para examinar os efeitos das dosagens de P e Mg na cristalização da K-estruvita. Ao analisar o efeito da dosagem separada de P, à medida que a dosagem aumentou, a eficiência de remoção de P diminuiu, enquanto a eficiência de remoção de K aumentou, em consonância com os dados obtidos nesse estudo. Na faixa de pH entre 8 e 10, a eficiência de remoção de K aumentou com o aumento da dosagem de P. No entanto, em pH entre 10 e 11,5, a eficiência de remoção de K aumentou com um aumento na razão molar Mg:K:P de 1:1:1 para 1:1:1,4, seguido por uma diminuição na Mg:K:P faixa de razão molar de 1:1:1,4 e 1:1:1,8 (GAO *et al.*, 2018). Esta observação pode ser atribuída ao fato de que um excesso de PO_4^{3-} pode aumentar a tendência de formação de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, resultando na diminuição do Mg^{2+} utilizado para cristalização de K-estruvita (HUANG *et al.*, 2018). Quando a razão molar Mg:K:P foi de 1:1:1,4 e o pH da solução foi de 11, a eficiência de remoção de K atingiu um máximo de 60% (GAO *et al.*, 2018).

Ao realizar a adição de Mg, o P e o Mg obtiveram maiores remoções, sugerindo a formação do fosfato de magnésio e hidróxido de magnésio. O Ca obteve uma remoção menor nos experimentos com adição de Mg quando comparado aos outros. Jaffer *et al.* (2002) afirmaram que com adição de Mg:P inferior a 1,05 a precipitação resultante foi maior para evitar a formação de fosfato de magnésio e sódio. Porém, o excesso de Mg pode causar a formação de fosfato de magnésio e reduzir a precipitação de K-estruvita que acompanha a taxa de remoção de P. Korchef *et al.* (2011) observaram a remoção de fosfato causada pela precipitação para razão molar Mg:P inferior a 4 e formação de newberyita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e cattiita ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) para Mg:P igual a 5.

Gao *et al.* (2018) ao analisar o efeito de adição separada de Mg, obtiveram que quando a razão molar Mg:K:P foi de 1:1:1, a formação de $Mg_3(PO_4)_2$ inibiu significativamente a cristalização de K-estruvita na faixa de pH entre 8 e 10. O aumento na dosagem de Mg aumentou a força motriz da formação de $Mg_3(PO_4)_2$, resultando em uma diminuição na quantidade de P usada para a cristalização de K-estruvita, o que pode ser atribuído à diminuição da eficiência de remoção de K com um aumento na dosagem de Mg. Xu *et al.* (2011) também afirmaram que a diminuição na remoção de K pode ser causada pela precipitação de $Mg_3(PO_4)_2$ porque o potencial de precipitação deste composto também seria aumentado pela adição de mais fonte de Mg.

Ao se adicionar P e Mg, as remoções se equivaleram, havendo um ligeiro aumento na remoção de Mg, não sendo possível observar diferenças na remoção de K com tais adições.

A fim de verificar os possíveis compostos formados, os sólidos foram analisados (Tabela 12) e demonstram que embora nas análises de precipitados não se percebe a remoção significativa de K, foram formados precipitados contendo esse íon. Conforme mencionado anteriormente, a quantidade de K é superior aos outros íons, o que pode não trazer diferenças analíticas quando se analisa sua remoção no sobrenadante. Porém, Gao *et al.* (2018) observaram que com os aumentos simultâneos nas dosagens de sais de P e Mg, a eficiência de remoção de P e de K aumentou ligeiramente. Quando a razão molar Mg:K:P foi de 1,8:1:1,8 e o pH da solução foi de 11, a eficiência de remoção de K atingiu 78,1% (GAO *et al.*, 2018). Xu *et al.* (2011) também relataram uma eficiência de remoção de 65% de K de urina sintética na razão molar Mg:K:P de 1,6:1:1,6 e em pH 11. Além disso, excesso simultâneo de P e Mg ajudou a diminuir o pH ótimo para a formação de K-estruvita.

Vale ressaltar que a razão molar Mg:K:P do efluente trabalhado é de 2,7:8:1, muito diferente dos experimentos com efluentes sintéticos. No efluente utilizado para os experimentos, percebe-se que o íon limitante é o P, pois ao aumentar sua concentração, a quantidade dos sólidos de K e Mg aumentaram. Pode-se observar que uma maior quantidade de P no efluente, favoreceu uma maior formação de precipitados contendo K.

É possível que a K-estruvita tenha sido formada nas condições testadas com suplementação de P, conforme observado nas concentrações dos íons nos

sólidos, com uma relação molar mais próxima da K-estruvita. Entretanto, nestas amostras, não foram possíveis realizar a análise de difração por raio-X, sendo necessária a análise cristalográfica para confirmação.

5.2.3 Adição de EDTA como quelante de cálcio

Visando minimizar o efeito do cálcio sobre a precipitação da K-estruvita para ocorrer uma menor formação de fosfato de cálcio, foi adicionado ao efluente o agente quelante ácido etilenodiamino tetracético (EDTA). Trabalhos anteriores estudaram o uso potencial de agentes quelantes como hexametáfosfato de sódio (BUCHANAN *et al.*, 1994), ácido etilenodiamino tetracético (EDTA), ácido nitrilo triacético (NTA) e acetil acetona (ACAC). Também foi relatado que o EDTA é mais eficiente na prevenção da precipitação, mas esses resultados foram obtidos em diferentes sistemas industriais e composições de águas residuárias (DOYLE, *et al.*, 2003). Sabbag *et al.* (2014), em testes de precipitação da estruvita com águas residuárias de laticínios, afirmam que a adição do EDTA pode permitir a precipitação controlada de uma estruvita altamente pura que pode mais tarde ser reciclada como um produto benéfico. Também favorecerá os maiores consumos de PO_4^{3-} para a formação de estruvita e reduzirá as suas concentrações subsequentes no sobrenadante. A liberação de P do fosfato de cálcio por quelação de cálcio, levando ao aumento da formação de estruvita, também foi relatada por Zhang *et al.* (2010).

Os resultados dos quatro ensaios estão apresentados na Tabela 13, na precipitação com apenas o ajuste de pH (Ensaio 1), precipitação com adição de EDTA (Ensaio 2), com a adição de uma fonte de Mg (Ensaio 3), e com a adição de EDTA e Mg (Ensaio 4).

TABELA 13 – Remoção de K, P, Mg e Ca nos ensaios com adição de EDTA e Mg

Ensaio	Remoção (%)			
	K	P	Mg	Ca
1	0	84,9	11,4	58,3
2	0	76,5	20,2	42,6
3	1,9	86,3	90,1	37,3
4	0	80,7	89,0	17,1

Concentração do efluente antes das reações (mg.L^{-1}): K: 287,5, P 35,7, Mg 85,1, Ca 73,7 e Na 175.

Pode-se observar que com a adição do EDTA houve uma menor remoção de Ca no sobrenadante, porém aumentou a remoção de Mg, evidenciando que embora o EDTA tenha inibido parte da reação com o Ca, o P reagiu preferencialmente com Mg, formando o fosfato de magnésio, a partir do produto de solubilidade, não favorecendo a precipitação da K-estruvita.

Sabbag *et al.* (2014) na avaliação do efeito de diferentes concentrações de EDTA na formação de precipitante em uma solução contendo todos os componentes necessários de estruvita e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em diferentes valores de pH mostrou que a quelação de EDTA de Ca^{2+} e Mg^{2+} (ou seja, diminuição nas quantidades de precipitante) aumentou com o aumento do quelante concentração. O maior efeito de quelação foi observado em uma proporção molar de EDTA:sais na faixa de 1,0 a 1,5. O efeito combinado da concentração de EDTA e do pH foi menor precipitação em valores de pH mais baixos. Nos experimentos realizados por Sabbag *et al.* (2014) indicam que a precipitação de Ca^{2+} diminuiu em menor grau do que a de Mg^{2+} .

Nos experimentos, a adição de EDTA não se mostrou uma alternativa viável, pois não favoreceu a remoção de K. Além disso, um cuidado deve ser tomado pois em ambientes naturais, estudos detectam baixa biodegradabilidade do composto. O EDTA se comporta como uma substância persistente no meio ambiente e que a sua contribuição para a biodisponibilidade e processos de remobilização de metais pesados no meio ambiente é uma grande preocupação ambiental (OVIEDO; RODRIGUEZ, 2003).

5.2.4 Comparação entre o processo de tratamento de efluente do Módulo P do SISTRATES® com a precipitação de K-estruvita e viabilidade econômica

Tendo em vista o funcionamento do SISTRATES® do qual o Módulo P faz a adição da Cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), há a possibilidade de adequar o sistema utilizando a adição do NaOH, mantendo as remoções eficientes dos nutrientes. A Tabela 14 traz um comparativo dos dois processos, apresentando o volume de lodo produzido, as eficiências de remoção dos nutrientes e os custos envolvidos na adição de reagentes.

TABELA 14 – Comparação entre os processos de tratamento do efluente do SISTRATES® utilizando a precipitação química com Ca(OH)_2 e NaOH

Parâmetros	Processo 1	Processo 2
	Módulo P	Precipitação com NaOH
Quantidade de efluente tratado	138,20 m ³ /d	138,20 m ³ /d
Volume de lodo	13,83 m ³ /d	8,2 m ³ /d
Concentrações no efluente antes da precipitação (mg L⁻¹)		
P	61,2 ± 32,8	44,8 ± 0,8
K	680,9 ± 68,1	546 ± 33
Ca	108,9 ± 70,7	49,0 ± 22,1
Concentrações no efluente após a precipitação (mg L⁻¹)		
P	2,7 ± 1,7	3,3 ± 1,9
K	617,4 ± 72,8	546 ± 33
Ca	49,0 ± 22,1	20,7 ± 2,2
Eficiências de remoção (%)		
P	95 ± 4	93 ± 4
K	9 ± 6	2 ± 2
Ca	45 ± 19	68 ± 3
Nutrientes no lodo (kg d⁻¹)		
P	36,1 ± 21,6	27,4
K	12,6 ± 6,9	0,9
Ca	108	49,9
Reagentes adicionados		
Tipo de reagente usado para precipitação	Ca(OH)_2	NaOH
Quantidade de reagente adicionado	15 kg/d	48,6 kg/d
Valor médio do reagente	R\$ 5,30/kg	R\$ 5,00/kg
Valor gasto de reagente	R\$ 79,50/d	R\$ 243,00/d

É interessante observar que o Processo 2 produz 40% menos de lodo que o Processo 1, com quantidades consideráveis de nutrientes no lodo e com remoção de P do efluente acima de 90%. Levando em conta que a produção de lodo seria de 8,3 m³ por dia, 5,6 m³ a menos, se torna uma alternativa pois a secagem e o manejo do lodo é algo dispendioso e custoso.

A composição do lodo precipitado do Processo 2 contém 22,3% de fósforo, 0,8% de potássio, e 40,6% de cálcio. Para analisar sua aplicabilidade, pode-se correlacionar com fertilizantes sintéticos utilizados na agricultura. Dentre os fertilizantes sintéticos disponíveis no mercado com fósforo e cálcio em sua composição, encontra-se o supersimples, também conhecido como superfosfato simples ou SSP, o qual é obtido através da adição de ácidos em rochas. Como resultado deste processo, a composição do superfosfato simples é próxima de 18% de fósforo na forma de P_2O_5 solúvel em água, 16% de cálcio e 10% de enxofre. Seu custo é em média R\$ 9,00/kg. Outro fertilizante utilizado para fornecer fósforo ao solo é o superfosfato triplo, que contém 36% de fósforo na forma de P_2O_5 solúvel em água e 10% de cálcio, não possuindo enxofre em sua composição. Seu custo é em média R\$ 12,00/kg. Já o fertilizante contendo fósforo e potássio, chamado fosfato monopotássico, solúvel em água, contém 51,5% de fósforo (P_2O_5) e 34% de Potássio (K_2O). Seu custo médio é de R\$ 60,00/kg. Os valores para K-estruvita não estão disponíveis no mercado, visto que não há sua produção comercial, porém, sabe-se que é considerada um importante fertilizante de liberação lenta para o crescimento das plantas (XU *et al.*, 2011, LARSEN *et al.*, 2013), e a sua produção no tratamento do efluente pode agregar valor ao sistema.

Além disso, é importante considerar o reuso de água, tanto no Processo 1 quanto no Processo 2. Como, por exemplo, reutilizar para a lavagem das instalações de granjas suínícolas, que de acordo com Australian Pork (2016) a quantidade de água utilizada para a lavagem das granjas é de em média 26% do consumo total. Estima-se que o total de água utilizada nesta granja para lavagem seria de $66,6 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. O SISTRATES[®] recupera diariamente $124,47 \pm 27,5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ na forma líquida (CANDIDO, 2021), este efluente poderia ser utilizado para a limpeza das baias, por exemplo. O reuso de água deve ser considerado pois a escassez de água afeta mais de 40% da população mundial e este índice tende a aumentar com o aumento da temperatura global (CANTELLE *et al.*, 2018). De acordo com WWAP (2014) 70% do consumo total de água no mundo provém da agricultura, incluindo irrigação, produção e aquicultura. Com o Brasil sendo um dos principais fornecedores do mercado de agrícola e de alimentos do mundo (CANTELLE *et al.*, 2018), o reuso de água e o tratamento dos efluentes gerados

nestes mercados devem ter atenção especial pelos impactos significativos que podem ser evitados no meio ambiente.

5.3 ETAPA III - AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DA RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES

Para avaliação do ciclo de vida, foi realizado o inventário (Tabela 15) com o levantamento dos dados do cenário linha de base (SB) que considera a disposição do efluente do Módulo N diretamente no rio, o primeiro cenário (S1) que compreende o atual módulo P do SISTRATES®, o segundo cenário (S2) que propõe a recuperação de P pela adição de NaOH para a precipitação de K-estruvita, e o terceiro cenário (S3), que além do NaOH, é adicionada uma fonte de fósforo externa (NaH_2PO_4) para favorecer a precipitação da K-estruvita.

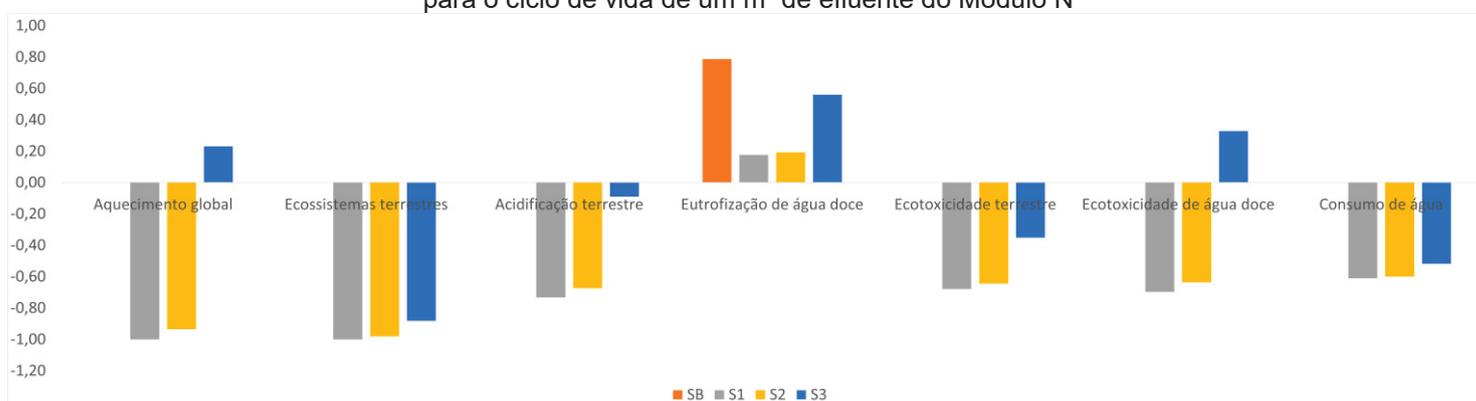
TABELA 15 - Inventário do ciclo de vida dos quatro cenários

Fluxo	Entradas	Unidade	Cenário Base (SB)	Cenário 1 (S1)	Cenário 2 (S2)	Cenário 3 (S3)
1	Efluente do Módulo N	m ³	1,00	1,00	1,00	1,00
2	Eletricidade para Módulo P	kWh	n.a	5,28	5,28	5,28
3	NaOH para Módulo P	kg	n.a	n.a	0,35	0,88
4	Hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	kg	n.a	0,39	n.a	n.a
5	Fosfato de sódio (NaH_2PO_4)	kg	n.a	n.a	n.a	1,00
6	Calor recuperado para Módulo P	MJ	n.a	310,03	310,03	310,03
Fluxo	Saídas (produtos)	Unidade	Cenário Base (SB)	Cenário 1 (S1)	Cenário 2 (S2)	Cenário 3 (S3)
7	K-estruvita ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	kg	n.a	n.a	0,05	0,21
8	Fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	kg	n.a	0,78	1,46	0,39
9	Fosfato de magnésio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$)	kg	n.a	n.a	0,07	0,45
10	NPK evitado	kg	n.a	0,25	0,08	0,20
11	Reúso de água	m ³	n.a	1,00	1,00	1,00
Fluxo	Saídas (emissões para o ar)	Unidade	Cenário Base (SB)	Cenário 1 (S1)	Cenário 2 (S2)	Cenário 3 (S3)
12	NH_3 no Módulo P	kg	n.a	1,01E ⁻⁰³	1,01E ⁻⁰³	1,01E ⁻⁰³
Fluxo	Saídas (emissões para a água)	Unidade	Cenário Base (SB)	Cenário 1 (S1)	Cenário 2 (S2)	Cenário 3 (S3)
13	NO_3 para o rio	kg	0,16	0,16	0,16	0,16
14	NO_2 para o rio	kg	2,84E ⁻⁰⁵	2,84E ⁻⁰⁵	2,84E ⁻⁰⁵	2,84E ⁻⁰⁵
15	NH_3 para o rio	kg	1,01E ⁻⁰³	n.a	n.a	n.a
16	DBO para o rio	kg	0,22	0,19	0,19	0,19
17	DQO para o rio	kg	0,37	0,33	0,33	0,33
18	K para o rio	kg	0,55	0,55	0,08	0,08
19	P para o rio	kg	0,044	0,002	0,0032	0,03

A partir do inventário, foram definidas as categorias de impactos ambientais para a avaliação dos potenciais impactos ambientais dos cenários propostos.

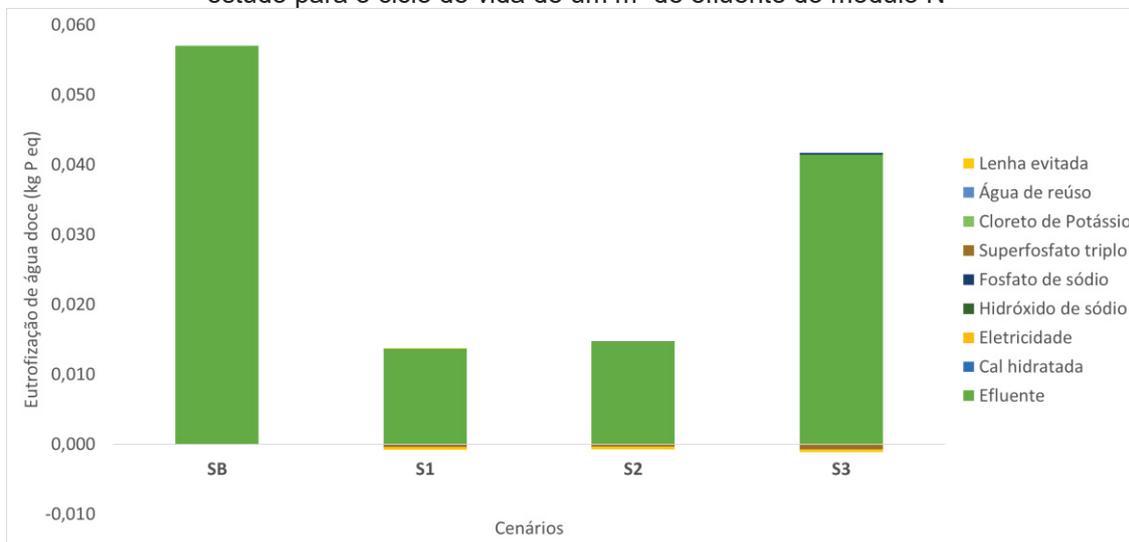
A Figura 12 ilustra o desempenho ambiental dos diferentes cenários estudados, incluindo o cenário linha de base (SB). Este comparativo permite uma melhor compreensão da significância das tecnologias de tratamento adotadas em relação às categorias de encargos ambientais avaliadas, especialmente a eutrofização de água doce no caso de SB.

FIGURA 12 - Análise comparativa das categorias de impactos ambientais em cada cenário para o ciclo de vida de um m³ de efluente do Módulo N



Os resultados na categoria de eutrofização de água doce revelam que o cenário linha de base (SB) apresentou a maior contribuição, emitindo 0,06 kg de P (ou P equivalente – P_{eq}) por m³ de efluente do Módulo N, o que representa 79% do valor total dessa categoria. Este resultado era esperado, dado que o SB envolve o lançamento direto do efluente no corpo hídrico e conseqüentemente o aumento da concentração de P na água. O cenário S3 foi o segundo maior contribuinte para a eutrofização, com 56% do valor total da categoria, emitindo 0,04 kg de P por m³ de efluente, conforme ilustrado na Figura 13. A principal razão para esta alta contribuição é a baixa eficiência de remoção de P do cenário S3, que foi de apenas 39,3%. Essa baixa eficiência resulta em um maior teor de P residual no efluente. Além disso, há uma pequena contribuição adicional dos encargos associados ao uso de NaH₂PO₄, que representa 1,66 10⁻⁴ kg de P por m³ de efluente.

FIGURA 13 - Impactos ambientais na categoria de eutrofização de água doce dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m³ de efluente do módulo N



Os resultados também evidenciam uma diferença significativa no desempenho ambiental entre os cenários avaliados. O cenário S3, que utiliza uma fonte sintética de P, apresentou os piores resultados entre os cenários, especialmente em aquecimento global e ecotoxicidade terrestre, representando 23 e 33% do valor total dessas categorias, respectivamente. A análise das Figuras 14 e 15 mostra que a adição de NaH_2PO_4 no cenário S3 é a principal responsável pelos impactos ambientais negativos. Especificamente, o NaH_2PO_4 contribui com 2,58 kg de CO_{2eq} por m³ de efluente para o aquecimento global e 34,62 kg de 1,4 – DCB_{eq} por m³ para a ecotoxicidade terrestre.

Os resultados indicam que a adoção de tecnologias que evitam o uso de fontes sintéticas de P pode oferecer benefícios ambientais significativos. Diante disso, é importante priorizar tecnologias de recuperação de nutrientes que utilizem fontes alternativas de resíduos, como exemplo. Uma opção é a extração dos compostos necessários em fontes alternativas, como P do lodo (COMPANY, *et al.*, 2022), e agente alcalinizante das cinzas (HUANG *et al.*, 2017).

FIGURA 14 - Impactos ambientais na categoria de aquecimento global dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m³ de efluente do módulo N

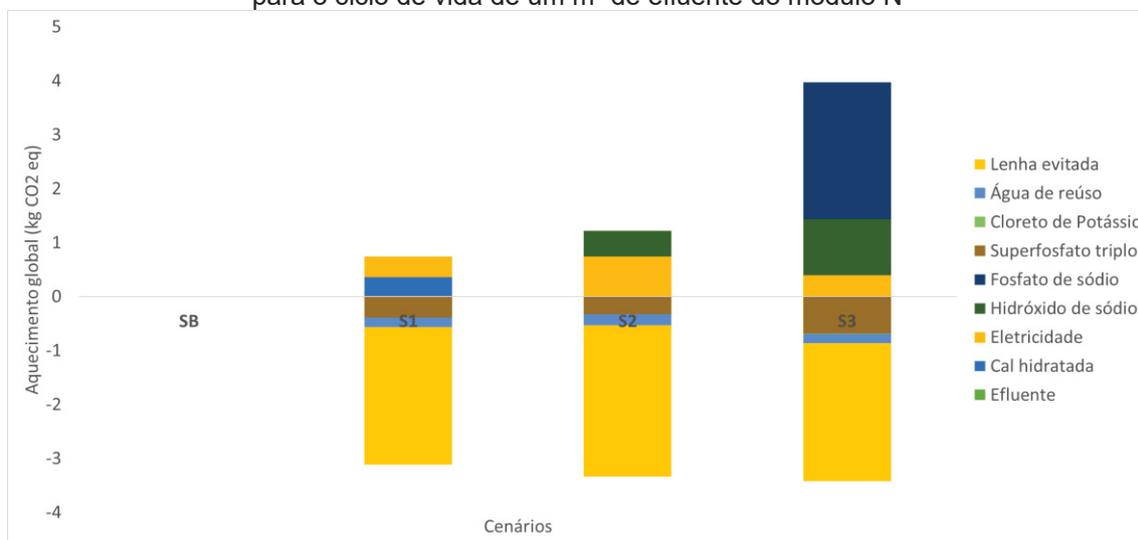
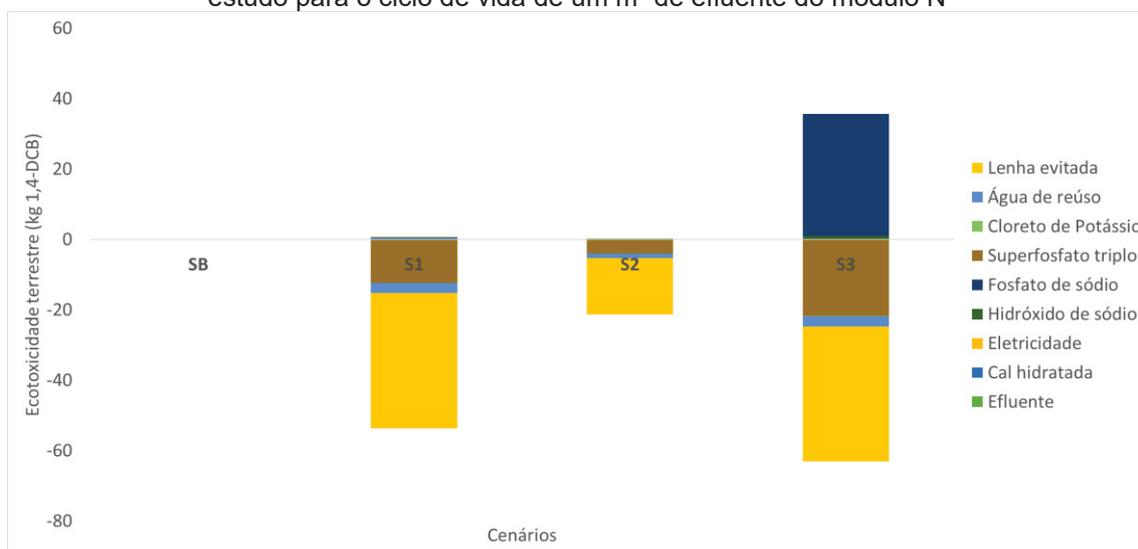


FIGURA 15 - Impactos ambientais na categoria de ecotoxicidade terrestre dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m³ de efluente do módulo N



Os cenários S1 e S2 apresentaram impactos positivos em todas as categorias avaliadas, com exceção da eutrofização. Em geral, os benefícios observados nesses cenários podem ser atribuídos ao uso evitado de superfostato triplo, cloreto de potássio e ao reuso da água. O ponto principal, está no aproveitamento dos recursos presentes nos resíduos, especialmente como substitutos aos fertilizantes comerciais, resultou em ganhos significativos em todas as categorias, conforme ilustrado nas Figuras 16 a 18. Isso se deve à

redução dos encargos associados à produção e ao transporte dos fertilizantes minerais, refletindo diretamente no ciclo de vida desses sistemas. Hollas *et al.* (2023) corrobora esses achados, destacando que a recuperação de recursos, especialmente em um contexto de esgotamento de fontes naturais como o P, é crucial para promover a segurança alimentar e mitigar os danos ambientais causados pelas cadeias produtivas.

FIGURA 16 - Impactos ambientais na categoria de ecossistemas terrestres dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m³ de efluente do módulo N

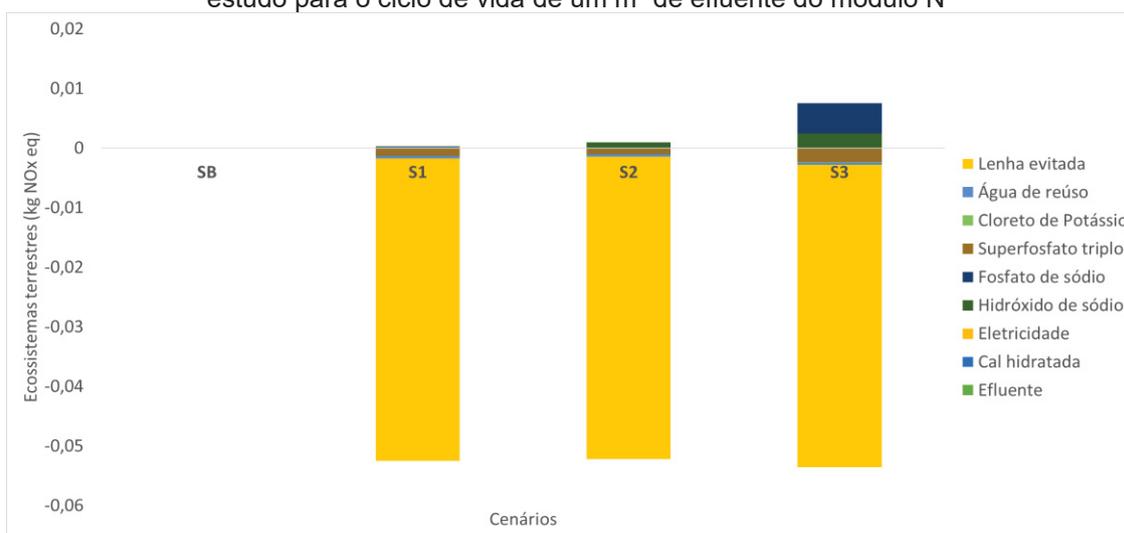


FIGURA 17 - Impactos ambientais na categoria de acidificação terrestre dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m³ de efluente do módulo N

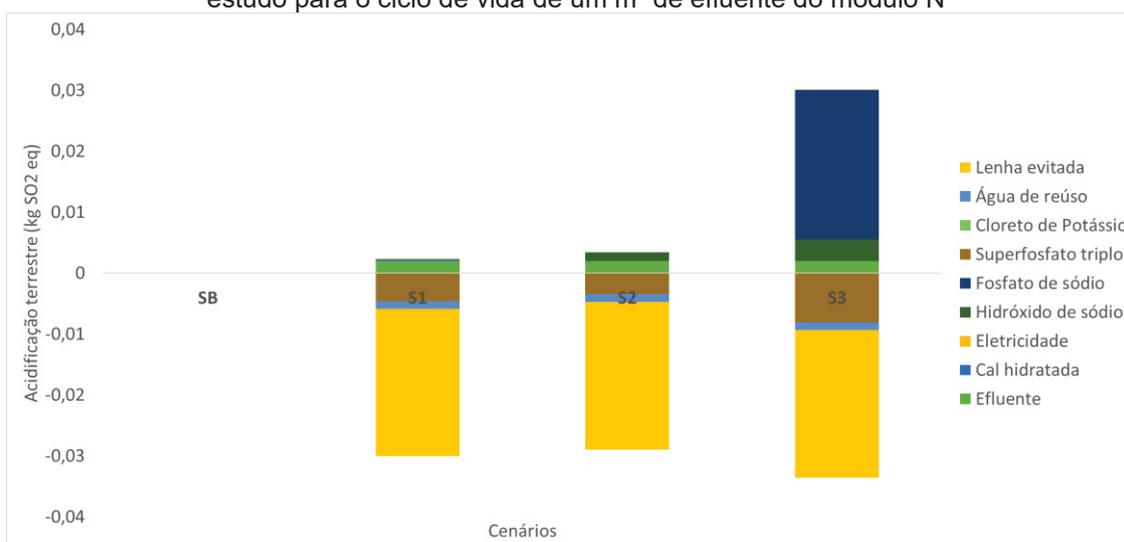
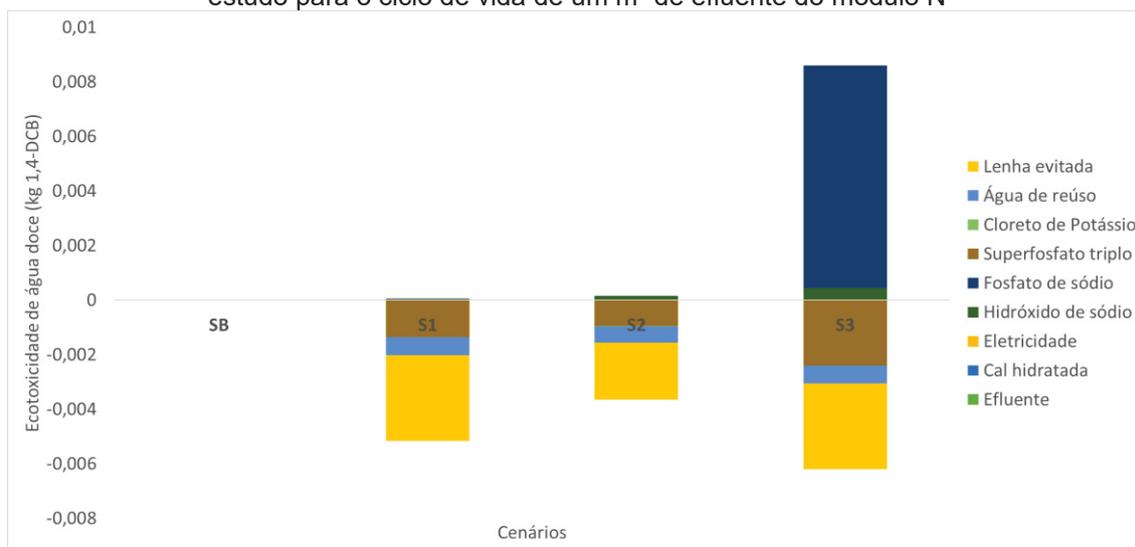


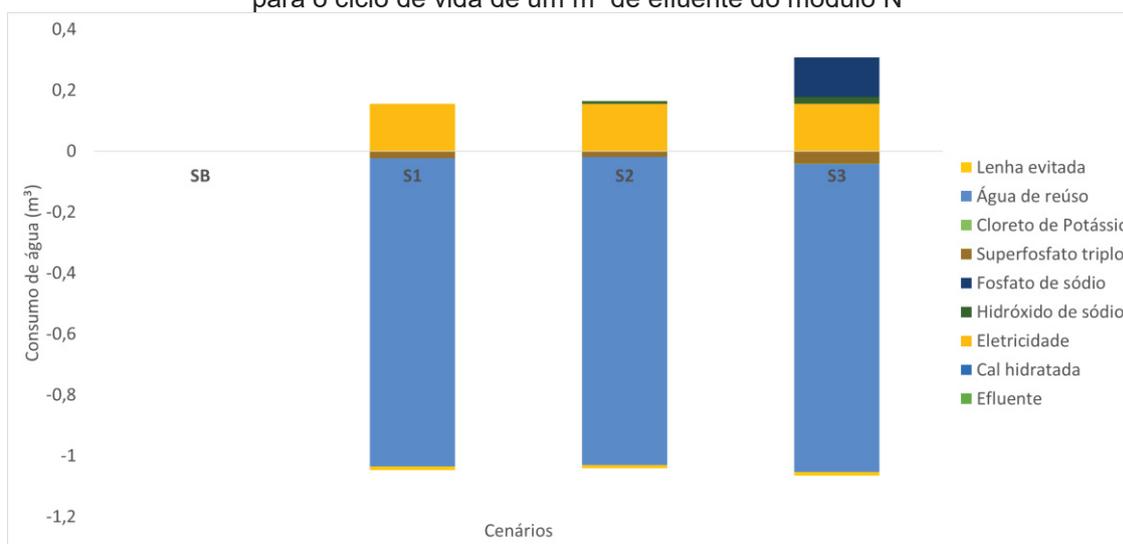
FIGURA 18 - Impactos ambientais na categoria de ecotoxidade de água doce dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m³ de efluente do módulo N



Além disso, a própria configuração do SISTRATES[®] independente do cenário avaliado (S1, S2 e S3), permite o aproveitamento do calor residual e consequentemente o uso evitado de lenha. Como evidenciado nas Figuras 14, 15 e 16, esse uso evitado foi a entrada que mais impactou as categorias de encargos ambientais ao trazer ganhos para os cenários ao evitar a emissão de 38,38 kg CO_{2eq} por m³ de efluente quanto ao aquecimento global, 0,05 kg $NO_x eq$ nos ecossistemas terrestres e 0,024 kg SO_{2eq} na acidificação terrestres.

Outro ponto relevante é a capacidade dos cenários S1, S2 e S3 de, ao final do processo, fornecer água de reúso, como ilustrado na Figura 19. Esta característica permite a mitigação de 1m³ de consumo de água por m³ de efluente tratado. A disponibilidade de água de reúso é extremamente significativa em um contexto de escassez hídrica, representando um recurso fundamental para a viabilidade futura das cadeias produtivas da suinocultura. Estudos como o de Xie *et al.* (2020) destacam a importância da água de reúso como uma segurança essencial para a viabilidade e resiliência das atividades suinícolas, evidenciando o potencial desses cenários para contribuir positivamente na gestão de recursos hídricos e na redução de impactos ambientais.

FIGURA 19 - Impactos ambientais na categoria de consumo de água dos cenários em estudo para o ciclo de vida de um m³ de efluente do módulo N



Por fim, a análise comparativa apresentada na Figura 12 demonstra que o cenário S1, correspondente à configuração atual do módulo P do SISTRATES®, oferece o melhor desempenho ambiental entre todos os cenários avaliados. Ao evitar o uso de materiais tradicionais e ao aproveitar subprodutos, este cenário se destaca em todas as categorias ambientais. A utilização de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em vez de NaOH é um fator determinante para esses resultados positivos, pois resulta em menores encargos ambientais nas categorias avaliadas, como evidenciado nas Figuras 13 a 18. Além disso, configura-se como um caminho sustentável para o tratamento de efluentes e a produção de fertilizantes. Esse enfoque não só reduz os impactos ambientais negativos, mas também promove a eficiência no uso de recursos, alinhando-se com os princípios de economia circular e sustentabilidade ambiental. Isso se deve ao fato da utilização de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao invés de NaOH , que implica em menores encargos nas categorias avaliadas, conforme observado nas Figuras 13 a 18.

Essa configuração não apenas reduz os impactos ambientais negativos, mas também promove a eficiência no uso de recursos, alinhando-se com os princípios de economia circular e sustentabilidade ambiental. Hosseinian *et al.* (2023), afirmam que a adoção de práticas que valorizam subprodutos e minimizam o uso de recursos naturais tradicionais é essencial para a construção de sistemas produtivos mais resilientes e sustentáveis. Além disso, essa configuração mostra-se viável economicamente, pois aproveita materiais

disponíveis no próprio processo, reduzindo custos e aumentando a sustentabilidade da produção de fertilizantes e do tratamento de efluentes (HOLLAS *et al.*, 2023). Essas discussões proporcionam uma visão clara dos desafios e oportunidades na gestão de efluentes para minimizar os impactos ambientais, especialmente em relação à eutrofização de água doce.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A precipitação da K-estruvita em solução sintética pode ser produzida, porém ao se utilizar efluentes obtidos em processos de tratamento de águas residuárias da suinocultura, torna-se um grande desafio, pois percebe-se que é necessário o controle dos fatores condicionantes como pH, temperatura, razões molares, supersaturação, presença de outros íons, para se obter sucesso.

Para atingir o pH ideal para a precipitação da K-estruvita, cuidados devem ser tomados, como qual o reagente adicionado e qual a alcalinidade do efluente, pois a partir disso, diferentes compostos podem ser formados, como fosfato de cálcio, fosfato de magnésio e hidróxido de magnésio. Além disso, deve-se avaliar qual o pH para o padrão de lançamento de efluente no ambiente, pois pH muito alcalinos podem trazer prejuízos ambientais para os recursos hídricos.

Ao se considerar elevadas temperaturas a fim de melhorar a precipitação da K-estruvita, haverá a adição de mais uma operação unitária a fim de elevar a temperatura do efluente. Em uma escala real, que envolve um grande volume de efluente, uma quantidade considerável de energia seria gasta, onerando ainda mais o processo. Nem sempre o aumento de produção de K-estruvita com o aumento da temperatura supera os valores investidos na elevação de temperatura.

Os efluentes devem conter uma proporção quase que equimolar de P, Mg e K, e quando há o excesso de um dos elementos, é necessário ajustar a composição. A adição de P ou K pode comprometer a economia circular, visto que a ideia de os recuperar do fluxo de resíduos é pela não dependência de reservas minerais, e ao se adicionar estes elementos de outras fontes, a viabilidade do processo deixa de existir.

Quanto a presença de outros íons, principalmente Ca, podem comprometer a precipitação da K-estruvita, resultando em outros compostos precipitados e na não formação dos cristais. Ao avaliar a quantidade destes íons no efluente, etapas para remoções destes devem ser analisadas, pois em grandes concentrações, a precipitação da K-estruvita é inviável. É necessário atentar-se para quais processos de tratamento serão inseridos, pois não é interessante que sejam removidos neste momento P, K e Mg.

Embora não tenha sido evidenciado a produção de K-estruvita no efluente utilizado, houve a recuperação eficiente de nutrientes como P, Mg, Ca e K.

Quanto à ACV dos processos estudados neste trabalho, tem-se que, mesmo a atual configuração do Módulo P do SISTRATES® apresentando melhor desempenho ambiental, a precipitação química com a adição de NaOH visando a obtenção da K-estruvita é uma alternativa viável, visto que, ao se comparar com o cenário base, diminui impactos ambientais e gera benefícios com o aproveitamento de resíduos.

7 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, recomenda-se como trabalhos futuros, a máxima remoção de íons interferentes no processo de precipitação química para a obtenção de K-estruvita, principalmente o cálcio; a realização de experimentos no intuito de utilizar fontes alternativas de P para suplementação do efluente, como do lodo do Módulo N; e a identificação dos sólidos formados em cada condição reacional, e das estruturas cristalinas formadas, a fim de comprovar a formação de todos os coprecipitados do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, Dalel; CADE-MENUN, Barbara J.; ZIADI, Noura; SHI, Yichao; BÉLANGER, Gilles; LAJEUNESSE, Julie; LAFOND, Jean. A31P-NMR spectroscopic study of phosphorus forms in two phosphorus-fertilized grassland soils in eastern Canada. **Canadian Journal Of Soil Science**, [S.L.], v. 99, n. 2, p. 161-172, 1 jun. 2019. <http://dx.doi.org/10.1139/cjss-2018-0125>.

ABPA. **Relatório Anual 2023**. 2023.

ACHILLEOS, P.; ROBERTS, K.R.; WILLIAMS, I.D.. Struvite precipitation within wastewater treatment: a problem or a circular economy opportunity?. **Heliyon**, [S.L.], v. 8, n. 7, p. 09-10, jul. 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09862>.

ADEOYE, G. O.; SRIDHAR, M. K. C.; IPINMOROTI, R. R.. Potassium recovery from farm wastes for crop growth. **Communications In Soil Science And Plant Analysis**, [S.L.], v. 32, n. 15-16, p. 2347-2358, 30 set. 2001. <http://dx.doi.org/10.1081/css-120000377>.

AGHDAM, Somayeh. Environmental Impact Assessment (LCA) and Techno-Economic Assessment (TEA) of Struvite Recovery in Swine Manure. North Carolina State University ProQuest Dissertations & Theses, 2022. 29228737.

AMTMANN, Anna; HAMMOND, John P.; ARMENGAUD, Patrick; WHITE, Philip J.. Nutrient Sensing and Signalling in Plants: potassium and phosphorus. **Advances In Botanical Research**, [S.L.], p. 209-257, 2005. [http://dx.doi.org/10.1016/s0065-2296\(05\)43005-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0065-2296(05)43005-0).

AMTMANN, Anna; TROUFFLARD, Stephanie; ARMENGAUD, Patrick. The effect of potassium nutrition on pest and disease resistance in plants. **Physiologia Plantarum**, [S.L.], v. 133, n. 4, p. 682-691, ago. 2008. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1399-3054.2008.01075.x>.

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. Dados 2019 – Principais indicadores do setor de fertilizantes. Disponível em: https://anda.org.br/wpcontent/uploads/2020/05/Principais_Indicadores_2019-1.pdf. Acesso em: jun. 2024.

ANTONINI, Samantha; PARIS, Stefania; EICHERT, Thomas; CLEMENS, Joachim. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Human Urine by Struvite Precipitation and Air Stripping in Vietnam. **Clean - Soil, Air, Water**, [S.L.], v. 39, n. 12, p. 1099-1104, 28 out. 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/clen.201100036>.

APHA. **Standard methods for the examination for water and wastewater**. Washington, DC: American Water Works Association, 2012.

ARSLANOGLU, H.; TÜMEN, F. Potassium struvite (slow release fertilizer) and activated carbon production: Resource recovery from vinasse and grape marc

organic waste using thermal processing. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 1077-1087, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 14040: Gestão Ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. Brasil, 2014a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 14044: Gestão Ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. Brasil, 2014b.

AUSTRALIAN PORK LIMITED. Annual Report. 2016–2017.
<https://australianpork.com.au/sites/default/files/2021-06/Annual-Report-2016-2017.pdf>

AZIZ, A.; BASHEER, F.; SENGAR, A.; KHAN, S. U.; FAROOQI, I.H. Biological wastewater treatment (anaerobic-aerobic) technologies for safe discharge of treated slaughterhouse and meat processing wastewater. **Science of The Total Environment**, v.686, p. 681-708, 2019.

BALDINI, C., et al. (2021). Life cycle assessment of food systems: current perspectives and future directions. *Journal of Cleaner Production*, 294, 126159.

BAPTISTA, A. M. P. D. P. Magnésio: seu papel biológico, nutrição e patologia. Licenciatura em Nutrição, Universidade do Porto, 1991.

BARAT, R.; MONTOYA, T.; SECO, A.; FERRER, J.. The Role of Potassium, Magnesium and Calcium in the Enhanced Biological Phosphorus Removal Treatment Plants. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 26, n. 9, p. 983-992, set. 2005. <http://dx.doi.org/10.1080/09593332608618485>.

BARNETT, G.M.. Phosphorus forms in animal manure. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 49, n. 2, p. 139-147, jan. 1994.
[http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90077-9](http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524(94)90077-9).

BEAUSANG, C.; MCDONNELL, K.; MURPHY, F. Assessing the environmental sustainability of grass silage and cattle slurry for biogas production. **Journal of Cleaner Production**, v.298,126838, 2021.

BENNETT, Aline Miriam. Potential for Potassium Recovery as K-Struvite. Electronic Theses and Dissertations (ETDs). T, University of British Columbia, 2015. doi:<http://dx.doi.org/10.14288/1.0166487>.

BENNETT, Aline M; LOBANOV, Sergey; A KOCH, Frederic; MAVINIC, Donald s. Improving potassium recovery with new solubility product values for K-struvite. **Journal Of Environmental Engineering And Science**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 93-103, 1 dez. 2017. <http://dx.doi.org/10.1680/jenes.17.00019>.

BINGO, M. N.; NJOYA, M.; BASITERE, M.; NTWAMPE, S. K. O.; KASKOTE, E. Performance evaluation of an integrated multi-stage poultry slaughterhouse wastewater treatment system. **Journal of Water Process Engineering**, v.43, 102309, 2021.

- BLACK, Jay R.; EPSTEIN, Emanuel; RAINS, William D.; YIN, Qing-Zhu; CASEY, William H.. Magnesium-Isotope Fractionation During Plant Growth. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 42, n. 21, p. 7831-7836, 1 out. 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/es8012722>.
- BORTOLI, M.; HOLLAS, C. E.; CUNHA JUNIOR, A.; STEINMETZ, R. L. R.; COLDEBELLA, A.; DE PRÁ, M. C.; SOARES, H. C.; KUNZ, A. Water reuse as a strategy for mitigating atmospheric emissions and protecting water resources for the circularity of the swine production chain. **Journal of Cleaner Production**, v. 345, 131127, 2022.
- BOUROPOULOS, Nicolaos Ch; KOUTSOUKOS, Petros G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. **Journal Of Crystal Growth**, [S.L.], v. 213, n. 3-4, p. 381-388, jun. 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248\(00\)00351-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248(00)00351-1).
- BRADY, NYLE C.; RAY R. WEIL. Potassium: Nature and Ecological Roles. In: *The Nature and Properties of Soils*, ed. Vernon R. Anthony. USA: Pearson Education Inc. 2008.
- BRAGA, Roberto. Fundamentos e técnicas de administração financeira. São Paulo: Atlas, 1992.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução Nº 430 de 13/05/2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011.
- BRITT, J. H.; CUSHMAN, R. A.; DECHOW, C. D.; DOBSON, H.; HUMBLLOT, P.; HUTJENS, M. F.; JONES, G. A.; RUEGG, P. S.; SHELDON, I. M.; STEVENSON, J.S. Invited review: Learning from the future – A vision for dairy farms and cows in 2067. **Journal of Dairy Science**, v.101, p. 3722-3741, 2018.
- BUCHANAN, J.R.; MOTE, C.R.; ROBINSON, R.B. Struvite control by chemical treatment, *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* 37(2) (1994) 1301–1308.
- BURNS, John R.; FINLAYSON, Birdwell. Solubility Product of Magnesium Ammonium Phosphate Hexahydrate at Various Temperatures. **Journal Of Urology**, [S.L.], v. 128, n. 2, p. 426-428, ago. 1982. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-5347\(17\)52952-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-5347(17)52952-3).
- CAKMAK, I.; YAZICI, A. M. Magnesium: a forgotten element in crop production. **Better Crops with Plant Food**, v.94, n.2 pp.23-25, 2010.
- CÂNDIDO, D. **Partida e operação de um sistema de tratamento de efluentes da suinocultura em escala plena**. 2021. 156f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), 2021.
- CÂNDIDO, D.; BOLSAN, A. C.; HOLLAS, C. E.; VENTURIN, B.; TÁPPARO, D. C.; BONASSA, G.; ANTES, F. G.; STEINMETZ, R. L. R.; BORTOLI, M.; KUNZ,

A. Integration of swine manure anaerobic digestion and digestate nutrientes removal/recovery under a circular economy concept. **Journal of Environmental Management**, v.301, 113825, 2022.

CANTELE, T. D.; LIMA, E. C.; BORGES, L. A. C. Panorama dos recursos hídricos no mundo e no Brasil. *Revista em Agronegócio e meio ambiente*, v. 11 n. 4, out./dez, 2018. <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2018v11n4p1259-1282>

CASTELLANI, V., et al. (2022). Environmental and resource efficiency potential of circular economy strategies in the construction sector. *Resources, Conservation and Recycling*, 181, 106219.

CHAUHAN, C. K.; VYAS, P. M.; JOSHI, M. J.. Growth and characterization of Struvite-K crystals. **Crystal Research And Technology**, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 187-194, 7 jan. 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.201000587>.

CHENG, D.; NGO, H. H.; GUO, W.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y.; WEI, Q.; WEI, D. A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches. **Journa of Hazardous Materials**, v.397, 121682, 2020.

CIAS – Central de Inteligência de Aves e Suínos. Embrapa Suínos e Aves. Disponível em: <https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/mapas>. Acesso em mai. 2024.

CORDELL, Dana; DRANGERT, Jan-Olof; WHITE, Stuart. The story of phosphorus: global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 292-305, maio 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>.

COSTA, G. S.; MARVULLI, M. V. N. Alternative solutions for the treatment, disposal or reuse of animal waste from pig farming in Brazil. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 3, p. 1471-1479, 2020.

DADRASNIA, A.; MUÑOZ, I. B.; YÁÑEZ, E. H.; LAMKADDAM, I. U.; MORA, M.; PONSÁ, S.; AHMED, M.; ARGELAGUET, L. L.; WILLIAMS, P. M.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L. Sustainable nutrient recovery from animal manure: A review of current best practice technology and the potential for freeze concentration. **Journal of Cleaner Production**, v.315, 128106, 2021.

DOYLE, James D; A PARSONS, Simon. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, [S.L.], v. 36, n. 16, p. 3925-3940, set. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00126-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00126-4).

DOYLE, J.D.; OLDRING, K.; CHURCHLEY, J.; PRICE, C.; PARSONS, S.A. Chemical control of struvite precipitation, *J. Environ. Eng.* 129(5) (2003) 419–426.

DURRANT, A. E.; SCRIMSHAW, M. D.; STRATFUL, I.; LESTER, J. N.. Review of the Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for Use as a Raw Material by the Phosphate Industry. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 20, n. 7, p. 749-758, jul. 1999. <http://dx.doi.org/10.1080/09593332008616870>.

European Commission. (2021). Circular economy action plan: For a cleaner and more competitive Europe.

FAO. **FAOSTAT**. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Database. Rome. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/R/RP/E>. Acesso em: 22 dez. 2021.

FAO. **Meat market review**. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2023. Disponível em: <https://www.fao.org/3/cb7886en/cb7886en.pdf>. Acesso em: mai. 2024.

FIORESE, C. H.; DEZIDÉRIO, F. P.; RABELLO, H.; CAMPOS, A. F.; GOUVÊA, M. P. S.; VALIATI, L. F. P.; SILVA-FILHO, G.; AZEVEDO, O. A. Analysis of macronutrients of solid residues from poultry for possible applications as plant fertilizer. **Brazilian Journal of Developmentn**, v.5, p. 664-678, 2019.

GAO, F. Z.; HE, L. Y.; HE, L.; ZOU, H. Y.; ZHANG, M.; WU, D. L.; LIU, Y. S.; SHI, Y. J.; BAI, H.; YING, G. G. Untreated swine wastes changed antibiotic resistance and microbial Community in the soils and impactes abundances of antibiotic resistance genes in the vegetables. **Science of the Total Environment**, v. 741, 140482, 2020.

GAO, Yukun; LIANG, Benliang; CHEN, Huaxiang; YIN, Penggang. An experimental study on the recovery of potassium (K) and phosphorous (P) from synthetic urine by crystallization of magnesium potassium phosphate. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 337, p. 19-29, abr. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.077>.

GOSWAMI, K. P.; PUGAZHENTHI, G. Treatment of poultry slaughterhouse wastewater using tubular microfiltration membrane with fly ash as key precursor. **Journal of Water Process Engineering**, v.37, 101361, 2020.

GRAESER, Stefan; POSTL, Walter; BOJAR, Hans-Peter Berlepsch; ARMBRUSTER, Thomas; RABER, Thomas; ETTINGER, Karl; WALTER, Franz. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite a new mineral. **European Journal Of Mineralogy**, [S.L.], v. 20, n. 4, p. 629-633, 29 ago. 2008. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1810>.

GRANSEE, A.; FÜHRS, H.. Magnesium mobility in soils as a challenge for soil and plant analysis, magnesium fertilization and root uptake under adverse growth conditions. **Plant And Soil**, [S.L.], v. 368, n. 1-2, p. 5-21, 29 dez. 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-012-1567-y>.

GUADIE, Awoke; BELAY, Abaynesh; LIU, Wenzong; YESIGAT, Asamin; HAO, Xiaodi; WANG, Aijie. Rift Valley Lake as a potential magnesium source to recover phosphorus from urine. **Environmental Research**, [S.L.], v. 184, p. 109363, maio 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2020.109363>.

GUADIE, Awoke; XIA, Siqing; JIANG, Wei; ZHOU, Lijie; ZHANG, Zhiqiang; HERMANOWICZ, Slawomir W.; XU, Xiaoyin; SHEN, Shuang. Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed

reactor. **Journal Of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 26, n. 4, p. 765-774, abr. 2014. [http://dx.doi.org/10.1016/s1001-0742\(13\)60469-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1001-0742(13)60469-6).

GUNAY, Ahmet; KARADAG, Dogan; TOSUN, Ismail; OZTURK, Mustafa. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 156, n. 1-3, p. 619-623, ago. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.067>.

HANHOUN, Mary; MONTASTRUC, Ludovic; AZZARO-PANTEL, Catherine; BISCANS, Béatrice; FRÈCHE, Michèle; PIBOULEAU, Luc. Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 215-216, p. 903-912, jan. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.038>.

HARADA, Hiroyuki; KATAYAMA, Yumi; AFRILIANA, Asmak; INOUE, Minori; TERANAKA, Ryota; MITOMA, Yoshiharu. Effects of Co-Existing Ions on the Phosphorus Potassium Ratio of the Precipitate Formed in the Potassium Phosphate Crystallization Process. **Journal Of Environmental Protection**, [S.L.], v. 08, n. 11, p. 1424-1434, 2017. Inc.. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2017.811086>.

HARDER, Robin; WIELEMAKER, Rosanne; LARSEN, Tove A.; ZEEMAN, Grietje; ÖBERG, Gunilla. Recycling nutrients contained in human excreta to agriculture: pathways, processes, and products. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [S.L.], v. 49, n. 8, p. 695-743, 29 jan. 2019. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2018.1558889>.

HAUBER, R.J.; BOYDSTON, G.D.; FRAILEY, N.; LAMBERET, S.; PATTARKINE, G. V.; CHERIAN, I.K.; CENTURIONE, S.; GHOSH, A., 2017. Struvite-K and syngenite composition for use in building materials. US patent n° 20170008804 A1.

HAUSCHILD, M. Z. Introduction to LCA Methodology. In: M. Z. Hauschild, R. K. Rosenbaum, & S. I. Olsen (Eds.), *Life Cycle Assessment* (pp. 59–66). Springer International Publishing, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3_6

HERVA, M., et al. (2023). A critical review on life cycle sustainability assessment: Approaches, applications, and future directions. *Sustainable Production and Consumption*, 35, 12-30.

HILARES, R. T.; ATOCHE-GARAY, D. F.; PAGAZA, D. A. P.; AHMED, M. A.; ANDRADE, G. J. C.; SANTOS, J. C. Promising physicochemical technologies for poultry slaughterhouse wastewater treatment: A critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 105174, 2021.

HIROYUKI, Harada; KATSUTOSHI, Inoue. Phosphorus Recovery by Crystallization. **Phosphorus - Recovery And Recycling**, [S.L.], 26 jun. 2019. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.81549>.

HOLLAS, C. E.; BOLSAN, A. C.; VENTURIN, B.; BONASSA, G.; TÁPPARO, D. C.; CÂNDIDO, D.; ANTES, F. G.; VANOTTI, M. B.; SZÖGI, A. A.; KUNZ, A.

Second-Generation Phosphorus: Recovery from Wastes towards the Sustainability of Production Chains. **Sustainability**, 2021, 13, 5919. <https://doi.org/10.3390/su13115919>.

HOLLAS, C. E. KUNZ A.. Tecnologias de tratamento de resíduos agropecuários como indutoras à economia circular no agronegócio. 281 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2022.

HOSSEINIAN, A., PETTERSSON, A., YLÄ-MELLA, J. et al. Phosphorus recovery methods from secondary resources, assessment of overall benefits and barriers with focus on the Nordic countries. *J Mater Cycles Waste Manag* 25, 3104–3116, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01747-z>

HU, Lei; YU, Jiuling; LUO, Hongmei; WANG, Huiyao; XU, Pei; ZHANG, Yanyan. Simultaneous recovery of ammonium, potassium and magnesium from produced water by struvite precipitation. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 382, p. 123001, fev. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.123001>.

HUANG, H. Pilot Scale Phosphorus Recovery from Anaerobic Digester Supernatant. Dissertação de Mestrado - Engenharia Civil, University of British Columbia, Canada, 2003.

HUANG, Haiming; CHEN, Yongqian; JIANG, Yang; DING, Li. Treatment of swine wastewater combined with MgO-saponification wastewater by struvite precipitation technology. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 254, p. 418-425, out. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.054>.

HUANG, Haiming; LI, Jing; LI, Bing; ZHANG, Dingding; ZHAO, Ning; TANG, Shoufeng. Comparison of different K-struvite crystallization processes for simultaneous potassium and phosphate recovery from source-separated urine. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 651, p. 787-795, fev. 2019a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.232>.

HUANG, Haiming; LIU, Jiahui; ZHANG, Peng; ZHANG, Dingding; GAO, Faming. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 307, p. 696-706, jan. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.134>

HUANG, Haiming; XIAO, Dean; LIU, Jiahui; HOU, Li; DING, Li. Recovery and removal of nutrients from swine wastewater by using a novel integrated reactor for struvite decomposition and recycling. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 5, n. 1, 11 maio 2015. <http://dx.doi.org/10.1038/srep10183>.

HUANG, Haiming; ZHANG, Dingding; GUO, Guojun; JIANG, Yang; WANG, Mushen; ZHANG, Peng; LI, Jing. Dolomite application for the removal of nutrients from synthetic swine wastewater by a novel combined electrochemical process. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 335, p. 665-675, mar. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.013>.

HUANG, Haiming; ZHANG, Dingding; LI, Jing; GUO, Guojun; TANG, Shoufeng. Phosphate recovery from swine wastewater using plant ash in chemical crystallization. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 168, p. 338-345, dez. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.042>

HUANG, Haiming; ZHANG, Dingding; WANG, Wenjun; LI, Bing; ZHAO, Ning; LI, Jing; DAI, Jiankun. Alleviating Na⁺ effect on phosphate and potassium recovery from synthetic urine by K-struvite crystallization using different magnesium sources. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 655, p. 211-219, mar. 2019b. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.259>.

HUIJBREGTS, M. A. J. et al. ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 22, n. 2, p. 138–147, 1 fev. 2017.

IBGE. **Estatística da produção pecuária: primeiros resultados**. Rio de Janeiro, 2023. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=73087> Acesso em: mai. 2024.

INÁCIO, C. T.; MORAES, A. S.; CAMPOS, D. V. B.; VENEU, D. M.; RECH, I.; LEAL, M. A. A. Precipitação de Estruvita em Lixiviado de Compostagem para uso como Fertilizante. **Revista Virtual Química**, p. 1-7, 2022.

JAFFER, Y; CLARK, T.A; PEARCE, P; PARSONS, S.A. Potential phosphorus recovery by struvite formation. **Water Research**, [S.L.], v. 36, n. 7, p. 1834-1842, abr. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00391-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00391-8).

JEANMAIRE, N.; PÖPEL, H. J. Refixation of phosphates released during bio-P sludge handling as struvite or aluminum phosphate. *Environ.Technol.* v. 22, p. 1253–1262, 2001. <https://doi.org/10.1080/0959333220861819>

JOHANSSON, Sara; RUSCALLEDA, Maël; SAERENS, Bart; COLPRIM, Jesús. Potassium recovery from centrate: taking advantage of autotrophic nitrogen removal for multi-nutrient recovery. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 94, n. 3, p. 819-828, 29 nov. 2018. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5828>.

JONES, A.G. **Crystallization Process Systems**. Butterworth-Heinemann: Oxford, Great Britain, 2002.

KANAFIN, Y. N.; MAKHATOVA, A.; MEIRAMKULOVA, K.; POULOPOULOS, S. G. Treatment of a poultry slaughterhouse wastewater using advanced oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, 102694, 2022.

KIM; SHIM; REZA; KIM; WON; JUNG; KIM. Evaluation of Struvite Recovered from Swine Wastewater as an Alternative Phosphorus Source in Broiler Feed. **Agriculture**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 221, 11 out. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/agriculture9100221>.

KORCHEF, A.; SAIDOU, H.; BEN AMOR, M. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and

ammonium concentrations, *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n.1, 2011, pp. 602-613, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.045>.

KRISHNAMOORTHY, N.; ARUNACHALAM, T.; PARAMASIVAN, B. A comparative study of phosphorus recovery as struvite from cow and human urine. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p391-395, 2021.

KRISHNAMOORTHY, N.; DEY, B.; ARUNACHALAM, T.; PARAMASIVAN, B. A. Effect of storage on physicochemical characteristics of urine for phosphate and ammonium recovery as struvite. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 153, 105053, 2020.

KUMAR, Ramesh; PAL, Parimal. Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 43, p. 59-70, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.01.001>.

KUNZ, A.; ALBINO, J. J.; BORTOLI, M.; MIELE, M. **SISTRATES Suinocultura com sustentabilidade ambiental e geração de rendas**. Embrapa, 2019.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P.A. Tecnologias para o tratamento de resíduos de animais. In: Julio Cesar Pascale Palhares; Luciano Gebler. (Org.). *Gestão ambiental na agropecuária*. 1ed. Brasília: Embrapa, 2014, v. 2, p. 235-283.

LARSEN, T.A.; UDERT, K.M.; LIENERT, J. *Source Separation and Decentralization for Wastewater Management*. IWA Publishing, London, U.K. 2013.

LE CORRE, K. S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S. A.. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: a review. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [S.L.], v. 39, n. 6, p. 433-477, jun. 2009. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380701640573>.

LE CORRE, Kristell S.; VALSAMI-JONES, Eugenia; HOBBS, Phil; JEFFERSON, Bruce; PARSONS, Simon A.. Agglomeration of struvite crystals. **Water Research**, [S.L.], v. 41, n. 2, p. 419-425, jan. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.025>.

LE, Van-Giang; VU, Chi-Thanh; SHIH, Yu-Jen; BUI, Xuan-Thanh; LIAO, Chih-Hsiang; HUANG, Yao-Hui. Phosphorus and potassium recovery from human urine using a fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC) process. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 384, p. 123282, mar. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.123282>.

LE, Van Giang; LUU, The Anh; BUI, Ngoc T.; MOFIJUR, M.; VAN, H. T.; LIN, C.; TRAN, H. T.; BAHARI, M.B.; VU, C. T.; Yao Hui HUANG, Y. H. Fluidized-bed homogeneous granulation for potassium and phosphorus recovery: K-struvite release kinetics and economic analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.139, 2022, 104494, ISSN 1876-1070, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104494>.

LEI, Yang; DU, Mengyi; KUNTKE, Philipp; SAAKES, Michel; WEIJDEN, Renata van Der; BUISMAN, Cees J. N.. Energy Efficient Phosphorus Recovery by Microbial Electrolysis Cell Induced Calcium Phosphate Precipitation. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 9, p. 8860-8867, 18 abr. 2019. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00867>.

LEITE, S. A. F.; LEITE, B. S.; FERREIRA, D. J. O.; BAÊTA, B. E. L.; DANGELO, J. V. H. The effects of agitation in anaerobic biodigesters operating with substrates from swine manure and rice husk. **Chemical Engineering Journal**, v.451, 138533, 2023.

LI, H., ZHANG, T. Introductory chapter: the overview of phosphorous recovery. In: Zhang, T. (Ed.), *Phosphorus-Recovery and Recycling*. IntechOpen, London, UK, 2019.

LIANG, L. **Filtration and Seperation**. In: Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal. FREEMAN, H Ed. McGraw-Hill, 2 ed., 1997.

LIMA, J. A. M.; MAGALHÃES FILHO, F. J. C.; COSTANTINO, M.; FORMAGINI, L. Techno-economic and performance evaluation of energy production by anaerobic digestion in Brazil: bovine, swine and poultry slaughterhouse effluents. **Journal of Cleaner Production**, v.277, 123332, 2020.

LIN, H.; WANG, Y.; DONG, Y. A review of methods, influencing factors and mechanisms for phosphorus recovery from sewage and sludge from municipal wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 1, 2024, 111657, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111657>.

LIU, Jingyan; ZHENG, Min; WANG, Chengwen; LIANG, Changhua; SHEN, Zhengtao; XU, Kangning. A green method for the simultaneous recovery of phosphate and potassium from hydrolyzed urine as value-added fertilizer using wood waste. **Resources, Conservation And Recycling**, [S.L.], v. 157, p. 104793, jun. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104793>.

LIU, Yinghao; KUMAR, Sanjay; KWAG, Jung-Hoon; RA, Changsix. Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 88, n. 2, p. 181-189, 15 out. 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.3936>.

LOPES, A.S. Mineralogia do potássio em solos do Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE POTÁSSIO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1982, Londrina. Anais... Piracicaba, Instituto da Potassa & Fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1982. p.51-65, 1982.

LOTENBACH, Barbara; XU, Biwan; WINNEFELD, Frank. Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates. **Applied Geochemistry**, [S.L.], v. 111, p. 104450, dez. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104450>.

LPELC – Livestock and Poultry **Environmental Learning Community**. **Environmental benefits of manure application**. 2019. Disponível em:

<https://lpeic.org/environmental-benefits-of-manure-application/> Acesso em: 15 set. 2022.

LUFF, Basil B.; REED, Robert B.. Thermodynamic properties of magnesium potassium orthophosphate hexahydrate. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 310-312, out. 1980. <http://dx.doi.org/10.1021/je60087a028>.

LUO, L.; HE, H.; YANG, C.; WEN, S.; ZENG, G.; WU, M.; ZHOU, Z.; LOU, W. Nutrient removal and lipid production by *Coelastrella* sp. In anaerobically and aerobically treated swine wastewater. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 135-141, 2016.

MADEIRA, J. G. F.; OLIVEIRA, E. M.; SPRINGER, M. V.; CABRA, H. L.; BARBEITO, D. F. C.; SOUZA, A. P. G.; MOURA, D. A. S.; DELGADO, A. R. S. Hydrogen production from swine manure biogás via steam reforming of methane (SRM) and water gas shift (WGS): A ecological, technical, and economic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 8961-8971, 2021.

MAGRÍ, Albert; CARRERAS-SEMPERE, Mar; BIEL, Carmen; COLPRIM, Jesús. Recovery of Phosphorus from Waste Water Profiting from Biological Nitrogen Treatment: upstream, concomitant or downstream precipitation alternatives. **Agronomy**, [S.L.], v. 10, n. 7, p. 1039, 18 jul. 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/agronomy10071039>.

MAGUIRE, Michael E.; COWAN, James A.. Magnesium chemistry and biochemistry. **Biometals**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 203-210, 2002. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1016058229972>

MANNING, David A. C.. Mineral Sources of Potassium for Plant Nutrition. **Sustainable Agriculture**. v. 2, [S.L.], p. 187-203, 2011. [://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-0394-0_11](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-0394-0_11).

MARÉCHAL, C. L.; DRUILHE, C.; REPÉRANT, E.; BOSCHER, E.; ROUXEL, S.; ROUX, S. L.; POËZÉVARA, T.; ZIEBAL, C.; HOUDAYER, C.; NAGARD, B.; BARBUT, F.; POUCHER, A. M.; DENIS, M. Evaluation of the occurrence of sporulating and nonsporulating pathogenic bacteria in manure and in digestate of five agricultural biogas plants. **Microbiology Open**, v. 8, p.e872, 2019.

MARTIN, Natacha; YA, Vinh; LEEWIBOONSILP, Nattapong; CHOO, Kwang-Ho; NOOPHAN, Pongsak (Lek); LI, Chi-Wang. Electrochemical crystallization for phosphate recovery from an electronic industry wastewater effluent using sacrificial iron anodes. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 276, p. 124234, dez. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124234>.

MATHEW, M.; SCHROEDER, L. W.. Crystal structure of a struvite analogue, MgKPO₄.6H₂O. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography And Crystal Chemistry**, [S.L.], v. 35, n. 1, p. 11-13, 1 jan. 1979. <http://dx.doi.org/10.1107/s0567740879002429>.

- MATSUBAE, Kazuyo; KAJIYAMA, Jun; HIRAKI, Takehito; NAGASAKA, Tetsuya. Virtual phosphorus ore requirement of Japanese economy. **Chemosphere**, [S.L.], v. 84, n. 6, p. 767-772, ago. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.077>.
- MEHTA, Chirag M.; BATSTONE, Damien J.. Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. **Water Research**, [S.L.], v. 47, n. 8, p. 2890-2900, maio 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.007>.
- MEIRA, R. C. S.; PAZ, S. P. A.; CORRÊA, J. A. M. XRD-Rietveld analysis as a tool for monitoring struvite analog precipitation from wastewater: P, Mg, N and K recovery for fertilizer production. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 15202-15213, 2020.
- MENGUTAY, Melis; CEYLAN, Yasemin; KUTMAN, Umit Baris; CAKMAK, Ismail. Adequate magnesium nutrition mitigates adverse effects of heat stress on maize and wheat. **Plant And Soil**, [S.L.], v. 368, n. 1-2, p. 57-72, 16 maio 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-013-1761-6>.
- MERCL, Filip; TEJNECKÝ, Václav; SZÁKOVÁ, Jiřina; TLUSTOŤ, Pavel. Nutrient Dynamics in Soil Solution and Wheat Response after Biomass Ash Amendments. **Agronomy Journal**, [S.L.], v. 108, n. 6, p. 2222-2234, nov. 2016. <http://dx.doi.org/10.2134/agronj2016.03.0176>.
- MIELE, M.; KUNZ, A.; CORRÊA, J. C.; BORTOLI, M.; STEINMETZ, R. Impacto econômico de um sistema de tratamento dos efluentes de biodigestores. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, XL., 2015, Cuiabá. **Anais [...]**, Cuiabá, SBEA, 2015.
- MIKKELSEN, R. Soil and fertilizer magnesium. **Better Crops**, v.94, p.26–28, 2010.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Suinocultura de baixa emissão de carbono: tecnologias de produção mais limpa e aproveitamento econômico dos resíduos da produção de suínos**. Brasília: MAPA, 2016.
- MITO, J. Y. L.; KERKHOFF, S.; SILVA, J. L. G.; VENDRAME, M. G.; STEINMETZ, R.L. R.; KUNZ, A. **Metodologia para estimar o potencial de biogás e biometano a partir de plantéis suínos e bovinos no Brasil**. Concórdia: Embrapa, 2018.
- MOURA, R. B. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de esgoto sanitário em reator de leito estruturado submetido à aeração intermitente e recirculação do efluente**. 2014. 132 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- MÜNCH, Elisabeth V; BARR, Keith. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. **Water Research**, [S.L.], v. 35, n. 1, p. 151-159, jan. 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00236-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00236-0).

MUSVOTO, E. Integrated chemical-physical processes modelling-II simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. **Water Research**, [S.L.], v. 34, n. 6, p. 1868-1880, 1 abr. 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(99\)00335-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(99)00335-8).

NACHTIGALL, G.R.; RAIJ, B.van. Análise e interpretação de potássio no solo. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T.L., eds. Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba, Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato, p.93-118, 2005.

NAGESHWARI, K.; SENTHAMIZHAN, V.; BALASUBRAMANIAN, P. Sustaining struvite production from wastewater through machine learning based modelling and process validation. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v.53, 102608, 2022.

NAKAO, S.; NISHIO, T.; KANJO, Y. Simultaneous recovery of phosphorus and potassium as magnesium potassium phosphate from synthetic sewage sludge effluent, **Environmental Technology**, 2016.
DOI:10.1080/09593330.2016.1264485

NANCHARAIH, Y.V.; MOHAN, S. Venkata; LENS, P.N.L.. Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 215, p. 173-185, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.129>.

NASCIMENTO, A. M.; PAULA, V. R.; DIAS, E. H. O.; CARNEIRO, J.C.; OTENIO, M. H. Quantitative microbial risk assessment of occupational and public risks associated with bioaerosols generated during the application of dairy cattle wastewater as biofertilizer. **Science of The Total Environment**, v. 745, 140711, 2020.

NEDELCIU, C.E., RAGNARSDOTTIR, K.V.; SCHLYTER, P.; STJERNQUIST, I. Global phosphorus supply chain dynamics: Assessing regional impact to 2050, **Global Food Security**, v. 26, 2020, 100426, ISSN 2211-9124, <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2020.100426>.

NELSON, Nathan O.; MIKKELSEN, Robert L.; HESTERBERG, Dean L.. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and mg. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 89, n. 3, p. 229-236, set. 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(03\)00076-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(03)00076-2).

NIEDZIALKOSKI, R. K.; MAROSTICA, R.; DAMACENO, F. M.; COSTA, L. A. M.; COSTA, M. S. S. M. Combination of biological processes for agro-industrial poultry waste management: Effects on vermicomposting and anaerobic digestion. **Journal of Environmental Management**, v. 297, 113127, 2021.

NIERO, M., HAUSCHILD, M. Z. (2022). Are biodegradable plastics always better for the environment? A life cycle perspective. *Science of the Total Environment*, 839, 155682.

OHTAKE, H.; TSUNEDA, S. **Phosphorus Recovery and Recycling**. Springer: Singapore, 2019.

OLIVEIRA, A. C. L.; FERNANDES, O. R.; RENATO, N. S.; BORGES, A. C. Feasibility of using diferente renewable energy sources in Brazilian swine farmings. **Journal of Cleaner Production**, v.333, 130040, 2022.

OON, Y.-S.; ONG, S.-A.; HO, L.-N.; WONG, Y.-S.; OON, Y.-L.; LEHL, H. K.; THUNG, W.-E.. Microbial fuel cell operation using nitrate as terminal electron acceptor for simultaneous organic and nutrient removal. **International Journal Of Environmental Science And Technology**, [S.L.], v. 14, n. 11, p. 2435-2442, 3 maio 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-017-1329-8>.

Organização das Nações Unidas – ONU. População mundial chegará a 8 bilhões em novembro de 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/189756-popula%C3%A7%C3%A3o-mundial-chegar%C3%A1-8-bilh%C3%B5es-em-novembro-de-2022>. Acesso em 22 ago. 2022.

OVIEDO, C.; RODRÍGUEZ, J. EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny. *Quím Nova* [Internet]. 2003Nov;26(6):901–5. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600020>

PALHARES, J. C. P. **Produção animal e recursos hídricos: tecnologias para manejo de resíduos e uso eficiente dos insumos**. Brasília, DF: Embrapa, 2019.

PALHARES, J. C. P.; AFONSO, E. R.; GAMEIRO, A. H. Reducing the water cost in livestock with adoption of best practices. **Environment Development and Sustainability**, v.21, n.4, p. 1-11, 2019.

PANIAGUA, C. E. S.; SANTOS, V. O. Potential of using swine manure as biofertilizer, biogás and electricity: from reduced production costs to more ecologically sustainable management. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.9, p. 90227-90243, 2021.

PANTANO, Glauca; GROSSELI, Guilherme M.; MOZETO, Antonio A.; FADINI, Pedro S.. SUSTAINABILITY IN PHOSPHORUS USE: a question of water and food security. **Química Nova**, [S.L.], p. 732-740, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160086>.

PERWITASARI, D.S.; MURYANTO, S.; TAUVIQIRRAHMAN, M.; JAMARI, J.; BAYUSENO, A. P. Optimization of key parameters in Struvite (K) production for phosphorus and potassium recovery using a batch crystallizerd. **Rasayan J. Chem.** v. 12, n. 02, 2019.

PICOLOTO, J.; RECH, J. C.; RECH, A. S.; CAPRARIO, J.; MIRANDA, C. R. Dimensionamento de uma unidade de compostagem automatizada para tratamento de dejetos suínos. *In: ENSUS – Encontro de Sustentabilidade em Projetos, IX, 2021, Florianópolis. Anais [...]* Florianópolis : UFSC, 2021.

POOJA, K.; PRIYANKA, V.; RAO, B. C. S.; RAGHAVENDER, V. Cost-effective treatment of sewage wastewater using microalgae *Chlorella vulgaris* and its application as bio-fertilizer. **Energy Nexus**, v. 7, 100122, 2022.

PRADHAN, Surendra K.; MIKOLA, Anna; HEINONEN-TANSKI, Helvi; VAHALA, Riku. Recovery of nitrogen and phosphorus from human urine using membrane and precipitation process. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 247, p. 596-602, out. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.046>.

PRADHAN, Surendra K.; MIKOLA, Anna; VAHALA, Riku. Nitrogen and Phosphorus Harvesting from Human Urine Using a Stripping, Absorption, and Precipitation Process. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 51, n. 9, p. 5165-5171, 21 abr. 2017. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b05402>.

PRÉ, Sustainability B.V. Simapro 9.1.1.1. Versão 9.1.1.1. Netherlands, 2022. Disponível em: <https://simapro.com/>. Acesso em: 15 de jun. de 2024.

RAHMAN, Md. Mukhlesur; SALLEH, Mohamad Amran Mohd.; RASHID, Umer; AHSAN, Amimul; HOSSAIN, Mohammad Mujaffar; RA, Chang Six. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 139-155, jan. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>.

RAWAT, Jyoti; SANWAL, Pankaj; SAXENA, Jyoti. Potassium and Its Role in Sustainable Agriculture. **Potassium Solubilizing Microorganisms For Sustainable Agriculture**, [S.L.], p. 235-253, 2016. Springer India. http://dx.doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2_17.

RIBEIRO, Luciano da Silva; SANTOS, Anacleto Ranulfo dos; SOUZA, Luiz Francisco da Silva; SOUZA, Jamile Santana. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 34, n. 3, p. 891-897, jun. 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832010000300030>.

RONTELTAP, Mariska; MAURER, Max; GUJER, Willi. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. **Water Research**, [S.L.], v. 41, n. 5, p. 977-984, mar. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.046>.

RYU, Hong-Duck; LEE, Sang-Il. Struvite recovery from swine wastewater and its assessment as a fertilizer. **Environmental Engineering Research**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 29-35, 31 mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.4491/eer.2015.066>.

SALIU, T. D.; OLADOJA, N. A.. Nutrient recovery from wastewater and reuse in agriculture: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 19, n. 3, p. 2299-2316, 13 jan. 2021. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-020-01159-7>.

SARRIA, N. V.; VELASCO, D. M.; CHÁVEZ, D. A. L.; RÍOS, H. D. M.; AYERBE, M. A. G.; LÓPEZ, C. E. G.; VILLAREAL, I. M. M. Struvite and hydroxyapatite recovery from wastewater treatment plant at Autónoma de Occidente University, Colombia. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v.6, 100213, 2022.

SARVAJAYAKESAVALU, Suriyanarayanan; LU, Yonglong; WITHERS, Paul. J. A.; PAVINATO, Paulo Sergio; PAN, Gang; CHAREONSUDJAI, Pisit. Phosphorus recovery: a need for an integrated approach. **Ecosystem Health And Sustainability**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 48-57, 1 fev. 2018. <http://dx.doi.org/10.1080/20964129.2018.1460122>.

SATOSHI, Yamaguchi; SEICHIRO, Ohura; HIROYUKI, Harada; KOTARO, Akagi; MITOMA, Yoshiharu; HIDETAKA, Kawakita; BISWAS, Biplob K.. Simultaneous crystallization of phosphate and potassium as magnesium potassium phosphate using bubble column reactor with draught tube. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 1, n. 4, p. 1154-1158, dez. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.032>.

SCOTT, Isis S. P. C.; PENN, Chad J.; HUANG, Chi-Hua. Development of a Regeneration Technique for Aluminum-Rich and Iron-Rich Phosphorus Sorption Materials. **Water**, [S.L.], v. 12, n. 6, p. 1784, 23 jun. 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/w12061784>.

SENBAYRAM, Mehmet; GRANSEE, Andreas; WAHLE, Verena; THIEL, Heike. Role of magnesium fertilisers in agriculture: plant:soil continuum. **Crop And Pasture Science**, [S.L.], v. 66, n. 12, p. 1219, 2015. <http://dx.doi.org/10.1071/cp15104>.

SHELDRIK, William F; SYERS, J.Keith; LINGARD, John. Soil nutrient audits for China to estimate nutrient balances and output/input relationships. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [S.L.], v. 94, n. 3, p. 341-354, mar. 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-8809\(02\)00038-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-8809(02)00038-5).

SHIH, K.; YAN, H.. The Crystallization of Struvite and Its Analog (K-Struvite) From Waste Streams for Nutrient Recycling. **Environmental Materials And Waste**, [S.L.], p. 665-686, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-803837-6.00026-3>.

SHIM, Soomin; REZA, Arif; KIM, Seungsoo; WON, Seunggun; RA, Changsix. Nutrient recovery from swine wastewater at full-scale: an integrated technical, economic and environmental feasibility assessment. **Chemosphere**, [S.L.], v. 277, p. 130309, ago. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130309>.

SHIM, Soomin; WON, Seunggun; REZA, Arif; KIM, Seungsoo; AHN, Sungil; JUNG, Baedong; YOON, Byungil; RA, Changsix. In Vivo Toxicity and In Vitro Solubility Assessment of Pre-Treated Struvite as a Potential Alternative Phosphorus Source in Animal Feed. **Animals**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 785, 11 out. 2019. <http://dx.doi.org/10.3390/ani9100785>.

SHU, L.; SCHNEIDER, P.; JEGATHEESAN, V.; JOHNSON, J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. **Bioresour. Technol.** v.97, p. 2211–2216, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.005>

SIDDIKI, S. Y. A.; UDDIN, M. N.; MOFIJUR, M.; FATTAH, I. M. R.; ONG, H. C.; LAM, S. S.; KUMAR, P. S.; AHMED, S. F. Theoretical calculation of biogas production and greenhouse gas emission reduction potential of livestock, poultry and slaughterhouse waste in Bangladesh. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 105204, 2021.

SILVA, A. F. R.; LEBRON, Y. A. R.; BRASIL, Y. L.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Effect of electrolyte solution recycling on the potassium recovery from vinasse by integrated electrodialysis and K-struvite precipitation processes. **Chemical Engineering Journal**, v.450, 137975, 2022.

SILVA, H. L. C.; CÓRDOVA, M. E. H.; BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L.; LORA, E. E. S.; SANTOS, A. H. M.; SANTOS, I. F. S.; BOTAN, M. C. C. O.; PEDREIRA, J. R.; FLAUZINO, B. K. Lab-scale and economic analysis of biogás production from swine manure. **Renewable Energy**, v. 186, p. 350-365, 2022.

SILVA, L. C. M.; LOPES, G. F.; BENINI, S. M. Considerações sobre o tratamento de água e esgoto na cidade contemporânea. **Revista Científica ANAP Brasil**, v.14, p.33-46, 2021.

SMIL, Vaclav. Crop Residues: agriculture's largest harvest. **Bioscience**, [S.L.], v. 49, n. 4, p. 299-308, abr. 1999. <http://dx.doi.org/10.2307/1313613>.

SMITH, W. F. Princípio de ciência e engenharia dos materiais. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998.

SZOZI, A.A.; VANOTTI, M.B.. Prospects for phosphorus recovery from poultry litter. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 100, n. 22, p. 5461-5465, nov. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.071>.

TARRAGÓ, Elena; RUSCALLEDA, Maël; COLPRIM, Jesús; BALAGUER, M Dolors; PUIG, Sebastià. Towards a methodology for recovering K-struvite from manure. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 93, n. 6, p. 1558-1562, 16 jan. 2018. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5518>.

TARRAGÓ, Elena. Assessment of struvite and K-struvite recovery from digested manure. Tese de Doutorado. Universitat de Girona: Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària. 141p. 2017.

TELSE, Vogel; MICHAEL, Nelles; BETTINA, Eichler-Löbermann. Phosphorus effects of recycled products from municipal wastewater on crops in a field experiment. **Plant, Soil And Environment**, [S.L.], v. 63, n. 10, p. 475-482, 2 nov. 2017. <http://dx.doi.org/10.17221/513/2017-pse>.

TROUFFLARD, Stephanie; MULLEN, William; LARSON, Tony R; A GRAHAM, Ian; CROZIER, Alan; AMTMANN, Anna; ARMENGAUD, Patrick. Potassium deficiency induces the biosynthesis of oxylipins and glucosinolates in *Arabidopsis thaliana*. **Bmc Plant Biology**, [S.L.], v. 10, n. 1, 11 ago. 2010. <http://dx.doi.org/10.1186/1471-2229-10-172>.

United States Geological Survey – USGS. Mineral Commodity Summaries: Phosphate Rock. USGS, Reston, VA, 2018.

UYSAL, Ayla; DEMIR, Sinan; SAYILGAN, Emine; ERASLAN, Figen; KUCUKYUMUK, Zeliha. Optimization of struvite fertilizer formation from baker's yeast wastewater: growth and nutrition of maize and tomato plants. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 21, n. 5, p. 3264-3274, 12 nov. 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-2285-6>.

VARMA, V. S.; PARAJULI, R.; SCOTT, E.; CANTER, T.; LIM, T. T.; POPP, J.; THOMA, G. Dairy and swine manure management – Challenges and perspectives for sustainable treatment technology. **Science of the Total Environment**, v.778, 146319, 2021.

VIEGAS, C.; NOBRE, C.; MOTA, A.; VILARINHO, C.; GOUVEIA, L.; GONÇALVES, M. A circular approach for landfill leachate treatment: Chemical precipitation with biomass ash followed by bioremediation through microalgae. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 105197, 2021.

WANG, Fang; FU, Rao; LV, Hang; ZHU, Guoliang; LU, Binwei; ZHOU, Zheng; WU, Xu; CHEN, Huanchun. Phosphate Recovery from Swine Wastewater by a Struvite Precipitation Electrolyzer. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 1-2, 20 jun. 2019. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-45085-3>.

WANG, Min; ZHENG, Qingsong; SHEN, Qirong; GUO, Shiwei. The Critical Role of Potassium in Plant Stress Response. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 14, n. 4, p. 7370-7390, 2 abr. 2013. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms14047370>.

WARMADEWANTHI; LIU, J. C.. Selective Precipitation of Phosphate from Semiconductor Wastewater. **Journal Of Environmental Engineering**, [S.L.], v. 135, n. 10, p. 1063-1070, out. 2009. [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000054](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000054).

WEI Lin, ZHANG, T.; HONG, T.; DONG, Y.; DONGDONG JI, LEI LUO, RUOLAN LI, ZIYUE LI, YIMING TANG. Revealing and quantifying the effect of cattite coprecipitation on the purity of K-struvite in aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 3, 2023, 109764, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109764>.

WILSENACH, J.A.; SCHUURBIERS, C.A.H.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. **Water Research**, [S.L.], v. 41, n. 2, p. 458-466, jan. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.014>.

WITHERS, Paul J. A.; ELSER, James J.; HILTON, Julian; OHTAKE, Hisao; SCHIPPER, Willem J.; VAN DIJK, Kimo C.. Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary p sustainability. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 17, n. 4, p. 2087-2099, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc02445a>.

WU, H.; FOSTER, X.; KAZEMIAN, H.; VANEECKHAUTE, C. N, P, K recovery from hydrolysed urine by Na-chabazite adsorption integrated with ammonia stripping and (K-)struvite precipitation. *Science of The Total Environment*, v.

857, Part 1, 023, 159277, ISSN 0048-9697,
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159277>.

XIE, D. et al. Agriculture, Ecosystems and Environment Spatiotemporal variations and developments of water footprints of pig feeding and pork production in China (2004 – 2013). *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 297, n. April, p. 106932, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106932>.

XU, Kangning; WANG, Chengwen; LIU, Haiyan; QIAN, Yi. Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate. **Chemosphere**, [S.L.], v. 84, n. 2, p. 207-212, jun. 2011.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.057>.

XU, Kangning; LI, Jiyun; ZHENG, Min; ZHANG, Chi; XIE, Tao; WANG, Chengwen. The precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate for P and K recovery from synthetic urine. **Water Research**, [S.L.], v. 80, p. 71-79, set. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.026>.

XU, Kangning; ZHANG, Chi; LI, Jiyun; CHENG, Xiang; WANG, Chengwen. Removal and recovery of N, P and K from urine via ammonia stripping and precipitations of struvite and struvite-K. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 75, n. 1, p. 155-164, 26 out. 2016.
<http://dx.doi.org/10.2166/wst.2016.494>.

YADAV, R. K.; GOYAL, B.; SHARMA, R. K.; DUBEY, S. K.; MINHAS, P. S. Post-irrigation impact of domestic sewage effluent on composition of soils, crops and ground water—A case study. **Environment International**, v.28, p.481-486, 2002.

YAN, H.; SHIH, K. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis. *Water research*, v.95, p.310-318, 2016.

YE, Yuanyao; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; LIU, Yiwen; CHANG, Soon Woong; NGUYEN, Dinh Duc; LIANG, Heng; WANG, Jie. A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management. **Bioresour Technol**, [S.L.], v. 268, p. 749-758, nov. 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.111>.

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**, [S.L.], v. 214, p. 114086, nov. 2022.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2022.114086>.

YILMAZ, Gulsum; LEMAIRE, Romain; KELLER, Jurg; YUAN, Zhiguo. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge. **Biotechnology And**

Bioengineering, [S.L.], v. 100, n. 3, p. 529-541, 15 jun. 2008.
<http://dx.doi.org/10.1002/bit.21774>.

YU, Rongtai; GENG, Jinju; REN, Hongqiang; WANG, Yanru; XU, Ke. Struvite pyrolysate recycling combined with dry pyrolysis for ammonium removal from wastewater. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 132, p. 154-159, mar. 2013.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.015>.

ZAHEDI, S.; GROS, M.; CASABELLA, O.; PETROVIC, M.; BALCAZAR, J. L.; PIJUAN, M. Occurrence of veterinary drugs and resistance genes during anaerobic digestion of poultry and cattle manures. **Science of The Total Environment**, v.822, 153477, 2022.

ZAMPORI L., S. E. , S. E. , C. J. ,CASTELLANI V. , S. S. Guide for interpreting life cycle assessment result. 2016.

ZHANG, L.; LIN, Y.; ZHU, Z.; LI, X.; WANG, S.; PENG, Y. Rapidly recovering and maintaining simultaneous partial nitrification, denitrification and anammox process through hydroxylamine addition to advance nitrogen removal from domestic sewage. **Bioresource Tecnology**, v.360, 127645, 2022.

ZHAO, Q.; LIU, Z.; LI, W.; QIU, W.; WANG, J. Phosphorus removal and recovery from human urine with MAP crystallization. **Enviroment Science**, v. 28, p. 2223–2229, 2007.