

A blue line drawing of the Palotina building at the Universidade Federal do Paraná. The building is a grand, classical structure with a prominent portico supported by tall columns. The pediment above the columns features the inscription 'UNIVERSIDADE DO PARANÁ'. The drawing is detailed, showing architectural elements like cornices, balustrades, and arched windows on the upper floors. The perspective is from a low angle, looking up at the building.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ÉVERTON ROCHA DA SILVA

EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE DA  
SUINOCULTURA

PALOTINA

2025

ÉVERTON ROCHA DA SILVA

EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE 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, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ailton Kunz

Coorientadora: Dr.<sup>a</sup> Fabiane Goldschmidt Antes

PALOTINA

2025

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

- S586 Silva, Éverton Rocha da  
Extração e recuperação de fósforo de efluente da suinocultura  
/ Éverton Rocha da Silva. – Palotina, PR, 2025.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná,  
Setor Palotina, PR, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Tecnologia Ambiental.  
Orientador: Prof. Dr. Ailton Kunz.  
Coorientadora: Dr.<sup>a</sup> Fabiane Goldschmidt Antes.
1. Digestato. 2. Economia Circular. 3. Recuperação  
de Nutriente. I. Kunz, Ailton. II. Antes, Fabiane Goldschmidt.  
III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.
- CDU 62

Bibliotecária: Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR PALOTINA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA AMBIENTAL - 40001016173P5

## 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 ÉVERTON ROCHA DA SILVA, Intitulada: **Extração e recuperação de fósforo de efluente da suinocultura**, sob orientação do Prof. Dr. AIRTON KUNZ, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor 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, 02 de Junho de 2025.

Assinatura Eletrônica

03/06/2025 12:02:16.0

AIRTON KUNZ

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

03/06/2025 15:09:36.0

LEDA MARIA SARAGIOTTO COLPINI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

04/06/2025 15:49:55.0

RÚBIA MORES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES)

Assinatura Eletrônica

05/06/2025 15:32:54.0

VALDERI LUIZ DRESSLER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica

03/06/2025 07:22:46.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

RUA PIONEIRO, 2153 - Palotina - Paraná - Brasil

CEP 85960-000 - Tel: (44) 3211-8500 - E-mail: [ppgeta@ufpr.br](mailto:ppgeta@ufpr.br)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 456939

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 456939

*Dedico este trabalho à minha mãe e à minha irmã e, que mesmo em  
outro plano me incentivaram e estiveram sempre  
comigo.*



## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer, antes de tudo, à minha família, que mesmo distante se fez presente em momentos difíceis que pareciam que eu jamais conseguiria. À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Ambiental, que aqui eu personifico na pessoa de professora Leda, obrigado por todo o apoio.

Ao meu orientador, Prof. Ailton Kunz, você me ensinou que não basta apenas a técnica, é necessário muito mais. Você é um dos seres humanos mais incríveis que eu tive a honra de conhecer, mesmo com nossos desentendimentos, nossos atritos, nunca faltou respeito e admiração. Profe, agradeço ao senhor pela paciência e pelos conselhos, você para sempre fará parte de minha história. Se pudesse voltar no tempo e escolher quem seria meu orientador do doutorado eu te escolheria novamente. Você me ajudou quando precisei sob diversos aspectos que só nós sabemos, você foi mais que um orientador, foi amigo, pai, confidente, tantas coisas que se fosse escrever aqui faltariam linhas.

Agradeço à Embrapa Suínos e Aves, aqui personificada na figura da Fabiane – antes: minha COORIENTADORA. E o que falar dela? Mãe, mulher, conselheira, acolhedora, brava, corajosa, modelo e exemplo de pessoa, De profissional, de cientista, de pesquisadora. Fabi, saiba que você é um dos seres humanos mais lindos e inteligentes que eu já tive o prazer de conhecer.

Agradeço à minha família que conheci depois de grande: Maura (mãe), Maria (irmã), Marília (vó), Mariana (tia), Ricardo (tio) e Malu e Mimi (priminhos), eu os amo tanto que escrevo isso embargado em meio as lágrimas por estar longe de vocês. Vocês são verdadeiramente FAMÍLIA!

Aos amigos do grupo de pesquisa, todos foram importantes, mas seria hipocrisia e falta de consideração não falar em especial da Jadiane Paola Cavaler (JADI) e do Victor Vaz (ZÉ). Como eu tenho sorte de ter vocês dois, não apenas como colegas, mas como amigos, se não fossem vocês eu talvez até estivesse aqui, mas teria sido tão mais pesada a trajetória. OBRIGADO!

Também aos demais amigos que fizeram a estadia em terras concordienses ser um pouco mais leve, e aqui personifico a família Subtil Helbing. Juliana, Ágape, Calebe e Ivacir, mas uma vez em lágrimas escrevendo este agradecimento ao me lembrar de vocês. E o que seria de mim sem vocês?

Muito obrigado a todos que fizeram parte de minha caminhada. Eu acho que é isso: MUITO OBRIGADO!

## RESUMO

A escassez global de fósforo (P), recurso não renovável essencial à agricultura, ameaça a segurança alimentar mundial. Estima-se que as reservas de rocha fosfática possam se esgotar nas próximas décadas, comprometendo a produção agrícola. Nesse cenário, a recuperação de fósforo torna-se uma estratégia sustentável. O Brasil, um dos maiores produtores de suínos, gera grande volume de efluentes ricos em P, geralmente aplicados diretamente no solo. No Sul do país, essa prática contínua tem levado à saturação do solo, aumentando riscos ambientais e diminuindo a eficiência agrônômica. Entre as formas de tratamento desses resíduos, destaca-se a digestão anaeróbia, que estabiliza a matéria orgânica e produz biogás. Seu subproduto, o digestato, contém fósforo em quantidades significativas, tornando-se promissor para a recuperação. Esta tese, composta por dois artigos, investiga estratégias de recuperação de fósforo a partir do digestato da suinocultura. No primeiro artigo, foi analisado o fracionamento do fósforo em diferentes pontos de uma estação de tratamento de efluentes suinícolas, buscando identificar a forma predominante do elemento e orientar estratégias de recuperação. As coletas foram feitas na Granja São Roque (Videira, SC) e analisadas na Embrapa Suínos e Aves (Concórdia, SC). O fósforo foi classificado como total ( $P_{tot}$ ), orgânico ( $P_{org}$ ) e inorgânico ( $P_{inorg}$ ), sendo este subdividido em ácido hidrolisável ( $P_{acid-hid}$ ) e reativo ( $P_{reat}$ ). Os pontos SP, DEC1\_Lodo e DEC2\_Lodo mostraram as maiores concentrações de  $P_{tot}$ , mas com alta predominância de  $P_{org}$  (92,8%, 72,7% e 21,8%, respectivamente). A saída do reator CSTR ( $CSTR_{said}$ ) apresentou o maior potencial de recuperação, com concentração de  $P_{inorg}$  de  $998 \text{ g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  – representando 82% do fósforo total do digestato. A predominância de  $P_{inorg}$  nesse ponto evidencia a capacidade da digestão anaeróbia de mineralizar nutrientes, facilitando sua recuperação. O fracionamento indicou a precipitação química como a estratégia mais eficaz para recuperar o fósforo dessa amostra, além de se mostrar útil para orientar a recuperação em diferentes tipos de resíduos. O segundo artigo propôs um processo de solubilização e recuperação de fósforo a partir do digestato. Após testes em batelada, desenvolveu-se um sistema contínuo automatizado. A fração sólida 1 (FS1) foi separada da líquida (FL1) no primeiro decantador, misturada com solução de ácido sulfúrico ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e encaminhada a um reator. Após decantação, obteve-se uma fase líquida (FL2) rica em P solubilizado e uma fase sólida residual (FS2). Da FL2, recuperou-se o fósforo por precipitação como fosfato de cálcio, atingindo taxa superior a 95%. Os resultados confirmam o potencial da combinação de acidificação controlada e precipitação química como estratégia viável para recuperar fósforo de resíduos suinícolas. Essa abordagem contribui para a sustentabilidade ambiental, transformando resíduos em insumos agrícolas valiosos e auxiliando na mitigação da escassez global de fósforo.

**Palavras-chave:** Recuperação de Nutriente; Fósforo de segunda geração; Economia Circular; Digestato.



## ABSTRACT

The global scarcity of phosphorus (P), a non-renewable resource essential to agriculture, poses a threat to global food security. It is estimated that phosphate rock reserves may be depleted in the coming decades, compromising agricultural production. In this scenario, phosphorus recovery emerges as a sustainable strategy. Brazil, one of the largest pork producers, generates a high volume of P-rich effluents, which are usually applied directly to the soil. In the southern region of the country, this continuous practice has led to soil saturation, increasing environmental risks and reducing agronomic efficiency. Among the treatment methods for these residues, anaerobic digestion stands out for stabilizing organic matter and producing biogas. Its by-product, the digestate, contains significant amounts of phosphorus, making it a promising source for recovery. This thesis, composed of two articles, investigates phosphorus recovery strategies from pig farming digestate. The first article analyzed phosphorus fractionation at different points in a swine wastewater treatment plant, aiming to identify the predominant form of the element and guide recovery strategies. Samples were collected at Granja São Roque (Videira, SC) and analyzed at Embrapa Swine and Poultry (Concórdia, SC). Phosphorus was classified as total ( $P_{\text{tot}}$ ), organic ( $P_{\text{org}}$ ), and inorganic ( $P_{\text{inorg}}$ ), the latter being subdivided into acid-hydrolyzable ( $P_{\text{acid-hid}}$ ) and reactive ( $P_{\text{reat}}$ ) forms. The sampling points SP, DEC1\_Lodo, and DEC2\_Lodo showed the highest concentrations of  $P_{\text{tot}}$ , but with a high predominance of  $P_{\text{org}}$  (92.8%, 72.7%, and 21.8%, respectively). The outlet of the CSTR reactor ( $\text{CSTR}_{\text{Said}}$ ) showed the highest recovery potential, with a  $P_{\text{inorg}}$  concentration of  $998 \text{ g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  – representing 82% of the total phosphorus in the digestate. The predominance of  $P_{\text{inorg}}$  at this point highlights the anaerobic digestion's ability to mineralize nutrients, facilitating their recovery. Fractionation indicated chemical precipitation as the most effective strategy for phosphorus recovery from this sample and proved useful in guiding recovery approaches for different types of residues. The second article proposed a phosphorus solubilization and recovery process from the digestate. After batch tests, an automated continuous system was developed. Solid fraction 1 (FS1) was separated from the liquid fraction (FL1) in the first decanter, mixed with a sulfuric acid solution ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), and transferred to a reactor. After decantation, a liquid phase (FL2) rich in solubilized phosphorus and a residual solid phase (FS2) were obtained. From FL2, phosphorus was recovered by precipitation as calcium phosphate, achieving a recovery rate above 95%. The results confirm the potential of combining controlled acidification and chemical precipitation as a viable strategy for phosphorus recovery from pig farming waste. This approach contributes to environmental sustainability by turning waste into valuable agricultural inputs and helping mitigate global phosphorus scarcity.

**Keywords:** Nutrient Recovery; Second Generation Phosphorus; Circular Economy; Digestate.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>16</b>
3.1	O FÓSFORO COMO NUTRIENTE FUNDAMENTAL À VIDA.....	16
3.2	RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS E O SEU POTENCIAL COMO FONTE DE FÓSFORO.....	17
3.3	ESTRATÉGIAS PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO .....	20
3.3.1	Tratamento térmico .....	21
3.3.2	Adsorção .....	22
3.3.3	Separação por membranas.....	23
3.3.4	Eletrocoagulação .....	23
3.3.5	Processos biológicos .....	24
3.3.6	Recuperação química de P.....	25
3.3.6.1	Precipitação de P via $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .....	27
3.3.6.2	Precipitação de P via estruvita .....	28
3.4	EFLUENTES COMO POTENCIAL FONTE DE RECUPERAÇÃO DE P .....	29
3.4.1	Produção suinícola .....	30
<b>4</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>33</b>

ARTIGO 1: FRACIONAMENTO COMO ESTRATÉGIA PARA ESCOLHA DOS  
PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO .....39

**1 INTRODUÇÃO.....41**

**2 MATERIAIS E MÉTODOS.....43**

2.1 LOCAL DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E ARMAZENAMENTO .....43

2.2 MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE P.....45

2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS.....46

2.3.1 Determinação das espécies de P .....46

2.3.2 Outras análises físico-químicas .....46

**3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....48**

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS NO SISTRATES®.....48

3.2 FRACIONAMENTO DE P .....50

3.3 CONTRIBUIÇÃO DO FRACIONAMENTO DE FÓSFORO PARA ESCOLHA  
DAS ESTRATÉGIAS DE RECUPERAÇÃO DE P.....54

**4 CONCLUSÃO.....59**

ARTIGO 2: DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS E  
DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO  
DE FÓSFORO DE EFLUENTE DA SUINOCULTURA.....64

**1 INTRODUÇÃO.....66**

**2 METODOLOGIA.....68**

2.1 AMOSTRAGEM, CARACTERIZAÇÃO E PRESERVAÇÃO DAS  
AMOSTRAS .....68

2.2 ENSAIOS DE SEDIMENTAÇÃO DE DIGESTATO E HIDRÓLISE DA  
FRAÇÃO SÓLIDA (FS) RESULTANTE.....69

2.3	CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO P DA FRAÇÃO SÓLIDA DO DIGESTATO .....	70
2.4	DESENHO DO PROCESSO PARA A EXTRAÇÃO DE P .....	70
2.5	RECUPERAÇÃO DE P .....	72
2.6	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	72
2.6.1	Determinação de $P-PO_4^3$ .....	72
2.7	ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	73
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>74</b>
3.1	DETERMINAÇÃO DO H DE TRABALHO E REQUISITO DE ÁCIDO .....	74
3.2	CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE P DURANTE O TRATAMENTO ÁCIDO DA FRAÇÃO SÓLIDA DO DIGESTATO .....	76
3.3	TRH DOS TANQUES DE DECANTAÇÃO DEC1 E DEC2.....	77
3.4	REATOR EM FLUXO SEMICONTÍNUO PARA SOLUBILIZAÇÃO DE P .....	78
3.5	RECUPERAÇÃO DE P .....	80
<b>4</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>88</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A distribuição das reservas de P encontram-se desigualmente distribuídas ao redor do globo. O Marrocos detém as maiores reservas de fosfato do mundo, estimadas em aproximadamente 50 bilhões de toneladas, o que representa cerca de 70% das reservas globais. Em termos de produção, a China lidera com 93 milhões de toneladas (40,8%) extraídas em 2022, seguida pelo Marrocos com 39 milhões de toneladas (17,1%) no mesmo ano. O Brasil possui reservas de 1,6 bilhão de toneladas e produziu 6,2 milhões de toneladas (2,7%) em 2022. Esses dados destacam a concentração das reservas de fosfato em poucos países e a liderança da China e do Marrocos na produção global. Nesse contexto, torna-se essencial buscar fontes alternativas de fósforo, adotar práticas agrícolas mais sustentáveis e investir em tecnologias de recuperação e reciclagem desse recurso.

Os setores agrícola e agroindustrial exercem uma função indispensável na produção de alimentos, abrangendo atividades como a pecuária, a produção de grãos e o processamento de produtos agroindustriais (Gholizade; Norouzi; Feizabadi, 2024). A previsão de que a população global ultrapasse 10 bilhões de habitantes até 2050 reforça a necessidade de expansão e aceleração desses setores no intuito de garantir a segurança alimentar (O'Sullivan, 2023). Entretanto, esse crescimento demanda o desenvolvimento de métodos de produção mais eficientes e sustentáveis com vistas a diminuição da geração de resíduos, menor demanda dos recursos hídricos e fertilizantes (Sala *et al.*, 2017; Unuofin; Okoh; Nwodo, 2019).

Dentre os fertilizantes, os de origem fosfatada merecem destaque devido à sua relevância para a produção agrícola e à sua disponibilidade limitada e finita (Kuokkanen *et al.*, 2017). O fósforo é um dos macronutrientes presente nos fertilizantes mais importante para o crescimento das plantas. O mercado de produção de fertilizantes usa 80% dos recursos naturais e não renováveis de fósforo na forma de rocha fosfática. Devido à sua utilização ineficiente, estima-se que a rocha fosfática, a principal fonte natural para a extração de fosfato, se esgote entre 50 e 200 anos em todo o mundo (Li *et al.*, 2016, 2020; Witek Krowiak *et al.*, 2022).

Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e

Alimentação (FAO, 2021), a produção mundial de fertilizantes minerais alcançou quase 319 milhões de toneladas em 2022, com um crescimento médio anual em torno de 2% desde 2016. Especificamente, a produção de fertilizantes à base de P apresentou uma taxa de crescimento de 2,2% ao ano no mesmo período (Yesigat *et al.*, 2022). Esse aumento ilustra a crescente pressão sobre os recursos naturais para atender à demanda global por alimentos.

No contexto brasileiro, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) disponibiliza estatísticas sobre a produção e importação de fertilizantes. De acordo com o MAPA, o Brasil é o quarto maior consumidor global de fertilizantes, responsável por cerca de 8% do consumo mundial. Em 2020, o país importou aproximadamente 32,8 milhões de toneladas de fertilizantes, representando um aumento de 11% em relação a 2019. No mesmo período, a produção nacional teve uma queda de 13,5%, passando de 7,4 milhões de toneladas para 6,4 milhões.

Além da escassez as empresas de extração de fósforo enfrentam uma série de desafios que envolvem tanto aspectos técnicos quanto ambientais e econômicos. Muitas jazidas disponíveis apresentam teores cada vez mais baixos, exigindo tecnologias de beneficiamento mais sofisticadas e custosas para garantir a viabilidade econômica da produção. Além disso, o processo de mineração e processamento de P gera grandes volumes de rejeitos e pode causar impactos ambientais significativos, como contaminação de corpos d'água e degradação do solo, o que exige rígidos controles e investimentos em gestão ambiental. A volatilidade do mercado internacional, a concentração das grandes reservas em poucos países e as pressões por práticas mais sustentáveis também aumentam a complexidade do setor, demandando inovação constante e estratégias de longo prazo para assegurar a continuidade da oferta desse recurso essencial (Ran *et al.*, 2023).

o que diz respeito às estratégias de recuperação de fósforo de resíduos, embora diversas tecnologias já tenham sido desenvolvidas (precipitação de estruvita, fosfato de cálcio, processos térmicos para formação de cinzas de lodos, lixiviação ácida, lixiviação alcalina, compostagem, digestão anaeróbia e tecnologias de membranas) a escolha da mais adequada para cada tipo de matriz exige uma compreensão da sua distribuição nessa matriz pelo seu fracionamento e das possíveis rotas de extração (Li *et al.*, 2016).



Diante do custo crescente e da dependência de recursos finitos, o desenvolvimento de tecnologias para a recuperação de P provenientes de resíduos agropecuários apresenta-se como uma alternativa promissora em função do seu uso na nutrição animal. A digestibilidade do P em suínos é influenciada pelos níveis de cálcio na dieta e pela fonte de P utilizada. Fontes minerais de P geralmente proporcionam melhores taxas de assimilação. Estudos indicam que a digestibilidade total do P em suínos varia de 71% para o fosfato dicálcico a 95% para o fosfato monocálcico (Witek Krowiak *et al.*, 2022).

Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo explorar estratégias para a recuperação sustentável de fósforo a partir de dejetos suínos, em consonância com os princípios da economia circular, visando contribuir com a sustentabilidade do setor agropecuário.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Propor a estratégia de fracionamento e recuperação de fósforo (P) de digestato oriundo da digestão anaeróbia de dejetos da suinocultura com vistas à obtenção de fósforo de segunda geração.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar o fracionamento de P para identificar a distribuição desse mineral no digestato de efluentes da suinocultura;
- Avaliar a acidificação como estratégia viável de extração de P que potencialize a sua recuperação;
- Estudar os parâmetros (TRH, pH, velocidade de agitação) de processo de interesse à implementação de um sistema de recuperação de P;
- Construir um protótipo em escala piloto para recuperação de P.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 O FÓSFORO COMO NUTRIENTE FUNDAMENTAL À VIDA

O P é um elemento essencial para o desenvolvimento da vida, ele desempenha um papel central na estrutura e no funcionamento de organismos vivos. É um dos principais componentes do DNA e do RNA, e também participa da formação de ATP (Cominelli *et al.*, 2018). Na produção agrícola é indispensável, pois atua no desenvolvimento das raízes, na formação de flores, frutos e sementes, além de influenciar diretamente no crescimento e na resistência a doenças (Devos *et al.*, 2023). Como nutriente limitado em muitos solos, a disponibilidade de fósforo é um fator crítico para a produtividade agrícola, o que torna sua gestão eficiente essencial para garantir a segurança alimentar global e a sustentabilidade dos sistemas de cultivo.

Embora o P seja indispensável para a produção agrícola e agropecuária, sua principal fonte ainda é de origem mineral. Atualmente, a extração de P a partir de rochas fosfáticas constitui a maior fonte de suprimento desse nutriente (Hollas *et al.*, 2022). Entretanto, as reservas de rochas fosfáticas estão se esgotando progressivamente, ao mesmo tempo que a demanda global por fertilizantes fosfatados continua a aumentar, ampliando o desafio de garantir sua disponibilidade sustentável no futuro (Jupp *et al.*, 2021; Devos *et al.*, 2023).

O aumento da demanda por P aliado à escassez das reservas de rochas fosfáticas impacta diretamente no custo final dos fertilizantes, uma vez que a agricultura consome cerca de 90% de todo o fósforo comercializado globalmente (Ran *et al.*, 2023). Apesar de sua importância crucial para o desenvolvimento agrícola, o uso excessivo de fósforo e seu descarte inadequado em ambientes aquáticos podem gerar sérios problemas ambientais, como a eutrofização, a mortandade de peixes e a redução do oxigênio dissolvido em corpos hídricos (Jupp *et al.*, 2021).

Com o esgotamento das jazidas de P se tornando uma realidade iminente, caso a extração continue no ritmo atual, e considerando os graves impactos ambientais associados à presença de fósforo em corpos hídricos, torna-se essencial desenvolver estratégias eficientes para o uso sustentável e a recuperação desse nutriente a partir de fontes alternativas (Withers *et al.*, 2018).

### 3.2 RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS E O SEU POTENCIAL COMO FONTE DE FÓSFORO

Os setores agropecuário e agroindustrial desempenham um papel essencial na produção de alimentos e fibras, englobando atividades como a produção animal, o cultivo agrícola e o beneficiamento das matérias-primas até os produtos industrializados (Gholizade; Norouzi; Feizabadi, 2024). No Brasil, o agronegócio destaca-se como um setor estratégico à economia nacional, representando 21,8% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional em 2024 (CNA, 2024).

O rápido avanço do agronegócio brasileiro é crucial para garantir a segurança alimentar, tanto para a população nacional quanto para a internacional. Em 2024 o setor alcançou um marco significativo, totalizando um PIB de 2,5 trilhões de reais (CNA, 2024). Contudo, a expansão das atividades agropecuárias e agroindustriais também acarreta um aumento expressivo na geração de resíduos provenientes dessas atividades (Unuofin; Okoh; Nwodo, 2019).

Dessa forma, o aproveitamento desses resíduos configura-se como uma estratégia sustentável para mitigar impactos ambientais, ao mesmo tempo que agrega valor a esses materiais (Zhang *et al.*, 2023). Além disso, os resíduos podem ser utilizados como matérias-primas no desenvolvimento de produtos de valor agregado, alinhados aos princípios da economia circular (Hollas *et al.*, 2022).

A valoração dos resíduos agropecuários e agroindustriais representa uma oportunidade de auferir valor, seja por meio do uso direto, como na produção de biofertilizantes, seja pela extração e recuperação de nutrientes (Gholizade; Norouzi; Feizabadi, 2024). Essa abordagem promove a sustentabilidade das cadeias produtivas e reduz a dependência de recursos naturais (Gholizade; Norouzi; Feizabadi, 2024).

Entre as formas de valoração, destaca-se a recuperação de nutrientes, que não apenas fomenta a economia circular, mas também minimiza os impactos negativos associados à disposição inadequada desses resíduos (Vaneeckhaute *et al.*, 2017; Hollas *et al.*, 2022).

Dada a crescente escassez de fósforo, torna-se fundamental explorar fontes alternativas para sua recuperação. Nesse contexto, os resíduos agrícolas e agropecuários apresentam-se como uma oportunidade promissora para a reutilização e recuperação de P. A Tabela 1 ilustra o potencial de recuperação de fósforo a partir de resíduos agropecuários, destacando sua relevância no enfrentamento desse desafio.

A quantidade de P em dejetos animais equivale a cerca de 40% da quantidade explorada a partir da mineração, isso representa cerca de 7 milhões de toneladas anualmente (Huang *et al.*, 2018). Logo, pensar em estratégias de recuperação de P oriundo de dejetos torna-se imprescindível para garantir a sustentabilidade das cadeias produtivas de alimento.

Tabela 1 – Concentrações de fósforo em resíduos pecuários

<b>Resíduos de Animais</b>	<b>Fósforo total (<math>P_{\text{tot}}</math>) (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referências</b>
<b>Estrume de cavalo</b>	1,5	(Hadin; Eriksson, 2016)
<b>Dejeto suíno fresco</b>	1,8	(Szögi <i>et al.</i> , 2015)
<b>Estrume de bovinos de corte</b>	1,7	(Lemming <i>et al.</i> , 2019)
<b>Excreta de frangos</b>	3,0	(Li <i>et al.</i> , 2020a)
<b>Estrume de bovinos leiteiros</b>	0,6	(Li <i>et al.</i> , 2020a)
<b>Dejeto bovino</b>	8,0	(Grigatti <i>et al.</i> , 2019)
<b>Digestato de dejetos suínos e culturas energéticas</b>	6,2	(Grigatti <i>et al.</i> , 2019)
<b>Dejetos suínos</b>	0,46	(Kunz; Miele; Steinmetz, 2009)

Fonte: o autor (2025)

O P presente nos dejetos ocorre em formas orgânicas e inorgânicas, e sua transformação está diretamente relacionada aos processos de tratamento aplicados a esses resíduos. Em sistemas aeróbios, os microrganismos assimilam o fósforo para a síntese celular, absorvendo fosfato e acumulando-o intracelularmente como polifosfato. Por outro lado, em tratamentos anaeróbios, o fósforo orgânico é liberado na forma de fosfato inorgânico durante a decomposição da matéria orgânica. A ausência de oxigênio favorece a atividade de microrganismos que degradam compostos orgânicos complexos, resultando na mineralização do fósforo.



### 3.3 ESTRATÉGIAS PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

A recuperação e a reciclagem de P proveniente de águas residuárias para uso como fertilizantes representam um desafio para economia circular. Diversos estudos investigam os processos que viabilizem a recuperação de P para aplicação na agricultura e agropecuária (Wang *et al.*, 2021; Huang *et al.*, 2018). Esses esforços são impulsionados por fatores como o descarte inadequado de águas residuárias, a dificuldade de acesso a fertilizantes e os elevados custos desses insumos.

As tecnologias de remoção e recuperação já são estudadas há décadas (Huang, 20018), mas o interesse por essas soluções aumentou significativamente nos últimos 20 anos (Shim *et al.*, 2021). Produtos obtidos por meio dessas tecnologias têm se mostrado alternativas eficazes e mais acessíveis aos fertilizantes sintéticos (Ryu; Lee, 2016).

Os benefícios ambientais associados à recuperação de nutrientes incluem a redução do acúmulo de fósforo no solo e em corpos hídricos, a diminuição do consumo de fertilizantes químicos e a redução de emissões de CO<sub>2</sub> na produção desses insumos (Shim *et al.*, 2021). No entanto, a viabilidade de uso de fertilizantes à base de fósforo recuperados está diretamente relacionada à composição química e à forma dos nutrientes recuperados (Abdi *et al.*, 2019).

Existem diversas tecnologias aplicadas à recuperação e à remoção de fósforo (P) de resíduos. Entre elas, destacam-se a precipitação química, o tratamento térmico, a adsorção, a separação por membranas (como a nanofiltração), a eletrofloculação, a eletrocoagulação e os processos biológicos, como a remoção biológica aprimorada de fósforo (RBAP). Essas tecnologias podem ser implementadas isoladamente ou em combinações que integram processos físicos, químicos e biológicos (Jafarinejad, 2021).

### 3.3.1 Tratamento térmico

O tratamento térmico é uma alternativa promissora para a recuperação de fósforo em resíduos agrícolas e agropecuários, bem como em lodos, efluentes e digestatos (Wang *et al.*, 2024). Esse tipo de tratamento inclui processos como combustão, incineração, pirólise, gaseificação e carbonização hidrotérmica. Além de permitir a recuperação de fósforo, os tratamentos térmicos promovem a redução de poluentes orgânicos e patógenos, viabilizam o aproveitamento energético e resultam em produtos com menor peso e volume, facilitando o armazenamento e o transporte (Meng *et al.*, 2020).

Ao final do processo térmico, o P permanece na fase mineral, sendo encontrado nas cinzas ou, em processos como a pirólise e a carbonização hidrotérmica, nos produtos conhecidos como biochar e hidrochar, respectivamente. As cinzas podem conter entre 20 e 25% de  $P_2O_5$ , enquanto o biocarvão ou hidrocarvão pode apresentar concentrações superiores a 70% de  $P_2O_5$ . O fósforo recuperado nas formas supramencionadas é altamente disponível como nutriente para plantas, sendo, portanto, uma fonte eficiente para uso como fertilizante (Adam *et al.*, 2009).

Luyckx, Correia e Caneghem (2021) investigaram o potencial de recuperação de P a partir de cinzas derivadas de esterco de aves, lodo de esgoto e farinha de carne e ossos, empregando o método de extração via úmida. Os resultados encontrados indicam que o ácido sulfúrico foi o agente extrator mais eficiente, alcançando uma taxa de recuperação de P superior a 98% para os três tipos de cinzas aplicadas, além de apresentar os menores custos em comparação com os demais ácidos inorgânicos. Além disso, os autores identificaram o ácido oxálico como uma alternativa mais sustentável para a recuperação de P em cinzas de lodo de esgoto, com uma eficiência de extração superior a 90%.

Embora os processos térmicos, como combustão, pirólise e carbonização hidrotérmica, sejam amplamente reconhecidos por sua eficiência na recuperação de fósforo, devido ao elevado gasto energético, à necessidade de

sistemas de controle de poluição, à complexidade tecnológica, à infraestrutura e às limitações ambientais e sociais, sua aplicação em larga escala enfrenta desafios significativos que comprometem sua viabilidade econômica, ambiental e tecnológica.

### 3.3.2 Adsorção

A adsorção é uma das estratégias mais estudadas e aplicadas para a recuperação de fósforo devido a sua eficiência e flexibilidade em diferentes contextos (Juntarasakul *et al.*, 2020). Esse processo baseia-se na interação entre íons fosfato presentes em soluções e os sítios ativos de materiais adsorventes, que podem incluir minerais naturais, subprodutos industriais ou materiais sintetizados, como biochar e polímeros orgânicos (Juntarasakul *et al.*, 2020). A eficiência do processo depende de fatores como área superficial, disponibilidade de sítios adsorptivos, tempo de contato e temperatura (Li *et al.*, 2021).

Apesar de suas vantagens, a adsorção apresenta limitações relacionadas à seleção do material adsorvente. A escolha inadequada pode comprometer a eficiência do processo e aumentar os custos, especialmente quando materiais de alta seletividade, como silicatos contendo íons  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , são utilizados (Dong; Wei; Tarpeh, 2020). Além disso, a dessorção do fósforo para posterior utilização como fertilizante pode exigir etapas adicionais que aumentam a complexidade do sistema (Li *et al.*, 2021). Mesmo com esses desafios, a adsorção permanece uma alternativa promissora para a recuperação de fósforo, especialmente em aplicações de pequena escala ou em regiões com recursos tecnológicos limitados.

### 3.3.3 Separação por membranas

As tecnologias de membranas, como a nanofiltração (NF) e a osmose reversa, têm sido amplamente empregadas na recuperação de fósforo devido à sua alta eficiência na separação de compostos de baixo peso molecular (Couto *et al.*, 2013). No caso da nanofiltração, membranas com poros de pequeno diâmetro ( $< 2$  nm) permitem a passagem seletiva de fosfatos, enquanto bloqueiam outros compostos, garantindo alta pureza no fósforo recuperado (Couto *et al.*, 2013). Essa tecnologia é particularmente vantajosa pela seletividade iônica e pelo potencial de operação em sistemas contínuos, o que a torna ideal para aplicações industriais de maior escala (Mahmood Aljamali; Obaid Alfatlawi, 2021).

No entanto, o alto custo de implementação e operação dessas tecnologias, aliado à necessidade de sistemas avançados de manutenção, limita sua viabilidade em cenários economicamente desafiadores. A incrustação (no inglês *fouling*), causada por deposição de partículas ou precipitação de sais nas membranas, é um dos principais fatores que elevam os custos operacionais, exigindo processos regulares de limpeza e regeneração (Mahmood Aljamali; Obaid Alfatlawi, 2021). Apesar desses desafios, as tecnologias de membranas continuam sendo uma opção promissora, especialmente em situações em que a recuperação de fósforo de alta qualidade é uma prioridade e os recursos para investimento são mais amplos.

### 3.3.4 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é uma tecnologia eletroquímica amplamente utilizada para o tratamento de águas residuais e a recuperação de fósforo, destacando-se por sua simplicidade operacional, alta eficiência, seletividade, segurança, flexibilidade e baixa produção de lodo (Hakizimana *et al.*, 2016). Além disso, reduz a necessidade de adição de produtos químicos e possui um tempo operacional relativamente curto (Hakizimana *et al.*, 2016). O processo utiliza correntes elétricas para induzir a precipitação de fosfatos na forma de compostos

como fosfato de cálcio amorfo, hidroxiapatita ou estruvita, sendo uma abordagem sustentável e eficaz para a recuperação de nutrientes em diferentes tipos de efluentes, como águas residuais de aves, águas oleosas e efluentes industriais (Hakizimana *et al.*, 2016).

Apesar de suas vantagens, a eletrocoagulação apresenta desafios que limitam sua aplicação em larga escala. O processo exige manutenção frequente dos eletrodos, que podem sofrer corrosão e passivação, reduzindo a eficiência ao longo do tempo (Chakchouk *et al.*, 2017). Além disso, o consumo energético pode ser significativo, especialmente em operações contínuas ou de grande porte. A formação de subprodutos, como lodos metálicos, pode demandar etapas adicionais de manejo, aumentando os custos operacionais (Zhang; Lin; Hu, 2018). A escolha inadequada de materiais para os eletrodos, como ferro e alumínio, pode influenciar negativamente o desempenho, e a necessidade de monitoramento constante do sistema adiciona complexidade operacional. Assim, embora promissora, a eletrocoagulação requer otimizações para superar suas limitações e ampliar sua viabilidade prática e econômica.

### 3.3.5 Processos biológicos

Os processos biológicos têm ganhado destaque como alternativas sustentáveis para a recuperação de fósforo em diferentes tipos de resíduos e efluentes. Entre as principais técnicas estão a compostagem, o uso de microalgas e a remoção biológica aprimorada de fósforo (RBAP).

A compostagem é um processo aeróbio realizado por microrganismos que convertem resíduos orgânicos em um composto rico em nutrientes e matéria orgânica humificada, ideal para uso como fertilizante agrícola. Esse processo reduz o volume, a umidade e os odores dos resíduos, além de produzir um material sólido sanitizado, facilitando o transporte e a aplicação agrícola (Chen *et al.*, 2020; Qin *et al.*, 2021).

O uso de microalgas no tratamento de efluentes permite uma remoção eficiente de nutrientes, como fósforo e nitrogênio, atingindo taxas superiores a 82% de remoção de fósforo em algumas espécies, tornando-se uma alternativa promissora para a recuperação de nutrientes (Fateme *et al.*, 2021). No entanto, os custos elevados associados aos equipamentos para separação das microalgas comprometem a viabilidade econômica (Zhang *et al.*, 2010).

A RBAP, por sua vez, utiliza organismos acumuladores de fosfato (OAFs) que bioacumulam fósforo intracelularmente na forma de polifosfato (Mohamed *et al.*, 2021). Esse processo ocorre em etapas anaeróbias e aeróbias nas estações de tratamento de efluentes, permitindo a remoção simultânea de fósforo e nitrogênio sem a necessidade de produtos químicos (Izadi; Izadi; Eldyasti, 2021; Mohamed *et al.*, 2021). Apesar de suas vantagens, as tecnologias biológicas enfrentam desafios que limitam sua aplicação em larga escala. O alto consumo energético relacionado aos requisitos de oxigênio no estágio aeróbio representa uma desvantagem significativa, impactando negativamente os custos operacionais e a implementação dessa tecnologia (Mohamed *et al.*, 2021).

### 3.3.6 Recuperação química de P

A recuperação de P de efluentes por meio da precipitação química é uma estratégia promissora para promover a sustentabilidade ambiental e atender à crescente demanda por fertilizantes agrícolas. A precipitação ocorre a partir da reação entre o fósforo solúvel, na forma de ortofosfatos ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ), e contraíons como magnésio ou cálcio, formando compostos insolúveis que podem ser facilmente separados do meio líquido (Bhuiyan; Mavinic; Beckie, 2007). Esse processo é altamente influenciado pelo pH, a concentração de íons disponíveis e a presença de interferentes na matriz do efluente, sendo, portanto, essencial entender os parâmetros que controlam a eficiência da precipitação e a qualidade do material recuperado (Viancelli *et al.*, 2015).

No que diz respeito à recuperação de fósforo, sob o ponto de vista químico, pode se dar de várias formas de acordo com a composição e



disponibilidade de íons no meio, como, por exemplo, a estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e seu análogo, K-estruvita ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), devido ao fato de recuperar além do fósforo também o nitrogênio (Shim *et al.*, 2021). Os efluentes agropecuários, por conterem íons como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , são interessantes para a precipitação de compostos de fosfato de magnésio, incluindo a bobierita ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), newberita ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e brushita ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), dependendo das condições do processo e da composição dos efluentes (Wei *et al.*, 2023).

A presença de ânions orgânicos, como citrato, malato e oxalato, pode influenciar positivamente a recuperação de fósforo. Esses compostos podem atuar como agentes de complexação, auxiliando na solubilização inicial de compostos fosfatados e, posteriormente, na formação de precipitados ao liberarem íons como  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  no meio (Song *et al.*, 2014). Estudos recentes demonstram que o uso de ácidos orgânicos ou minerais, como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $(\text{CO}_2\text{H})_2$ , favorece a extração de fósforo de matrizes complexas, aumentando a eficiência de recuperação em processos posteriores (Chen *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023; Luyckx; Correia; Caneghem, 2021). Esses avanços indicam a importância de compreender as interações químicas no meio reacional para otimizar os processos de recuperação.

A aplicação prática da precipitação química em sistemas de tratamento de efluentes requer a consideração de variáveis operacionais como temperatura, nível de supersaturação e proporções molares dos reagentes (Chen *et al.*, 2023). Além disso, a matriz do efluente desempenha papel crucial, uma vez que compostos interferentes podem competir pelos reagentes ou afetar o equilíbrio químico (Liu *et al.*, 2023). O tratamento de efluentes animais, por exemplo, tem se mostrado particularmente favorável para a precipitação de fósforo devido à alta concentração de cálcio, amônia e fósforo nesses sistemas, proporcionando condições ideais para a formação de precipitados de alta pureza (Hollas *et al.*, 2022).

A precipitação química não apenas promove a recuperação de fósforo como um recurso valioso, mas também contribui para a mitigação de impactos

ambientais associados à eutrofização de corpos hídricos (Bhuiyan *et al.*, 2007). O material recuperado, geralmente na forma sólida, facilita o transporte e o uso agrícola, fechando o ciclo do fósforo de maneira sustentável (Viancelli *et al.*, 2015). No entanto, avanços contínuos são necessários para superar desafios relacionados à eficiência do processo em diferentes matrizes e à viabilidade econômica em larga escala. Estudos futuros devem focar na integração de tecnologias de precipitação com outras etapas de tratamento e na análise detalhada dos produtos formados para maximizar os benefícios ambientais e econômicos dessa abordagem.

### 3.3.6.1 Precipitação de P via $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Um dos contraíons amplamente utilizados para a recuperação de P é o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), que pode ser obtido pela adição de cal hidratada ao sistema reacional (Viancelli *et al.*, 2015). A precipitação de fósforo utilizando cal hidratada resulta na formação de diversos fosfatos de cálcio amorfos, cuja solubilidade é determinada pelos respectivos produtos de solubilidade (pKs). A Tabela 2 apresenta os fosfatos de cálcio juntamente aos seus pKs.

Tabela 2 – Espécies de fósforo formadas pela precipitação com hidróxido de cálcio

<b>Espécie formada</b>	<b>Nome</b>	<b>pKs</b>
$\text{Ca}_3\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Trifosfato de cálcio Trihidratado	47,95
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{OH})$	Hidroxiapatita	44,33
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Fosfato de cálcio	28,92
$\text{CaHPO}_4$	Hidrogenofosfato de cálcio	19,27
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenofosfato de Cálcio Dihidratado	18,99

Fonte: o autor (2025)

A rota para remoção e recuperação de P a serem adotadas depende das interações entre as formas químicas do fósforo, da matriz em que ele se encontra e da solubilidade do produto formado (Hollas *et al.*, 2022).

### 3.3.6.2 Precipitação de P via estruvita

A recuperação química do fósforo pode ser realizada por meio da precipitação de estruvita ( $MgNH_4 \cdot PO_4 \cdot 6H_2O$ ), também conhecida como fosfato de amônio e magnésio (FAM). Trata-se de um cristal branco com estrutura ortorrômbica e baixa solubilidade em água (0,018 g/100 mL a 25 °C), composto por magnésio, amônio e fosfato em proporções equimolares (Liu *et al.*, 2021). Esse material apresenta elevado valor agregado, especialmente devido à sua aplicação potencial na indústria de fertilizantes, sendo uma estratégia viável para a recuperação simultânea de fósforo e amônia (Sathiasivan *et al.*, 2022).

O processo de precipitação da estruvita é influenciado por fatores como pH, supersaturação, temperatura, presença de núcleos de cristalização (sementes), disponibilidade de reagentes químicos e interferentes no meio reacional (Song *et al.*, 2014). A reação que descreve a formação da estruvita pode ser expressa pela Equação 1 (Sathiasivan; Ramaswamy; Rajesh, 2022). Durante a precipitação, os íons constituintes da estruvita se organizam em um padrão cristalino ordenado, caracterizando um processo físico-químico que ocorre em duas etapas principais: nucleação e crescimento dos cristais (Daneshgar *et al.*, 2019).



A nucleação inicia-se em condições de supersaturação, quando os íons componentes do cristal combinam-se para formar pequenos aglomerados denominados núcleos ou embriões (Li *et al.*, 2022). O crescimento dos cristais ocorre à medida que os íons disponíveis no meio reacional migram para a superfície dos núcleos, aderindo-se a eles e expandindo a estrutura cristalina (Sathiasivan; Ramaswamy; Rajesh, 2022). O processo é finalizado quando as

condições de supersaturação deixam de existir, cessando a formação de novos cristais e o crescimento dos já formados (Sathiasivan; Ramaswamy; Rajesh, 2022).

### 3.4 EFLUENTES COMO POTENCIAL FONTE DE RECUPERAÇÃO DE P

A produção de proteína animal tem se expandido globalmente, impulsionada pelo aumento populacional e pelo crescimento da demanda em regiões em desenvolvimento (Zahedi *et al.*, 2022). De acordo com estimativas da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), o consumo de proteínas de origem animal deve apresentar um crescimento significativo até 2050. Nesse contexto, o Brasil destaca-se como um dos principais produtores e exportadores de proteína animal no cenário mundial (IBGE 2024). O país reúne condições climáticas favoráveis, extensas áreas de pastagens e tecnologias avançadas no setor agropecuário. Segundo a FAO em 2023, a produção brasileira de proteína animal, considerando aves, suínos e bovinos, alcançou 30,8 milhões de toneladas.

Uma alternativa para evitar a contaminação dos corpos hídricos é a aplicação direta de dejetos suínos no solo, mas pode levar a problemas como a contaminação de águas subterrâneas e a acumulação excessiva de nutrientes, em especial o fósforo no solo (Shim *et al.*, 2021). Quando a quantidade de fósforo no solo excede a capacidade do solo em retê-lo ele pode ser lixiviado e atingir o lençol freático e pode causar eutrofização de corpos d'água, resultando em perda de biodiversidade aquática e degradação da qualidade da água (Romero *et al.*, 2020). O manejo adequado dos dejetos é essencial para mitigar esses riscos.

Uma das tecnologias que vêm sendo aplicadas no tratamento dos dejetos suínos é a digestão anaeróbia. Ela tem se consolidado como uma solução eficaz para o tratamento de dejetos suínos, transformando resíduos em biogás e biofertilizantes (digestato) (Niedzialkoski *et al.*, 2021). Essa tecnologia tem crescido globalmente e no Brasil, impulsionada pela busca por sustentabilidade e pela geração de energia renovável (Ferreira *et al.*, 2018).

Entre suas vantagens estão a redução de emissões de gases de efeito estufa, o controle de odores e a possibilidade de reaproveitamento dos nutrientes presentes nos dejetos (Ferreira *et al.*, 2018). No entanto em áreas onde há produção intensiva de suínos e não existe área agricultável o digestão pode configurar-se um problema, pois a DA não reduz nutrientes (Cândido *et al.*, 2022). Logo, o digestato, assim como os dejetos, caso não receba uma destinação apropriada, pode propiciar a contaminação da água e do solo.

O excesso de nutrientes no digestato pode causar sérios impactos ambientais, especialmente no caso do fósforo (Trota *et al.*, 2023). Embora o fósforo seja fundamental para o desenvolvimento de plantas e animais, o excesso de fósforo no solo pode levar à sua lixiviação ou ao escoamento para corpos d'água. Isso contribui para a eutrofização, caracterizada pela proliferação de algas e consequente redução de oxigênio, afetando a vida aquática (Hooda *et al.*, 2024). Além disso, a acumulação de fósforo em solos pode tornar áreas agrícolas improdutivas a longo prazo, pois níveis desequilibrados de nutrientes dificultam o desenvolvimento adequado das plantas (Madjar; Scaeteanu; Sandu, 2024). Portanto, o manejo adequado do digestato é essencial para evitar a sobrecarga de fósforo nos ecossistemas.

#### 3.4.1 Produção Suinícola

O crescimento da demanda por proteína animal, impulsionado pelo aumento populacional e pela intensificação dos hábitos de consumo, tem levado à expansão da suinocultura em escala global. Contudo, essa intensificação da produção de suínos apresenta desafios significativos relacionados ao manejo ambiental, especialmente no que tange à disposição inadequada das águas residuárias provenientes do processo produtivo. Essas águas, ricas em nutrientes como nitrogênio e fósforo, além de matéria orgânica, podem causar sérios impactos ambientais. Assim, a gestão sustentável desses resíduos torna-se essencial para mitigar os impactos ambientais e promover práticas que conciliem a produção de proteína animal com a conservação ambiental.

Em constante expansão no Brasil, a suinocultura apresentou resultados significativos em 2023, conforme o relatório anual da Associação Brasileira de Proteína Animal. Nesse período, o país produziu mais de 5 milhões de toneladas de carne suína, das quais 24,2% foram destinadas à exportação (Cias, 2024). No mercado interno, a região Sul destacou-se como principal polo produtivo, sendo responsável por 69% da produção nacional e por 92,34% do volume total exportado. Os principais destinos das exportações foram a China, com mais de 500 mil toneladas, seguida de Hong Kong com quase 160 mil toneladas e Chile com pouco mais de 61 mil toneladas (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).

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). Dessa 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, tanques 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.

Além do potencial poluidor do setor suinícola a produção demanda uma alta necessidade de uso de água, desde o cultivo de grãos para alimentação animal até o consumo direto nos processos produtivos (Bortoli *et al.*, 2022). Em regiões onde há escassez hídrica, como algumas áreas do Brasil, esse consumo pode gerar conflitos pelo uso da água e pressões sobre os recursos hídricos locais. A sustentabilidade do setor requer a adoção de práticas que reduzam o desperdício e aumentem a eficiência no uso da água e a preservação dos recursos hídricos no que diz respeito a lançamento de efluente do setor (Bortoli *et al.*, 2022).

Faz-se necessária, dessa forma, a implantação de melhores sistemas de manejo dos resíduos dos sistemas de confinamento, visando ao tratamento dos efluentes da suinocultura (Cândido *et al.*, 2022).

#### 4 REFERÊNCIAS

ABDI, D. *et al.* A<sup>31</sup> P-NMR spectroscopic study of phosphorus forms in two phosphorus-fertilized grassland soils in eastern Canada. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 99, n. 2, p. 161-172, 1 jun. 2019.

ADAM, C. *et al.* Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. **Waste Management**, v. 29, n. 3, p. 1122-1128, mar. 2009.

ANTONINI, S. *et al.* Solar thermal evaporation of human urine for nitrogen and phosphorus recovery in Vietnam. **Science of The Total Environment**, v. 414, p. 592-599, jan. 2012.

BORTOLI, M. *et al.* 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, p. 131127, abr. 2022.

BROWNLIE, W. J. *et al.* National phosphorus planning for food and environmental security. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 90, p. 103226, dez. 2024.

CÂNDIDO, D. *et al.* Integration of swine manure anaerobic digestion and digestate nutrients removal/recovery under a circular economy concept. **Journal of Environmental Management**, v. 301, p. 113825, jan. 2022.

CHEN, Z. *et al.* Effects of adding paper-making sludge on yield and properties of extracted products from sewage sludge and enrichment of apatite inorganic phosphorus. **Fuel**, v. 347, p. 128473, set. 2023.

CHOWDHURY, R. B. *et al.* Key sustainability challenges for the global phosphorus resource, their implications for global food security, and options for mitigation. **Journal** tes as alternative sources of phosphorus for plant nutrition in a calcareous soil. **Waste Management**, v. 93, p. 34-46, jun. 2019.

GUADIE, A. *et al.* Rift Valley Lake as a potential magnesium source to recover phosphorus from urine. **Environmental Research**, v. 184, p. 109363, maio 2020.

HOLLAS, C. E. *et al.* The potential of animal manure management pathways toward a circular economy: a bibliometric analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 49, p. 73599-73621, 7 out. 2022.

HOODA, V. *et al.* From nutrient to nuisance: the impact of phosphorus on aquatic ecosystem health. **Futuristic Trends in Chemical Material Sciences & Nano Technology Volume 3 Book 24**. [S.I.]: Iterative International Publishers,



Selfypage Developers, 2024. p. 177-211.

HUANG, R. *et al.* Transformations of Phosphorus Speciation during (Hydro)thermal Treatments of Animal Manures. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 5, p. 3016-3026, 6 mar. 2018.

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: 22 dez. 2024.

JAFARINEJAD, S. Forward osmosis membrane technology for nutrient removal/recovery from wastewater: Recent advances, proposed designs, and future directions. **Chemosphere**, v. 263, p. 128116, jan. 2021.

JUNTARASAKUL, O. *et al.* Chemical state of Fe<sup>3+</sup> in a Fe<sup>3+</sup>-type cation exchange resin for the removal and recovery of phosphate ions and the adsorption mechanism of phosphate ion to the resin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 605, p. 125314, nov. 2020.

JUPP, A. R. *et al.* Phosphorus recovery and recycling – closing the loop. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 1, p. 87-101, 2021.

KUOKKANEN, A. *et al.* The need for policy to address the food system lock-in: A case study of the Finnish context. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 933-944, jan. 2017.

LI, B. *et al.* Prediction of Future Phosphate Rock: A Demand Based Model. **Journal of Environmental Informatics**, 2016a.

LI, B. *et al.* Prediction of Future Phosphate Rock: A Demand Based Model. **Journal of Environmental Informatics**, v. 31, n. 1, p. 41-53, 2016b.

LI, B. *et al.* Assessing the sustainability of phosphorus use in China: Flow patterns from 1980 to 2015. **Science of The Total Environment**, v. 704, p. 135305, fev. 2020.

LI, T. *et al.* Fabrication of a Lignin-Based Magnetic Nanocomposite Adsorbent to Recover Phosphorus in Water for Agricultural Reuse. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 31, p. 10468-10478, 9 ago. 2021.

LIPPS, Willian C. *et al.* (ed.). **Standard Methods**: for the examination of water and wastewater. 24. ed. [S.l.]: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Association, 2022.

LIU, H. *et al.* Phosphorus recovery from municipal sludge-derived hydrochar: Insights into leaching mechanisms and hydroxyapatite synthesis. **Water Research**, v. 241, p. 120138, ago. 2023.

LUYCKX, L.; SOUSA CORREIA, D. S.; VAN CANEGHEM, J. Linking Phosphorus Extraction from Different Types of Biomass Incineration Ash to Ash Mineralogy, Ash Composition and Chemical Characteristics of Various Types of Extraction Liquids. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 9, p. 5235-5248, 18 set. 2021.

MADJAR, R. M.; VASILE SCĂEȚEANU, G.; SANDU, M. A. Nutrient Water Pollution from Unsustainable Patterns of Agricultural Systems, Effects and Measures of Integrated Farming. **Water**, v. 16, n. 21, p. 3146, 3 nov. 2024.

MAPA, **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, Brasil. Disponível em: [https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae\\_publicacao\\_fertilizantes\\_v10.pdf](https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae_publicacao_fertilizantes_v10.pdf). Acesso em 23 jan. 2024.

MENG, X. *et al.* A review of phosphorus recovery from different thermal treatment products of sewage sludge. **Waste Disposal & Sustainable Energy**, v. 1, n. 2, p. 99-115, 2 ago. 2019.

MOHSENPOUR, S. F. *et al.* Integrating micro-algae into wastewater treatment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 752, p. 142168, jan. 2021.

NIEDZIALKOSKI, R. K. *et al.* Combination of biological processes for agro-industrial poultry waste management: Effects on vermicomposting and anaerobic digestion. **Journal of Environmental Management**, v. 297, p. 113127, nov. 2021.

O'SULLIVAN, J. N. Demographic Delusions: World Population Growth Is Exceeding Most Projections and Jeopardising Scenarios for Sustainable Futures. **World**, v. 4, n. 3, p. 545-568, 2023.

RAN, X. *et al.* Comparison of phosphorus species in livestock manure and digestate by different detection techniques. **Science of The Total Environment**, v. 874, p. 162547, maio 2023.

ROMERO, R. M. *et al.* Improved methane production from anaerobic digestion of

liquid and raw fractions of swine manure effluent using activated carbon. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101576, dez. 2020.

RYU, H.-D.; LEE, S.-I. Struvite recovery from swine wastewater and its assessment as a fertilizer. **Environmental Engineering Research**, v. 21, n. 1, p. 29-35, 31 mar. 2016.

SALA, S. *et al.* In quest of reducing the environmental impacts of food production and consumption. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 387-398, 2017.

SALIU, T. D.; OLADOJA, N. A. Nutrient recovery from wastewater and reuse in agriculture: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 3, p. 2299-2316, 13 jun. 2021.

SATHIASIVAN, K. *et al.* Investigation of hydrodynamics of inverse fluidized bed reactor (IFBR) for struvite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) recovery from urban wastewater. **Chemical Papers**, v. 76, n. 1, p. 361-372, 15 jan. 2022.

SHIM, S. *et al.* Nutrient recovery from swine wastewater at full-scale: An integrated technical, economic and environmental feasibility assessment. **Chemosphere**, v. 277, p. 130309, ago. 2021.

TROTTA, S. *et al.* Nitrogen and phosphorus recovery from cow digestate by struvite precipitation: Process optimization to maximize phosphorus recovery. **Results in Engineering**, v. 20, p. 101478, dez. 2023.

UNUOFIN, J. O.; OKOH, A. I.; NWODO, U. U. Maize stover as a feedstock for enhanced laccase production by two gammaproteobacteria: A solution to agroindustrial waste stockpiling. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 611-623, mar. 2019.

VANEECKHAUTE, C. *et al.* Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 1, p. 21-40, 4 jan. 2017.

VIANCELLI, A. *et al.* Pathogen Inactivation and the Chemical Removal of Phosphorus from Swine Wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 263, 16 ago. 2015.

WANG, R. *et al.* The impact of the varying nutrient concentrations on the enhanced biological phosphorus removal performance and functional

phosphorus-accumulating and denitrifying genes in an anaerobic–aerobic–anoxic sequencing batch reactor. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101256, fev. 2021.

WEI, L. *et al.* 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, p. 109764, jun. 2023.

WITEK-KROWIAK, A. *et al.* Phosphorus recovery from wastewater and bio-based waste: an overview. **Bioengineered**, v. 13, n. 5, p. 13474-13506, 2 maio 2022.

WITHERS, P. J. A. *et al.* Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 2537, 7 fev. 2018.

XU, S. *et al.* Phosphorus transformation behavior and phosphorus cycling genes expression in food waste composting with hydroxyapatite enhanced by phosphate-solubilizing bacteria. **Bioresource Technology**, v. 376, p. 128882, maio 2023.

YESIGAT, A. *et al.* Phosphorus recovery as K-struvite from a waste stream: A review of influencing factors, advantages, disadvantages and challenges. **Environmental Research**, v. 214, p. 114086, nov. 2022.

ZHANG, X. *et al.* Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5297-5304, jul. 2010.

ZHANG, X. *et al.* Comparative study on properties of polypropylene-based composites reinforced with tobacco stalk fibers (unmodified / modified) from different parts of tobacco stalk. **Industrial Crops and Products**, v. 201, p. 116890, out. 2023.

## ARTIGO 1: FRACIONAMENTO COMO ESTRATÉGIA PARA ESCOLHA DOS PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

### RESUMO

O fósforo (P) é um nutriente essencial para o desenvolvimento agrícola, desempenhando um papel crucial no crescimento das plantas e na produtividade das culturas. No entanto, a escassez desse recurso tem se tornado uma preocupação crescente, exigindo estratégias eficazes para sua recuperação e reutilização do recurso. Torna-se fundamental compreender como o P se apresenta nos resíduos para avaliar qual estratégia de recuperação é a mais adequada para cada realidade e isso ainda é um desafio. Por esse motivo este trabalho estudou o fracionamento de P em diversos pontos amostrais de uma estação de tratamento do efluente suinícola. As amostras foram coletadas em frascos de 1L em uma unidade produtora de leitões na cidade de Videira (SC), levadas à Embrapa Suínos e Aves (Concórdia, SC) e acondicionadas sob refrigeração (4 °C) até serem analisadas. O P foi classificado como: fósforo total ( $P_{tot}$ ), orgânico ( $P_{org}$ ) e inorgânico ( $P_{inorg}$ ), sendo a fração inorgânica subdividida em ácido hidrolisável ( $P_{acid-hid}$ ) e reativo ( $P_{reat}$ ). Os pontos amostrais – sólidos da Peneira (SP), lodo do Decantador 1 (DEC1\_Lodo) e lodo do Decantador 2 (DEC2\_Lodo) – apresentaram as maiores concentrações de  $P_{tot}$  ( $3041 \pm 327$ ,  $490 \pm 153$  e  $935 \pm 135$  respectivamente), indicando  $92,8 \pm 0,03\%$ ,  $72,7 \pm 0,9\%$  e  $21,8 \pm 0,7\%$  na forma de  $P_{org}$ , respectivamente. A amostra saída do reator CSTR ( $CSTR_{said}$ ) apresentou o maior potencial de recuperação de  $P_{inorg}$  ( $998 \text{ g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ), que representa pouco mais de 82% de todo o P contido na amostra. O fato de a amostra  $CSTR_{said}$  apresentar o maior percentual de  $P_{inorg}$  pode ser explicado pela capacidade de a Digestão Anaeróbia (DA) mineralizar os nutrientes, o que potencializa a recuperação de fósforo aumentando o seu interesse à recuperação de P. Além disso, o fracionamento revelou-se uma ferramenta fundamental para alcançar bons resultados na recuperação, pois permitiu identificar o comportamento das frações de fósforo durante os processos físico-químicos e biológicos. A partir do fracionamento foi possível compreender a distribuição e a forma predominante do fósforo nas diferentes etapas do processo, propondo estratégias para sua recuperação. Além disso, a estratégia de fracionamento estudada aqui pode ser aplicada na análise de diversos resíduos, auxiliando na identificação das melhores rotas de recuperação em função de cada matriz.

**Palavras-chave:** Recuperação de nutrientes; Economia circular; Fósforo de segunda geração.

## PAPER 1: FRACTIONATION AS A STRATEGY FOR SELECTING PHOSPHORUS RECOVERY PROCESSES

### ABSTRACT

Phosphorus (P) is an essential nutrient for agricultural development, playing a crucial role in plant growth and crop productivity. However, the scarcity of this resource has become a growing concern, demanding effective strategies for its recovery and reuse. Understanding how P is present in waste is critical to determining the most suitable recovery strategy for each context, and this remains a challenge. For this reason, this work studied the fractionation of P in various sampling points of a swine effluent treatment plant. Samples were collected in 1L flasks at a piglet production facility in Videira (SC), Brazil, transported to Embrapa Suínos e Aves (Concórdia, SC), and stored under refrigeration (4 °C) until analysis. P was classified as: total phosphorus ( $P_{\text{tot}}$ ), organic ( $P_{\text{org}}$ ), and inorganic ( $P_{\text{inorg}}$ ), with the inorganic fraction subdivided into acid-hydrolysable ( $P_{\text{acid-hid}}$ ) and reactive ( $P_{\text{reat}}$ ). The sampling points – Screen Solids (SP), Decanter 1 Sludge (DEC1<sub>sludge</sub>), and Decanter 2 Sludge (DEC2<sub>sludge</sub>) – showed the highest  $P_{\text{tot}}$  concentrations ( $3041 \pm 327$ ,  $490 \pm 153$ , and  $935 \pm 135$ , respectively), with  $92.8 \pm 0.03\%$ ,  $72.7 \pm 0.9\%$ , and  $21.8 \pm 0.7\%$  in the form of  $P_{\text{org}}$ , respectively. The CSTR reactor exit sample (CSTR<sub>exit</sub>) exhibited the highest  $P_{\text{inorg}}$  recovery potential ( $998 \text{ g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ), representing over 82% of all P in the sample. The high  $P_{\text{inorg}}$  percentage in CSTR<sub>exit</sub> can be attributed to Anaerobic Digestion (AD) mineralizing nutrients, enhancing P recovery potential. Furthermore, fractionation proved critical for achieving good recovery results, as it identified the behavior of P fractions during physical-chemical and biological processes. The fractionation clarified the distribution and predominant forms of P across treatment stages, enabling tailored recovery strategies. Additionally, the fractionation approach studied here can be applied to analyze diverse wastes, aiding in identifying optimal recovery pathways based on each matrix.

**Keywords:** Nutrient recovery; Circular economy; Second-generation phosphorus.

## 2 INTRODUÇÃO

Os setores agrícola e agroindustrial desempenham um papel indispensável na produção global de alimentos, abrangendo atividades como a pecuária, o cultivo de grãos e o processamento industrial das matérias-primas (Gholizade; Norouzi; Feizabadi, 2024). A projeção de que a população mundial ultrapassará 10 bilhões de pessoas até 2050 destaca a necessidade urgente de expandir e acelerar esses setores para garantir a segurança alimentar (O'Sullivan, 2023). Contudo, esse crescimento exige o desenvolvimento de métodos de produção mais eficientes e sustentáveis, visando reduzir a geração de resíduos e o consumo de recursos como água, pesticidas químicos e fertilizantes (Sala *et al.*, 2017; Unuofin; Okoh; Nwodo, 2019).

Entre os fertilizantes, os fosfatos merecem atenção especial devido ao seu papel crítico na produção agrícola (Kuokkanen *et al.*, 2017). Como o fósforo (P) é um recurso não renovável, com reservas distribuídas de forma desigual ao redor do mundo (Chowdhury *et al.*, 2017), torna-se essencial buscar fontes alternativas de fósforo, adotar práticas agrícolas mais sustentáveis e investir em tecnologias para recuperação e reciclagem desse recurso. Embora diversas tecnologias tenham sido desenvolvidas, a seleção do método mais adequado para cada tipo de resíduo requer uma compreensão abrangente das espécies químicas do fósforo e de suas trajetórias em diferentes matrizes. A determinação das espécies químicas de P em uma matriz específica é realizada com base em protocolos de análise de especiação, enquanto a determinação da distribuição de P em diferentes frações de uma amostra é denominada fracionamento (Iupac, 2000).

O P pode existir em várias espécies químicas nos resíduos, geralmente classificadas como orgânicas e inorgânicas (Apha, 2022). O  $P_{org}$  é predominantemente encontrado na forma de fitato (Viveros *et al.*, 2000). Já o  $P_{inorg}$ , presente na forma de fosfatos, pode ser subdividido em  $P_{reat}$  e  $P_{ac\_hid}$  (Apha, 2022). O  $P_{reat}$  corresponde ao fósforo solúvel, enquanto o  $P_{ac\_hid}$  representa a fração inorgânica adsorvida em materiais sólidos ou precipitados (Apha, 2017). O  $P_{inorg}$  é altamente biodisponível em comparação ao  $P_{org}$ . Além



disso, a recuperação de P em sua forma orgânica pode requerer tratamentos adicionais para a conversão de  $P_{org}$  em  $P_{inorg}$  no intuito de potencializar a recuperação. Por exemplo Morello, Cossu, Raga, Pivato e Lavagnolo (2016) demonstraram que a recuperação de P de cinzas de lodo de esgoto ( $P_{inorg}$ ) aumentou a disponibilidade de P para extração química em até 80% em comparação ao lodo bruto ( $P_{org}$ ) 30-40%. Da mesma maneira que Liu *et al.* avaliaram a carbonização hidrotérmica (HTC) de lodo de esgoto e demonstraram que o tratamento térmico aumentou a disponibilidade de P em até 70% ( $P_{inorg}$ ), comparado a 25% no lodo bruto ( $P_{org}$ ).

Wienhold e Miller investigaram como dietas com diferentes teores de P na forma de fitato influenciaram no fracionamento do P nos dejetos. Os autores concluíram que para a dieta com menor concentração de P na forma de fitato o P é mais absorvido pelos animais, resultando em uma menor concentração de  $P_{org}$  nos dejetos. Xueling Ran *et al.* ampliaram o fracionamento para avaliar o comportamento do P em diversos esterco e seus digestato, buscando determinar a disponibilidade e a aplicabilidade desses resíduos como fertilizantes, e identificaram que o digestato quando comparados aos respectivos dejetos *in natura* apresentaram maior teor de  $P_{inorg}$  e que o P presente no digestato encontra-se prontamente disponível.

O fracionamento e a especiação do fósforo têm sido aplicado por meio de métodos de extração sequencial para determinar as espécies químicas de P, avaliar sua disponibilidade e analisar os potenciais impactos ambientais. Apesar desses avanços, o uso do fracionamento como ferramenta para tomada de decisão para selecionar estratégias apropriadas de recuperação de P permanece pouco explorado na literatura.

Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo estudar o fracionamento de P de amostras coletadas em um sistema de tratamento de efluentes da suinocultura (Sistrates®) para elucidar a distribuição das formas de P, bem como sugerir as estratégias de recuperação mais eficazes para cada ponto analisado.



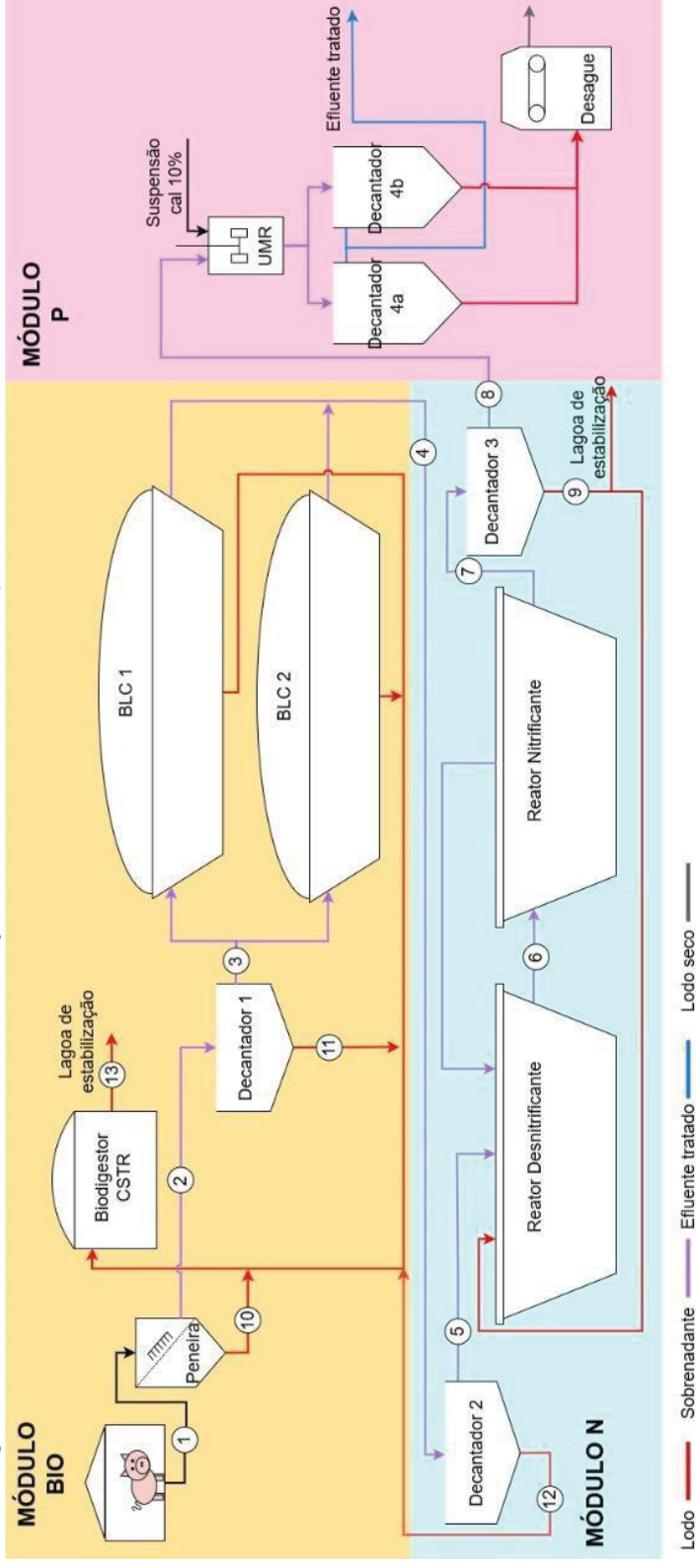
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 LOCAL DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E ARMAZENAMENTO

As amostras foram coletadas no Sistema de Tratamento de Efluentes da Suinocultura (Figura 1), localizado em uma granja de produção de leitões no município de Videira, Santa Catarina, Brasil (27°02'38.8"S, 51°05'35.7"W). A granja abriga, em média, 6.655 ± 201 matrizes e gera um fluxo de efluentes de 192 ± 45 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> (Cândido *et al.*, 2022). As amostras foram coletadas em frascos de 1 L e armazenadas sob refrigeração a 10°C.

44

Figura 1 – Pontos de coleta de amostras de dejetos de suínos em diferentes pontos do sistema de tratamento estudado



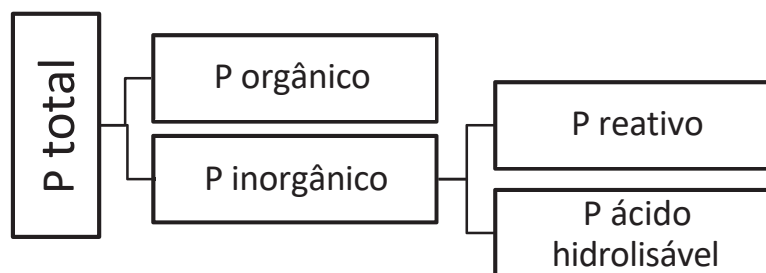
Pontos de coleta		Descrição	Pontos de coleta	Descrição	
1	Dej_Brut	Entrada de dejeito bruto no Sistrates®	8	NP5	Entrada do Módulo P
2	DEC1_Ent	Efluente pós peneira rotativa	9	DEC3_Lodo	Lodo do decantador 3
3	DEC1_Saíd	Entrada do BLC (biodigestor de lagoa coberta)	10	SP	Sólidos da Peneira Rotativa
4	NP1	Saída do BLC	11	DEC1_Lodo	Lodo decantador 1
5	NP2	Saída decantador 2	12	DEC2_Lodo	Lodo decantador 2
6	NP3	Saída do reator desnitrificante	13	CSTR_Saída	Saída do reator CSTR
7	NP4	Saída do reator nitrificante			

Fonte: o autor (2025)

## 2.2 Método de fracionamento de P

O fracionamento químico das amostras foi realizado seguindo metodologia adaptada de Apha (2022). Para tanto, primeiramente foi separada uma alíquota de cada amostra para a determinação de  $P_{tot}$  (Equação 1). Em seguida, cada amostra foi filtrada ( $0,22 \mu m$ ) sendo a fração solúvel correspondente ao  $P_{reat}$ . Para a determinação da fração  $P_{ac\_hid}$ , uma nova alíquota da amostra inicial (sem filtrar) foi submetida a acidificação até pH 3,0 e filtrada ( $0,22 \mu m$ ). A concentração de P na amostra filtrada acidificada ( $P_{pH\ 3.0}$ ) subtraída da concentração  $P_{reat}$  é considerada a fração  $P_{ac\_hid}$  (Equação 2). A diferença entre  $P_{tot}$  e a soma do  $P_{reat}$  e  $P_{ac\_hid}$  corresponde à concentração de  $P_{org}$ . O esquema da classificação e a metodologia de determinação utilizadas nesse procedimento de fracionamento de P encontram-se na Figura 2 e nas Equações 1, 2, 3 e 4..

Figura 2 – Esquema de fracionamento de fósforo das alíquotas estudadas (adaptado do APA 2022)



Fonte: o autor (2025)

$$P_{tot} = P_{org} + P_{inorg} \text{ (Equação 1)}$$

$$P_{ac\_hid} = P_{pH3,0} - P_{reat} \text{ (Equação 2)}$$

$$P_{inorg} = P_{reat} + P_{ac\_hid} \text{ (Equação 3)}$$

$$P_{org} = P_{tot} - (P_{reat} + P_{acid\_hid}) \text{ (Equação 4)}$$

## 2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

### 2.3.1 Determinação das espécies de P

Para a determinação do  $P_{\text{reat}}$  e  $P_{\text{ac\_hid}}$  as análises foram realizadas em um cromatógrafo de íons (Dionex Thermo ICS 1500) equipado com amostrador automático para a determinação de  $P\text{-PO}_4^{3-}$ . Para as determinações foi utilizada uma coluna analítica Dionex IonPac AS11-HC (2x250 mm) e uma coluna de proteção Dionex IonPac AG11-HC (2x50 mm). A fase móvel consistiu-se de KOH 25 mmol L<sup>-1</sup> (autodiluição no sistema cromatográfico a partir do eluente EGC III KOH, Thermo) com uma vazão de 0,38 mL min<sup>-1</sup>. A curva de calibração para  $P\text{-PO}_4^{3-}$  foi estabelecida na faixa de concentração de 0,05 a 4,0 mg L<sup>-1</sup>, preparada a partir de diluições com água deionizada da solução padrão estoque 200 mg L<sup>-1</sup> de  $P\text{-PO}_4^{3-}$  (marca Thermo, modelo Seven Anion Standard II).

Para a determinação do  $P_{\text{reat}}$ , as amostras foram diluídas em água ultrapura (Milli-Q, Merck Millipore) até a faixa de detecção do método e posteriormente filtradas através de uma membrana de 0,22 µm (Chromafil). Para determinação de  $P_{\text{ac\_hid}}$ , 300 mL de todas as amostras foram transferidos para um béquer, posicionados sob equipamento jar teste (FC6S Flocculation tester, Velp Scientifica, Itália) e com auxílio de uma bureta foi adicionada uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> (marca Synth até atingir pH 3). A solução acidificada permaneceu em agitação (60rpm) por 15 minutos. Após isso, foram realizadas as diluições necessárias para que as concentrações estivessem dentro dos valores da curva de calibração e então filtradas em membrana de 0,22 µm (Chromafil).

### 2.3.2 Análises físico-químicas complementares

Os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e sólidos fixos (SF) foram determinados em cada ponto de amostragem, apresentados na Figura 1, de acordo com Apha (2022). As determinações de Magnésio (Mg) , Potássio (K) e Cálcio (Ca) foram realizadas por

- 3** **espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP OES (marca PerkinElmer, modelo Optima 8300, 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 foram 213,618, 285,210 e 766,477 nm para as determinações de Mg, K e Ca, respectivamente. A exatidão das determinações analíticas para P, Ca, Mg e K foi avaliada utilizando material de referência certificado (MRC) de lodo de esgoto EnviroMA<sup>t</sup> (BE-1). O MRC foi preparado e analisado seguindo os mesmos procedimentos utilizados para as amostras experimentais.**
- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS NO SISTRATES®**

Os resultados obtidos para  $P_{\text{tot}}$ , Ca, K, Mg, ST, SF e SV, bem como a vazão diária para cada ponto analisado, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização das amostras coletadas em todos os pontos do sistema estudado de acordo com os pontos de amostragem apresentados na Figura 1

Pontos de amostragem	Q <sub>diária</sub> (m³ d <sup>-1</sup> )	P <sub>tot</sub> P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> kg <sup>-1</sup>	K (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	ST (g kg <sup>-1</sup> )	SV (g kg <sup>-1</sup> )	SF (g kg <sup>-1</sup> )
Dej_Brut	192 ± 5	559 ± 257	559 ± 156	226 ± 78	191 ± 57	17,70 ± 0,21	12,56 ± 0,27	5,14 ± 0,03
DEC1_Ent	192 ± 5	548 ± 283	548 ± 135	341 ± 196	284 ± 47	18,01 ± 0,31	11,99 ± 0,31	6,03 ± 0,07
DEC1_Said	192 ± 5	474 ± 278	474 ± 153	406 ± 167	259 ± 63	19,50 ± 0,52	14,57 ± 0,34	4,93 ± 0,07
NP1	192 ± 5	208 ± 97	208 ± 148	124 ± 82	75 ± 47	2,57 ± 0,07	0,80 ± 0,28	1,77 ± 0,05
NP2	192 ± 5	272 ± 103	272 ± 163	165 ± 73	93 ± 96	4,77 ± 0,51	2,53 ± 0,36	2,24 ± 0,09
NP3	192 ± 5	279 ± 112	279 ± 124	483 ± 75	136 ± 46	10,45 ± 0,34	5,84 ± 0,42	4,60 ± 0,07
NP4	192 ± 5	256 ± 98	256 ± 134	337 ± 63	119 ± 73	8,67 ± 0,27	5,74 ± 0,17	2,93 ± 0,11
NP5	192 ± 5	258 ± 83	258 ± 165	270 ± 73	83 ± 27	2,74 ± 0,05	0,85 ± 0,36	1,89 ± 0,04
DEC3_Lodo	192 ± 5	273 ± 91	273 ± 87	454 ± 87	131 ± 67	8,67 ± 0,07	4,90 ± 0,41	3,77 ± 0,06
SP	0,08 ± 0,002	3041 ± 327	646 ± 103	5779 ± 97	836 ± 58	220,65 ± 0,35	201,10 ± 0,32	19,56 ± 0,09
DEC1_Lodo	10 ± 2	490 ± 153	490 ± 97	790 ± 112	300 ± 64	18,95 ± 0,27	13,35 ± 0,25	5,60 ± 0,04
DEC2_Lodo	10 ± 2	935 ± 136	282 ± 132	462 ± 132	710 ± 74	71,95 ± 0,91	41,46 ± 0,19	30,49 ± 0,13
CSTR_Sada	20 ± 5	1191 ± 265	325 ± 142	798 ± 78	309 ± 67	28,55 ± 0,47	18,05 ± 0,26	10,50 ± 0,07
MRC referência	-----	20083 – 27738	2427 – 4325	27891 – 44050	5877 – 8526	-----	-----	-----
MRC Analisado	-----	21167	3879	31186	7238	-----	-----	-----

\*MRC = Material de Referência Certificado lodo de esgoto EnviroMat (BE-I).

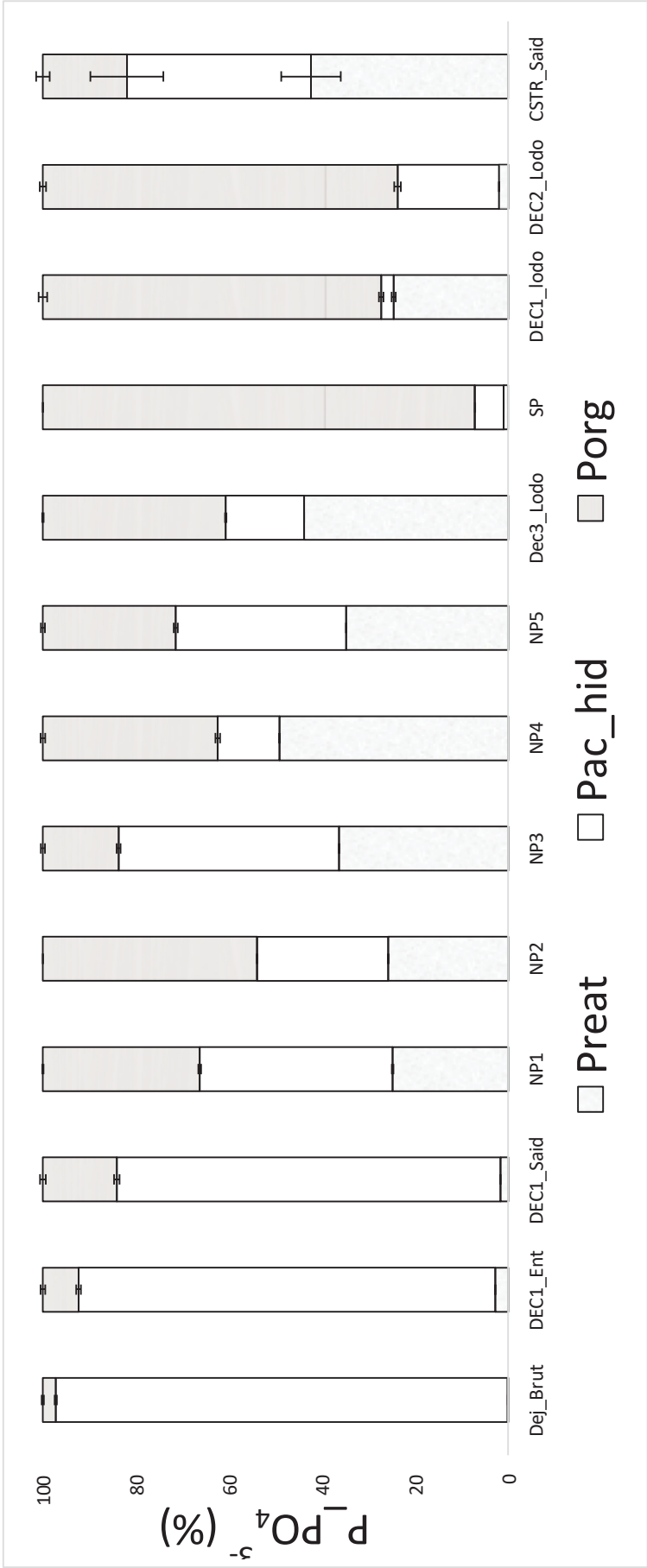
Fonte: o autor (2025)

Na Tabela 1, observa-se uma variação nas concentrações de P, Ca e Mg entre as frações líquidas (DEC1\_Ent, DEC1\_Saíd, DEC2\_Saíd e NP5) e suas respectivas frações sólidas (SP, DEC1\_Lodo, DEC2\_Lodo e DEC3\_Lodo). Em relação ao P, as frações sólidas representaram 54,2%, 85,0%, 64,4% e 71,1% do  $P_{tot}$  correspondente a cada etapa do processo. O fato de as frações sólidas apresentarem a maior parte do P pode ser atribuído à capacidade do fosfato de se ligar a íons metálicos, o que consequentemente promove a transferência deles às frações sólidas pela formação de espécies químicas como estruvita e fosfato de cálcio ou ainda estar presente na forma de  $P_{org}$  como na forma de fitato (Uppuluri *et al.*, 2024).

### 3.2 FRACIONAMENTO DE P

As concentrações das espécies de P para o fracionamento em diferentes pontos do sistema analisado são apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Fracionamento do P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em diferentes pontos do Sistrates®



Em que: Dej\_Bruto = entrada do sistema, DeC1 \_entrada= efluente pós peneniora rotativa, DEC1 \_Said = entrada do BLC. NP1 = saída do BLC. NP2 = entrada do reator desnitrificante. NP3 entrada do reator nitrificante. NP4 = saída do reator nitrificante. NP5 = Saída do DEC3. DEC3\_Lodo = lodo do decantador 3. SP = Sólidos da Peneira Rotativa. DEC1\_Lodo = lodo do Decantador 1. DEC2\_Lodo = Lodo do Decantador 2. CSTR\_Said = Saída do Reator do Tipo CSTR.

Fonte: o autor (2025)



O ponto Dej\_Brut na Figura 3 representa o dejetos suíno bruto que entra no sistema de tratamento. Nessa etapa, a maior parte do P está na forma  $P_{ac\_hid}$ , pois a fração  $P_{org}$  desse ponto fica retida na fração sólida da peneira (SP) e que dá origem às amostras DEC1\_Ent e SP. Como pode ser observado nos resultados na amostra SP,  $92,8 \pm 0,03\%$  esta forma  $P_{inorg}$  que é representado por  $P_{reat} + P_{ac\_hid}$ .

Durante os processos de decantação (DEC 1) e peneiramento, as frações de P se separam com base nas características físico-químicas do material. Essa etapa contribui para maximizar a eficiência de recuperação de fósforo, uma vez que se concentra P nas frações de lodo e sólidos do Sistrates. Assim sendo devido aos processos de separação sólido-líquido, em que as frações sólidas são direcionadas para o CSTR, levam a concentração do P no CSTR, o que pode contribuir para sua recuperação.

Após o BLC, o digestato representado pelo ponto NP1 (Figura 3) é direcionado ao Decantador 2, em que ocorre outro processo de separação sólido-líquido (pontos NP2 e DEC2\_Lodo na Figura 3). Nesse processo, as porcentagens de  $P_{org}$ ,  $P_{ac\_hid}$  e  $P_{reat}$  são, respectivamente,  $46 \pm 0,01\%$ ,  $28,2 \pm 0,08\%$  e  $36,3 \pm 0,01\%$  na fração líquida (NP2), e  $76,2 \pm 0,67\%$ ,  $21,1 \pm 0,71\%$  e  $2 \pm 0,03\%$  na fração sólida (DEC2\_Lodo), respectivamente. Esse comportamento sugere que o  $P_{org}$  permanece na fração sólida durante o processo de decantação, enquanto o  $P_{inorg}$ , tanto na forma de  $P_{reat}$  quanto adsorvido em sólidos não sedimentáveis, é concentrado na fase líquida.

Durante o processo de nitrificação houve o aumento do  $P_{reat}$  (de  $36,3 \pm 0,1\%$  para  $49,2 \pm 0,3\%$ ), indicando que esse processo favorece a liberação de P em forma solúvel. Esse fenômeno pode estar ligado à degradação da matéria orgânica. Durante a nitrificação, microrganismos heterotróficos e autotróficos decompõem compostos orgânicos, liberando enzimas como fosfatases que hidrolisam ésteres de  $P_{org}$  (ex.: fitatos, fosfolipídios) em  $P_{inorg}$  (Martikainen, 2022; He; Honeycutt; Griffin, 2003). A nitrificação é mediada por bactérias oxidadoras de amônia (BOA) e nitrito (BON) que promove a liberação de  $H^+$ , o que pode justificar o aumento no percentual de  $P_{reat}$  (Widdgi *et al.*, 2019).

Após a terceira decantação (Dec 3), uma redução na fração de  $P_{\text{reat}}$  é observada, sugerindo que parte desse fósforo foi removida juntamente aos sólidos sedimentáveis. A fração de  $P_{\text{ac-hid}}$  permanece elevada, indicando que uma parte do fósforo mineralizado ainda está adsorvida no sólido não sedimentável. Por outro lado, a fração de  $P_{\text{org}}$  apresenta pouca variação, sugerindo que esse componente está presente em formas refratárias, de difícil decomposição ou remoção ao longo do processo.

As variações nas frações de fósforo ao longo do módulo de remoção de nitrogênio podem ser atribuídas à remoção de sólidos, à transformação gradual de  $P_{\text{org}}$  em  $P_{\text{inorg}}$  e à liberação de P adsorvido em partículas sólidas. O processo de nitrificação favorece o aumento de  $P_{\text{reat}}$  na fase líquida, enquanto os processos de decantação contribuem para a remoção de  $P_{\text{org}}$  e parte do fósforo adsorvido.

A fração sólida, composta pelos pontos SP, DEC1\_Lodo e lodo do Decantador 2 (DEC2\_Lodo), contém  $92,8 \pm 0,03\%$ ,  $72,7 \pm 0,9\%$  e  $76,2 \pm 0,7\%$  de  $P_{\text{org}}$ , respectivamente. Além disso, essas frações apresentam  $1 \pm 0,01\%$ ,  $24,6 \pm 0,4\%$  e  $2 \pm 0,03\%$  de  $P_{\text{reat}}$ , e  $6,2 \pm 0,03\%$ ,  $2,7 \pm 0,5\%$  e  $21,8 \pm 0,7\%$  de  $P_{\text{ac-hid}}$ . Essas frações são direcionadas ao reator CSTR, onde a matéria orgânica é convertida em biogás por digestão anaeróbia (DA). A elevada concentração de  $P_{\text{org}}$  observado nos pontos SP e DEC1\_Lodo está diretamente relacionada à dieta dos animais, composta principalmente por grãos como milho e soja, que contêm quantidades significativas de fósforo na forma de fitato (Hu *et al.*, 2023). Devido à não produção de fitase pelos suínos, sua capacidade de digerir P nessa forma é limitada, resultando na excreção do nutriente (Hu *et al.*, 2023). Em contrapartida, a alta concentração de  $P_{\text{org}}$  no DEC2\_Lodo pode ser atribuída ao desenho do sistema de tratamento, que evita a degradação completa da matéria orgânica no BLC, preservando níveis suficientes de carbono orgânico necessários para o processo de desnitrificação.

As concentrações pós-tratamento (CSTR<sub>Said</sub>) são de  $18,1 \pm 1,4\%$  de  $P_{\text{org}}$ ,  $42,4 \pm 6,4\%$  de  $P_{\text{reat}}$  e  $39,5 \pm 7,8\%$  de  $P_{\text{ac-hid}}$ . Essa variação nas frações de fósforo

no CSTR destaca a capacidade da DA de mineralizar nutrientes, demonstrando o potencial de recuperação de fósforo do digestato.

### 3.3 Contribuição do fracionamento de fósforo para escolha das estratégias de recuperação de P

O fracionamento de fósforo em águas residuárias é uma etapa crucial para determinar o método mais eficaz de recuperação desse nutriente. Ao identificar as diferentes formas de P e as concentrações presentes em cada ponto do Sistrates foi possível avaliar quais processos seriam mais adequados para a remoção e recuperação desse nutriente. A escolha adequada do método de recuperação de P, além de contribuir para a sustentabilidade ambiental, evita a eutrofização de corpos hídricos e permite o reaproveitamento do recurso mineral.

Ao se avaliar os pontos de estudos observa-se que como o CSTR (Entradas: DEC1\_Ent, NP1 e Sól\_Pen; Saída: CSTR<sub>Said</sub>) aumenta a disponibilidade de P<sub>inorg</sub> ( $81,9 \pm 5,3\%$ ). Essa fração corresponde à concentração de  $1196 \text{ mg kg}^{-1}$  tornando a coleta nesse ponto interessante para processos de recuperação, pois o P está mais concentrado nesse ponto em relação ao efluente do BLC (NP1) que apresenta concentração de P<sub>inorg</sub> ( $153,15 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Do mesmo modo, a coleta após o processo de nitrificação e desnitrificação (NP4 e NP5) também não é interessante, pois as concentrações de P<sub>inorg</sub> nesses pontos são  $105,51$  e  $93,66 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente.

O CSTR<sub>Said</sub> é o ponto de recuperação que apresenta o ponto mas estratégico para a recuperação de P, não apenas devido à concentração de P, mas também em detrimento de sua composição ser majoritariamente P<sub>inorg</sub>, o que propicia o uso de tecnologias de precipitação química de forma eficaz para a recuperação de P do digestato. Entre as opções está a precipitação de fosfato de cálcio, na qual o fósforo reage com íons de cálcio para formar fosfato de cálcio insolúvel ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (Deng; Dhar, 2023; Zahed *et al.*, 2022). Outra possibilidade é o uso de sais de alumínio, como sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), para formar fosfato de

alumínio insolúvel ( $\text{AlPO}_4$ ) (Ping *et al.*, 2023). De forma similar, sais de ferro, como cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) ou sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), podem formar fosfato férrico ( $\text{FePO}_4$ ) (Thistleton *et al.*, 2001).

Outra estratégia é a precipitação de fosfato de magnésio e amônio, conhecida como estruvita, que se forma na presença de concentrações adequadas de íons magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e fósforo ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (Ghosh; Lobanov; Lo, 2019). A formação de estruvita pode ser controlada pela adição de compostos de magnésio e ajuste do pH, produzindo um precipitado cristalino branco adequado para uso como fertilizante.

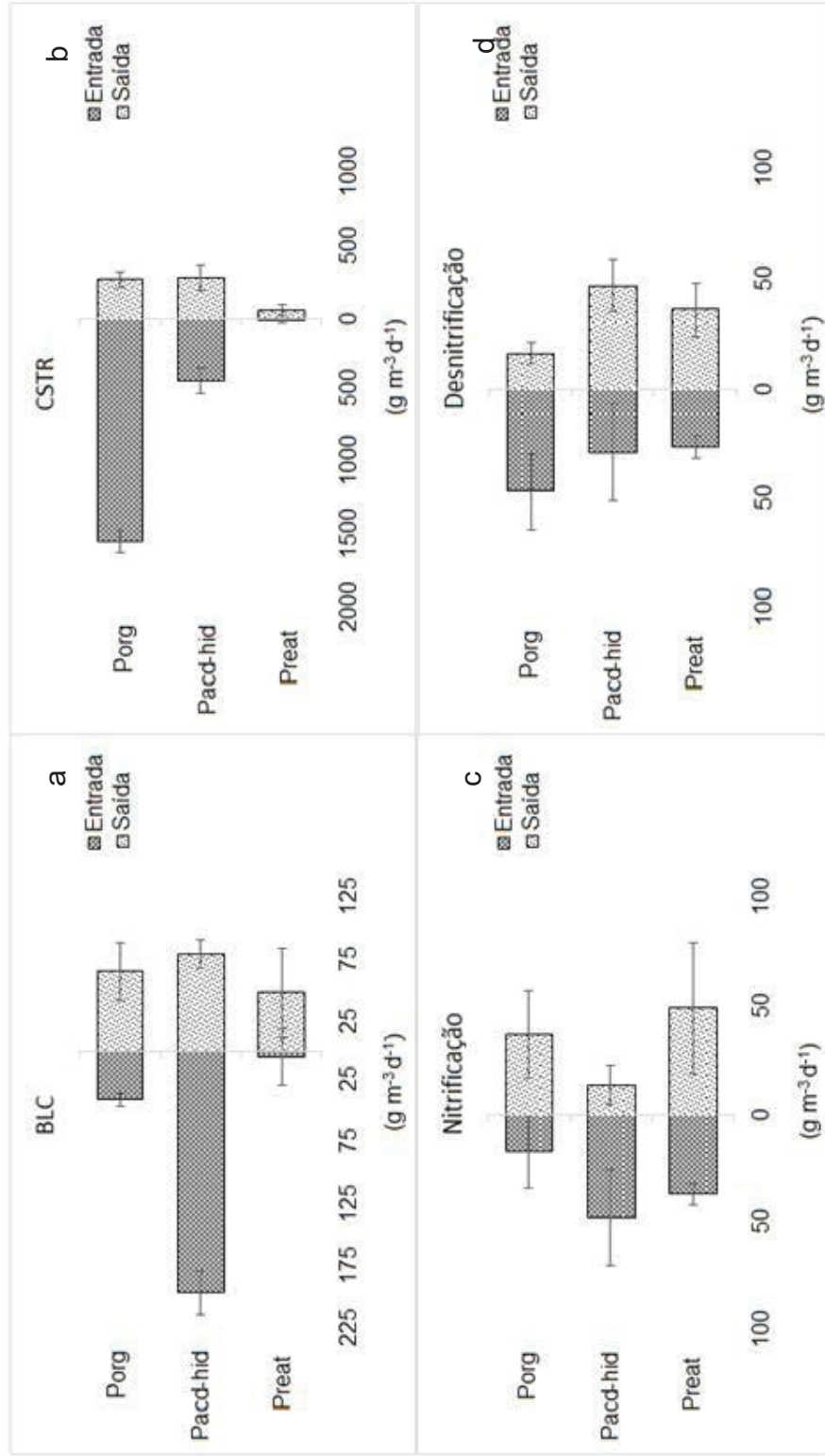
O aumento significativo de  $P_{\text{ac-hid}}$  no  $\text{CSTR}_{\text{Said}}$  ( $28,6 \pm 7,8\%$ ) indica ainda um elevado potencial de recuperação de P no digestato. Contudo, é necessária uma etapa de acidificação para solubilizar o P antes da precipitação (Abdoli *et al.*, 2024; Lee *et al.*, 2023). Aumento no CSTR, as frações sólidas contêm predominantemente  $P_{\text{org}}$ , o que dificulta o uso de métodos de recuperação baseados em precipitação. Nesse caso, métodos físicos e processos adicionais de mineralização são recomendados para converter o  $P_{\text{org}}$  em formas recuperáveis (Khalaf; Leahy; Kwapinski, 2023). A fração líquida ( $\text{DEC1}_{\text{Said}}$ ) segue para o BLC para tratamento adicional (Figura 2). Os resultados de fracionamento de P para a entrada ( $\text{DEC1}_{\text{Said}}$ ) e saída do BLC (NP1) (Figura 3) mostram que as porcentagens de  $P_{\text{reat}}$  e  $P_{\text{ac-hid}}$  mudam de  $1,7 \pm 0,02\%$  e  $82,5 \pm 0,6\%$  para  $24,8 \pm 0,2\%$  e  $41,5 \pm 0,3\%$ , respectivamente. A alta porcentagem de fósforo mineralizado na entrada do BLC está relacionada à solubilidade do fosfato em água. A redução do  $P_{\text{inorg}}$  (de  $84,1 \pm 0,6\%$  para  $66,3 \pm 0,3\%$ ) ocorre porque o  $P_{\text{inorg}}$  reage com íons ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ ) em pH alcalino, precipitando ou se ligando a sólidos que sedimentam no fundo do biodigestor (Möller; Müller, 2012; Hao *et al.*, 2018).

Estudos de difração de raio-X (XRD) realizados por Li *et al.* (2020) revelam que os íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  influenciam significativamente a transformação do P, formando precipitados como  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$  e  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Diferentemente do CSTR, que devido às suas características de projeto (agitação e regime de temperatura) tem desvantagem

na precipitação, o CLB, com seu regime laminar e de pistão, favorece esse processo.

Os resultados apresentados na Figura 4 também mostram o fracionamento do fósforo antes e após os reatores (CSTR, BLC, Desnitrificação e Nitrificação). Isso demonstra como os processos biológicos (digestão anaeróbia, nitrificação e desnitrificação) influenciam na ciclagem do P alterando as formas que ele se apresenta ( $P_{org}$  e  $P_{inorg}$ ). Os processos de tratamento podem modificar as formas em que o P se encontra e consequentemente influenciar na remoção/recuperação do P dos resíduos, impactando a sua disponibilidade e a metodologia de recuperação a ser aplicada.

Figura 4 – Distribuição das espécies de fósforo  $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$  na entrada e saída dos reatores anaeróbios do tipo Lagoa coberta (a), CSTR (b), dos reatores de nitrificação (c) e desnitrificação (d) do sistema de tratamento de efluentes da suinocultura estudado (Sistrates®)



Fonte: o autor (2025)

Para todos os processos (CSTR, BLC Nitrificação e Desnitrificação) houve um aumento significativo da fração  $P_{\text{reat}}$  (231, 4, 26 e 36 g m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> para 498, 26, 36 e 49 g m<sup>-3</sup> dia<sup>-1</sup> respectivamente). Os resultados corroboram o estudo que demonstra a capacidade da DA e da Nitrificação e Desnitrificação em disponibilizar o  $P_{\text{inorg}}$  durante os processos (Frison *et al.*, 2016; Khalaf; Leahy; Kwapinski, 2023).

## 4 CONCLUSÃO

Este estudo evidenciou a relevância dos estudos de fracionamento de fósforo na identificação das estratégias mais eficazes para sua recuperação. Os dados obtidos indicam que o efluente proveniente do reator CSTR apresenta-se como o ponto mais promissor para a recuperação de fósforo, devido à sua elevada carga diária por unidade de volume de  $P_{inorg}$   $998 \text{ g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  em comparação com os demais pontos avaliados BLC, Desnitrificação e Nitrificação  $112$ ,  $114$  e  $104 \text{ g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  respectivamente.

Além do maior potencial de recuperação de P do CSTR alinha-se a isso o fato do P encontrar-se predominantemente nas formas inorgânicas, o que facilita a recuperação dele por processos de recuperação via precipitação que poderia ser feita na forma de fosfato de cálcio, estruvita etc. No entanto, aproximadamente 50% do  $P_{inorg}$  está na forma  $P_{ac-hidr}$  o que faz necessário um pré-tratamento que possibilite a máxima recuperação.



## 5 REFERÊNCIAS

ABDOLI, S. *et al.* A Review of the Efficiency of Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater by Physicochemical and Biological Processes: Challenges and Opportunities. **Water**, v. 16, n. 17, p. 2507, 4 set. 2024.

CÂNDIDO, D. *et al.* Integration of swine manure anaerobic digestion and digestate nutrients removal/recovery under a circular economy concept. **Journal of Environmental Management**, v. 301, p. 113825, jan. 2022.

CHOWDHURY, R. B. *et al.* Key sustainability challenges for the global phosphorus resource, their implications for global food security, and options for mitigation. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 945-963, jan. 2017.

DENG, L.; DHAR, B. R. Phosphorus recovery from wastewater via calcium phosphate precipitation: A critical review of methods, progress, and insights. **Chemosphere**, v. 330, p. 138685, jul. 2023.

FRISON, N. *et al.* A novel scheme for denitrifying biological phosphorus removal via nitrite from nutrient-rich anaerobic effluents in a short-cut sequencing batch reactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, n. 1, p. 190–197, 3 jan. 2016.

GHOLIZADE, H.; NOROUZI, G.; FEIZABADI, Y. The impact of macroeconomic variables on socio-economic indicators of agricultural section based on government development programs. **Brazilian Journal of Biology**, v. 84, 2024.

GHOSH, S.; LOBANOV, S.; LO, V. K. An overview of technologies to recover phosphorus as struvite from wastewater: advantages and shortcomings. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 19, p. 19063-19077, 17 jul. 2019.

HE, Z. *et al.* Phosphorus Distribution in Sequentially Extracted Fractions of Biosolids, Poultry Litter, and Granulated Products. **Soil Science**, v. 175, n. 4, p. 154-161, abr. 2010.

LI, B. *et al.* Prediction of Future Phosphate Rock: A Demand Based Model. **Journal of Environmental Informatics**, 2016.

HE, Z.; HONEYCUTT, C. W.; GRIFFIN, T. S. Enzymatic hydrolysis of organic phosphorus in extracts and resuspensions of swine manure and cattle manure. **Biology and Fertility of Soils**, v. 38, n. 2, p. 78-83, 1 jul. 2003.

HU, Y. *et al.* The impact of dietary calcium content on phosphorus absorption and retention in growing pigs is enhanced by dietary microbial phytase supplementation. **British Journal of Nutrition**, v. 129, n. 6, p. 955-966, 28 mar. 2023.

IUPAC Recommendations 2000. **Pure Appl. Chem**, v. 72, n. 8, p. 1453-1470, 2000.

KHALAF, N.; LEAHY, J. J.; KWAPINSKI, W. Phosphorus recovery from hydrothermal carbonization of organic waste: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 98, n. 10, p. 2365-2377, 13 out. 2023.

KUOKKANEN, A. *et al.* The need for policy to address the food system lock-in: A case study of the Finnish context. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 933-944, jan. 2017.

LEE, J. H. *et al.* Comparison of Solubilization Treatment Technologies for Phosphorus Release from Anaerobic Digestate of Livestock Manure. **Water**, v. 15, n. 23, p. 4033, 21 nov. 2023.

LIU, Jianfeng; WANG, Chengxian; WU, Kai; HUANG, Li; TANG, Zhengkang; ZHANG, Chengbo; WANG, Changmei; ZHAO, Xingling; YIN, Fang; YANG, Bin. Novel start-up process for the efficient degradation of high COD wastewater with up-flow anaerobic sludge blanket technology and a modified internal circulation reactor. **Bioresource Technology**, [S.l.], Elsevier BV, v. 308, p. 123300, jul. 2020.

MARTIKAINEN, P. J. Heterotrophic nitrification – An eternal mystery in the nitrogen cycle. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 168, p. 108611, maio 2022.

MORELLO, Luca; COSSU, Raffaello; RAGA, Roberto; PIVATO, Alberto; LAVAGNOLO, Maria Cristina. Recirculation of reverse osmosis concentrate in lab-scale anaerobic and aerobic landfill simulation reactors. **Waste Management**, [S.L.], Elsevier BV, v. 56, p. 262-270, out. 2016.

O'SULLIVAN, J. N. Demographic Delusions: World Population Growth Is Exceeding Most Projections and Jeopardising Scenarios for Sustainable Futures. **World**, v. 4, n. 3, p. 545-568, 6 set. 2023.

PING, Q. *et al.* Speciation analysis and formation mechanism of iron-phosphorus compounds during chemical phosphorus removal process. **Chemosphere**, v. 310, p. 136852, jan. 2023.

RAN, X. *et al.* Comparison of phosphorus species in livestock manure and digestate by different detection techniques. **Science of The Total Environment**, v. 874, p. 162547, maio 2023.

SALA, S. *et al.* In quest of reducing the environmental impacts of food production and consumption. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 387-398, jan. 2017.

THISTLETON, J. *et al.* Mechanisms of Chemical Phosphorus Removal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 79, n. 6, p. 339-344, nov. 2001.

UNUOFIN, J. O.; OKOH, A. I.; NWODO, U. U. Maize stover as a feedstock for enhanced laccase production by two gammaproteobacteria: A solution to agroindustrial waste stockpiling. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 611-623, mar. 2019.

UPPULURI, N. *et al.* Effect of Reactive and Non-Reactive Additive Treatment on the Recovery of Phosphorus from Biogas Digestate. **Energies**, v. 16, n. 14, p. 5464, 18 jul. 2023.

VIVEROS, A. *et al.* Phytase and Acid Phosphatase Activities in Plant Feedstuffs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 9, p. 4009-4013, 1 set. 2000.

WIENHOLD, B. J.; MILLER, P. S. Phosphorus Fractionation in Manure from Swine Fed Traditional and Low-Phytate Corn Diets. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 1, p. 389-393, jan. 2004.

WIDDIG, M. *et al.* Nitrogen and Phosphorus Additions Alter the Abundance of Phosphorus-Solubilizing Bacteria and Phosphatase Activity in Grassland Soils. **Frontiers in Environmental Science**, v. 7, 26 nov. 2019.

ZAHED, M. A. *et al.* Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 39, p. 58561-58589, 3 ago. 2022.

## ARTIGO 2: DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS E DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE DA SUINOCULTURA

### RESUMO

A crescente escassez de fósforo, um recurso não renovável essencial para a produção agrícola, tem impulsionado a busca por métodos eficazes de recuperação desse nutriente a partir de resíduos orgânicos. No contexto da suinocultura, o digestato, resíduo resultante da digestão anaeróbia dos dejetos suínos, destaca-se como uma fonte promissora à recuperação de fósforo. A acidificação do digestato tem se mostrado como uma estratégia eficiente para solubilizar o fósforo presente, facilitando sua posterior recuperação. Neste estudo, inicialmente foram realizados experimentos em batelada. Com base nos resultados foi desenvolvido um sistema contínuo automatizado em que na primeira etapa a fração sólida 1 (FS1) foi separada da fração líquida (FL1) no primeiro decantador (DEC1 de volume útil de 1 L e TRH de 24 h). Em seguida, a mistura foi drenada através da bomba 1 (B1) para o reator (Reat de volume total de 2 L, volume útil de 0,8 L, TRH de 120 min e 60 rpm). No Reat, a FS1 foi combinada com uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sendo ambas adicionadas ao Reat a uma vazão de  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  por 5 minutos. Na terceira etapa, o efluente do Reat foi transferido para o decantador 2 (DEC2 volume total de 1 L e volume útil de 0,6 L), utilizando a bomba 2 (B2  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  por 10 minutos). Após decantação de 20 minutos, obtiveram-se os produtos finais do processo: uma fase líquida (FL2) rica em fósforo solubilizado e uma fase sólida residual (FS2). A partir da FL2 foram realizados os testes de recuperação de P. Para a recuperação do fósforo solubilizado, optou-se pela precipitação na forma de fosfato de cálcio em função da característica da amostra, alcançando-se uma taxa de recuperação superior a 95% do fósforo na forma de fosfato de cálcio. Os resultados obtidos evidenciam o potencial da combinação de acidificação controlada e precipitação química como uma abordagem viável para a recuperação de fósforo em sistemas de tratamento de resíduos da suinocultura. Essa estratégia não apenas contribui para a mitigação da escassez global de fósforo, mas também promove a sustentabilidade ambiental ao valorizar resíduos orgânicos, transformando-os em recursos valiosos para a agricultura.

**Palavras-chave:** Recuperação de nutrientes; Economia circular; Fósforo de segunda geração.

## ARTICLE 2: DETERMINATION OF OPERATIONAL PARAMETERS AND DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR EXTRACTION AND RECOVERY OF PHOSPHORUS FROM SWINE FARMING EFFLUENT

### ABSTRACT

The growing scarcity of phosphorus, a non-renewable resource essential for agricultural production, has driven the search for effective methods to recover this nutrient from organic waste. In the context of swine farming, digestate – the residue from anaerobic digestion of swine manure – stands out as a promising source for phosphorus recovery. Acidification of digestate has proven to be an efficient strategy to solubilize phosphorus, facilitating its subsequent recovery. In this study, initial batch experiments were conducted. Based on the results, a continuous automated system was developed. In the first stage, solid fraction 1 (SP1) was separated from the liquid fraction (LP1) in the first decanter (DEC1, working volume of 1 L, HRT of 24 h). Next, the mixture was drained via pump 1 (B1) to the reactor (Reat, total volume of 2 L, working volume of 0.8 L, HRT of 120 min, and 60 rpm). In Reat, FS1 was combined with a  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution, both added to Reat at a flow rate of  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  for 5 minutes. In the third stage, the effluent from Reat was transferred to decanter 2 (DEC2, with a total volume of 1 L and a working volume of 0.6 L) using pump 2 (B2, at a flow rate of  $60 \text{ mL min}^{-1}$  for 10 minutes). After 20 minutes of settling, the final process products were obtained: a liquid phase (LP2) rich in solubilized phosphorus and a residual solid phase (SP2). P recovery tests were performed using LP2. For solubilized phosphorus recovery, calcium phosphate precipitation was selected due to the sample's characteristics, achieving a recovery rate of over 95% of phosphorus as calcium phosphate. The results highlight the potential of combining controlled acidification and chemical precipitation as a viable approach for phosphorus recovery in swine waste treatment systems. This strategy not only addresses global phosphorus scarcity but also promotes environmental sustainability by valorizing organic waste into valuable agricultural resources.

**Keywords:** Nutrient recovery; Circular economy; Second-generation phosphorus.

## 1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um recurso essencial para a agricultura, pois desempenha um papel crucial no crescimento das plantas e na produtividade das culturas. No entanto, as reservas de P natural são limitadas e desigualmente distribuídas globalmente, o que torna a recuperação de P de resíduos agrícolas, como efluentes da suinocultura e digestatos, uma alternativa estratégica para garantir a sustentabilidade desse recurso (Abed; Almuktar; Scholz, 2017).

A suinocultura gera grandes volumes de efluentes ricos em nutrientes, especialmente P, que, se não tratados adequadamente, podem causar impactos ambientais como a eutrofização de corpos d'água (Liu *et al.*, 2020). Esses resíduos são amplamente estudados como fontes alternativas de P, tanto em sua forma líquida quanto sólida. Uma das rotas que vem sendo amplamente utilizada para o tratamento de efluentes da suinocultura é a digestão anaeróbia, processo biológico no qual boa parte da matéria orgânica é convertida em biogás, e o efluente líquido desse processo é chamado de digestato.

O P em efluentes e digestatos está frequentemente adsorvido em frações sólidas ou associado a materiais orgânicos e inorgânicos de difícil solubilização (Corona *et al.*, 2021). Nesse contexto, tratamentos convencionais baseados apenas na precipitação química de fósforo solúvel ( $P-PO_4^{3-}$ ) têm eficiência limitada, uma vez que grande parte do P permanece indisponível para recuperação. Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de estratégias de pré-tratamento que promovam a extração do P dessas frações sólidas, tornando-o solúvel e disponível para a recuperação. Contudo, muitos estudos consideram apenas o fósforo total ( $P_{tot}$ ) presente no efluente bruto como referência para processos de recuperação, negligenciando a necessidade de pré-tratamentos que aumentem a eficiência desse processo, uma vez que o  $P_{tot}$  não representa as frações efetivamente disponíveis para reagirem quimicamente (Corona *et al.*, 2021).

A distribuição de P no digestato varia conforme a matriz utilizada, bem como entre as frações sólidas e líquidas. A compreensão dessa distribuição é essencial para a definição da melhor estratégia de recuperação de nutrientes. A fração sólida corresponde entre 1,5% e 30% do volume total do digestato, concentrando mais de 95% do  $P_{\text{tot}}$  (Chini *et al.*, 2021). No entanto, o P presente nessa fração não está prontamente disponível para os processos de recuperação química devido ao P encontrar-se sedimentado ou adsorvido à fração sólida. Isso reduz a mobilidade do P, tornando-o menos solúvel e, conseqüentemente, menos disponível à recuperação. Além disso, fatores como o pH do meio e a presença de matéria orgânica influenciam a retenção do P nos sólidos, dificultando ainda mais sua recuperação eficiente (Corona *et al.*, 2021; Del Valle Velasco; Vaneekhaute; Fabrice, 2023).

Uma abordagem que tem sido proposta para maximizar a recuperação de P consiste na acidificação da amostra para liberação de algumas espécies de fósforo ácido hidrolisáveis ( $P_{\text{ac-hid}}$ ). Esse método promove a solubilização do  $P\text{-PO}_4^{3-}$  presente no digestato, transformando-o em formas biodisponíveis e prontas para processos de recuperação, como, por exemplo, via precipitação química (Liu *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2022). O tratamento com uso do ácido sulfúrico é eficaz na dessorção entre de íons de P e partículas sólidas, ligadas por meio de forças intermoleculares, minerais e compostos orgânicos, aumentando significativamente a eficiência da recuperação de P.

Corona *et al.* (2022) demonstraram que o ajuste do pH para 4 com ácido sulfúrico foi capaz de aumentar significativamente a fração solúvel de P em digestatos de suinocultura, facilitando sua recuperação na forma de estruvita por precipitação química. Da mesma forma, Kopp *et al.* (2022) verificaram que a aplicação dessa técnica em resíduos sólidos aumentou a recuperação de P solúvel facilitando assim a absorção pelo sistema radicular das plantas.

Além disso, a recuperação de P por precipitação química, quando realizada após a solubilização com ácido sulfúrico, permite a obtenção de fertilizantes de alto valor agregado, como a estruvita, que pode ser diretamente



aplicada em sistemas agrícolas, fechando o ciclo de nutrientes (Corona *et al.*, 2022).

Portanto, enquanto a recuperação de P de efluentes da suinocultura e digestatos representa uma solução sustentável para a gestão de nutrientes, os pré-tratamentos que solubilizam o P adsorvido nas frações sólidas são essenciais para maximizar sua eficiência. Nesse sentido este trabalho visa desenvolver um processo de extração de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  de digestato da suinocultura para maximizar a recuperação de P.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 AMOSTRAGEM, CARACTERIZAÇÃO E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas (Efl1 e Efl2) na saída de um biodigestor de lodo do tipo CSTR que encontra-se instalado no Sistema de Tratamento de Efluentes da Suinocultura, localizado em uma granja de produção de leitões no município de Videira, Santa Catarina, Brasil ( $27^{\circ}02'38.8''\text{S}$ ,  $51^{\circ}05'35.7''\text{W}$ ). A granja abriga, em média,  $6.655 \pm 201$  matrizes e gera uma vazão de efluentes direcionado para o CSTR de  $20 \pm 3 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  (Cândido *et al.*, 2022). As amostras foram armazenadas em galões de 25 L a temperatura ambiente. Todas as amostras coletadas foram caracterizadas para  $\text{P}_{\text{tot}}$ , K, Ca, Mg,  $\text{N-NH}_3$ , sólidos totais (ST) sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV) e sólidos sedimentáveis (SSed), como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização das amostras de efluente utilizadas representando o digestato de um reator do tipo CSTR

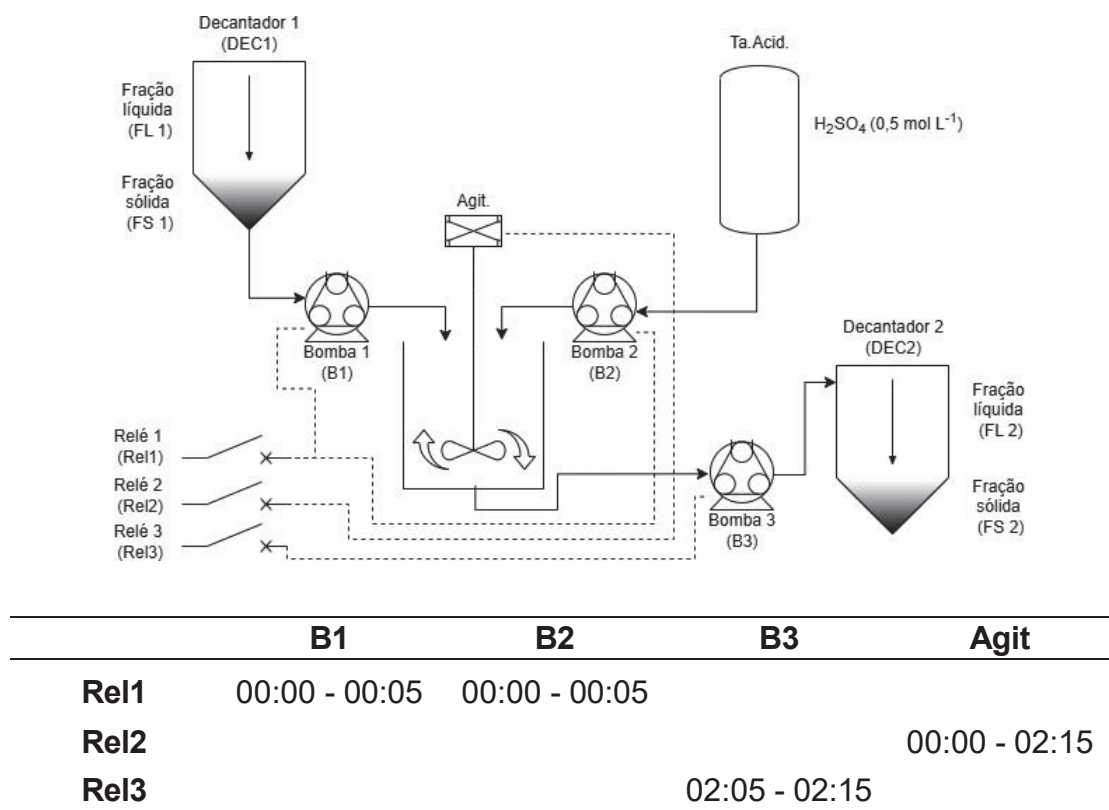
	<b>Efluente1 (Efl1)</b>	<b>Efluente2 (Efl2)</b>
<b>pH</b>	7,82 ± 0,01	7,84 ± 0,01
<b>ST (mg g<sup>-1</sup>)</b>	9,36 ± 0,17	23.06 ± 0,27
<b>SF (mg g<sup>-1</sup>)</b>	3,38 ± 0,12	9.34 ± 0,11
<b>SV (mg g<sup>-1</sup>)</b>	5,98 ± 0,11	13.72 ± 0,09
<b>SSed (mL L<sup>-1</sup>)</b>	60 ± 2,50	310 ± 10,50
<b>P<sub>tot</sub> (mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> L<sup>-1</sup>)</b>	546 ± 11	1393 ± 17
<b>K (mg L<sup>-1</sup>)</b>	325 ± 8	853 ± 15
<b>N-NH<sub>3</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	732 ± 23	1682 ± 52
<b>Mg (mg L<sup>-1</sup>)</b>	309 ± 17	903 ± 23
<b>Ca (mg L<sup>-1</sup>)</b>	798 ± 18	1763 ± 28

Fonte: o autor (2025)

## 2.2 ENSAIOS DE SEDIMENTAÇÃO DE DIGESTATO E HIDRÓLISE DA FRAÇÃO SÓLIDA (FS)

Para avaliar o tempo de retenção hidráulica (TRH) necessário à decantação de lodo do CSTR (CSTR\_Said) realizou-se experimentos em duplicata, utilizando cones de Imhoff com capacidade de 1 L. Os tempos de sedimentação avaliados foram de 0, 5, 10, 30, 60, 120, 150, 180, 330, 420, 480 e 1440 minutos. Ao final de cada intervalo de tempo, foi anotado o volume de lodo gerado, com o objetivo de determinar o tempo necessário para uma decantação eficiente.

Para avaliar a solubilização de P a partir da fração sólida (FS) do digestato, foi realizada uma hidrólise ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol L<sup>-1</sup>). Inicialmente, 300 mL de FS foi transferido para um béquer de 1.000 mL. As amostras foram submetidas a agitação constante em um jar test (FC6S Flocculation tester, Velp Scientifica, Itália) a 100 rpm por 2 horas. Em seguida, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado gradualmente com o auxílio de uma bureta, ajustando o pH 2, 3, 4, 5 e 6, registrando-se o volume de ácido consumido. Após o ajuste de pH, amostras das frações I



Fonte: o autor (2025)

2.3 RECUPERAÇÃO DE P

A remoção de P foi avaliada utilizando 1 L de efluente acidificado, em duplicata, em ensaios de jar test.  $\text{Ca(OH)}_2$  a 10% ( $\text{m v}^{-1}$ ) foi adicionado às amostras sob agitação a 300 rpm até pH 9,0 de acordo com metodologia adaptada de Suzin *et al.* (2018). Posteriormente, o efluente foi transferido para cones de Imhoff, onde permaneceu em decantação por 24 horas. A adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  promoveu a segregação do efluente em uma fração líquida e uma fração sólida, esta última composta por P precipitado na forma de fosfato de cálcio. Após o período de decantação, ambas as frações (sólida e líquida) foram amostradas para análise. Durante o processo, foram medidos o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  e a geração de sólidos ( $\text{mL L}^{-1}$ ). Amostras (600mL) foram coletadas para determinação do teor de P residual na FL2.

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

#### 2.4.1 Determinação de $P\text{-PO}_4^{3-}$

A quantificação de  $P_{\text{tot}}$  foi conduzida utilizando o método espectrofotométrico, baseado na formação do complexo de molibdato de amônio (método molibdovanadato), com leituras realizadas em um espectrofotômetro Cary 50 (Agilent, EUA). Para a determinação de  $P\text{-PO}_4^{3-}$ , as amostras foram diluídas em água ultrapura (Milli-Q, Merck Millipore) até a concentração da

amostra estar dentro da faixa de concentração do método e posteriormente filtradas através de uma membrana de 0,22  $\mu\text{m}$  (Chromafil). Foi utilizado um sistema Dionex Thermo ICS 1500 equipado com um amostrador automático (Califórnia, EUA). Utilizou-se uma coluna analítica Dionex IonPac AS11-HC (2x250 mm) e uma coluna de proteção Dionex IonPac AG11-HC (2x50 mm). A fase móvel consistiu-se de KOH 25 mmol  $\text{L}^{-1}$  (autodiluição no sistema cromatográfico a partir do eluente EGC III KOH, Thermo), com uma vazão de 0,38  $\text{mL min}^{-1}$ . A curva de calibração para  $\text{P-PO}_4^{3-}$  foi estabelecida na faixa de concentração de 0,05 a 4,0  $\text{mg L}^{-1}$ , preparada a partir de diluições com água deionizada da solução padrão estoque 200  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  (Seven Anion Standard II, marca Thermo).

O potássio (K) foi determinado por fotometria de chama (B-462, Micronal), o cálcio (Ca) e o magnésio (Mg) foram quantificados por espectrometria de absorção atômica em chama (Varian). Os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF) e sólidos sedimentáveis (SSed) foram determinados de acordo com Apha (2022). O nitrogênio amoniacal total (NAT) foi analisado utilizando um método colorimétrico em um sistema de análise por injeção de fluxo (modelo 2500, FIALab Instruments, Seattle, EUA), empregando métodos adaptados de Rice *et al.* (2017) e descritos por Schierholt Neto *et al.* (2006). Todas as análises foram realizadas de acordo com Apha (2022).

## 2.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

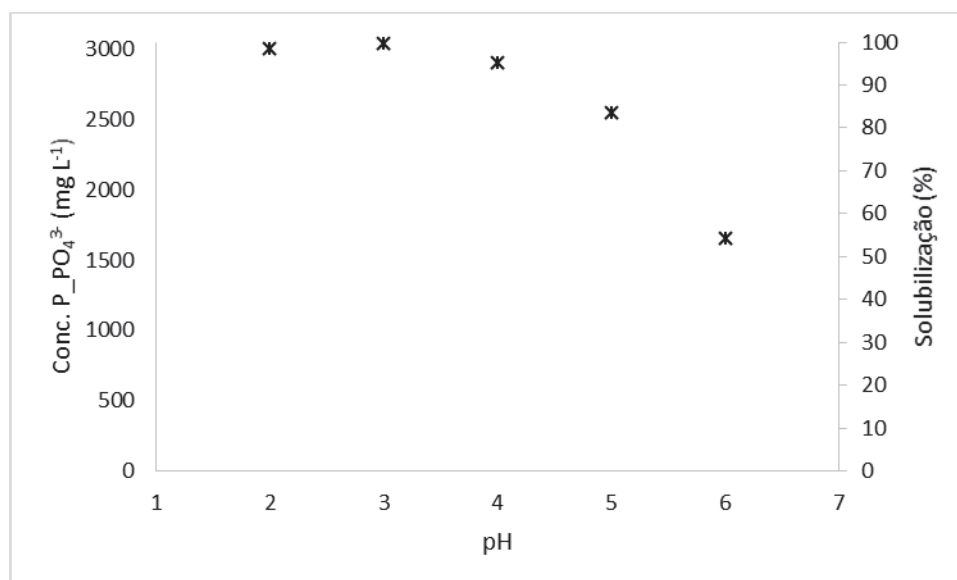
Os métodos estatísticos utilizados neste estudo foram aplicados com base em técnicas de análise descritiva e inferencial, visando garantir a precisão dos resultados. Foram realizados testes de hipótese (t de Student) empregados para comparar grupos e identificar relações significativas entre variáveis. O nível de confiança adotado foi de 95% (Montgomery; Runger, 2018).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 DETERMINAÇÃO DO pH DE TRABALHO E REQUISITO DE ÁCIDO

Os resultados obtidos demonstram a influência do pH na liberação de P na forma inorgânica ( $P-PO_4^{3-}$ ) a partir do digestato (Figura 2). À medida que o pH foi reduzido de 6 para 2, houve um aumento progressivo na concentração de  $P-PO_4^{3-}$  liberado, alcançando os valores de  $1657 \pm 16 \text{ mgL}^{-1}$  (pH 6),  $2545 \pm 7 \text{ mgL}^{-1}$  (pH 5),  $2907 \pm 10 \text{ mgL}^{-1}$  (pH 4),  $3001 \pm 31 \text{ mgL}^{-1}$  (pH 3) e  $3045 \pm 13 \text{ mgL}^{-1}$  (pH 2). Com nível de confiança de 95% os valores de  $P-PO_4^{3-}$  obtidos para os pH 2 e 3 foram estatisticamente equivalentes, por esse motivo o pH 3 foi considerado o mais adequado devido ao menor requisito de ácido em comparação ao pH 2.

Figura 2 – Concentração de  $P-PO_4^{3-}$  recuperado da fração sólida do digestato da CSTR<sub>saída</sub> com as respectivas percentagens de recuperação em função do pH



Fonte: o autor (2025)

A maior liberação de  $P-PO_4^{3-}$  em condições de pH ácido pode ser atribuída à solubilização de compostos fosfatados, como fosfatos adsorvido que ocorre devido à protonação do fosfato em ambientes de pH baixo. A concentração de P\_fostato aumentou de  $1657 \text{ mgL}^{-1}$  a pH 6 para  $3001 \text{ mgL}^{-1}$  a pH 3 (Figura 2), representando um aumento percentual de aproximadamente 45%.

A estabilidade observada entre pH 2 e 3 sugere que, nesse intervalo, a solubilização já atinge um patamar máximo, com o sistema próximo ao limite de equilíbrio químico para a liberação de P como demonstrado na Figura 3.

Fernández-Delgado *et al.* (2021) demonstraram que a acidificação otimiza a disponibilização de compostos fosfatados em resíduos orgânicos devido à solubilização de fosfatos. Neste estudo, a utilização do ácido sulfúrico possibilitou a liberação significativa do P presente nos resíduos avaliados.

O processo de acidificação da fração sólida do digestato para reduzir o pH requer volumes crescentes de ácido, devido à sua capacidade tamponante, representada principalmente pela alcalinidade presente no digestato (Kunz; Steinmetz; Amaral; Cestonaro, 2019). No presente estudo, ajustou-se, a partir dos dados experimentais, os volumes de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  necessários para ajustar a fração sólida para cada  $\text{m}^3$  de digestato. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 3. Esses dados indicam um aumento no consumo de ácido com a redução do pH, refletindo a significativa capacidade tamponante do digestato. Fangueiro *et al.* (2015) demonstraram que a acidificação de digestatos provenientes de resíduos agroindustriais exigiu volumes substanciais de ácido para alcançar pH abaixo de 5, devido à alta alcalinidade presente.

Tabela 3 – Demanda de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{CONC})}$  para ajustar o pH de  $1 \text{ m}^3$  de digestato do CSTR com a respectiva recuperação de  $\text{P-PO}_4^{3-}$

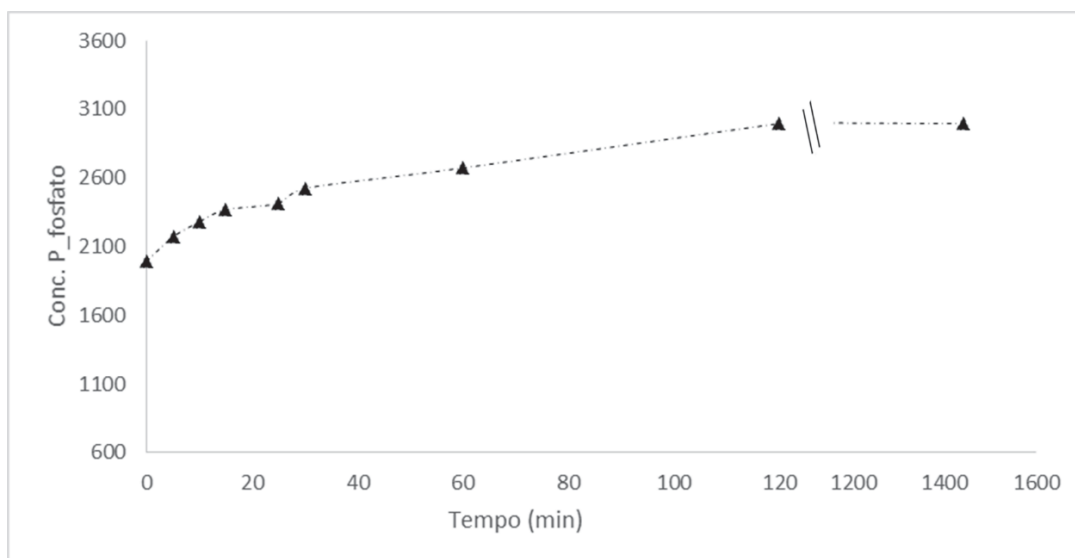
pH	Volume (L)	$\text{P-PO}_4^{3-} (\text{mg L}^{-1})$	Solubilização (%)
6	$5,12 \pm 0,08$	$1658 \pm 16$	$52 \pm 1,5$
5	$7,31 \pm 0,07$	$2545 \pm 7$	$80 \pm 2,3$
4	$7,64 \pm 0,04$	$2907 \pm 10$	$91 \pm 1,8$
3	$8,13 \pm 0,10$	$3045 \pm 31$	$95 \pm 1,9$
2	$9,21 \pm 0,06$	$3002 \pm 23$	$94 \pm 2,1$

Fonte: o autor (2025)

### 3.2 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE P DURANTE O TRATAMENTO ÁCIDO DA FRAÇÃO SÓLIDA DO DIGESTATO

As análises dos dados de liberação de  $P-PO_4^{3-}$  do digestato ao longo do tempo revelaram um aumento acentuado na concentração de P nos primeiros 120 minutos de reação, seguido por uma estabilização até 1440 minutos. Inicialmente, a concentração de  $P-PO_4^{3-}$  foi de aproximadamente  $1988 \pm 25 \text{ mgL}^{-1}$ , atingindo cerca de  $2981 \pm 17 \text{ mgL}^{-1}$  em 120 minutos, o que representa um incremento de aproximadamente 50%, como demonstrado na Figura 3.

Figura 3 – Cinética de liberação de  $P-PO_4^{3-}$  para a fração sólida da  $CSTR_{saída}$  após decantação, para avaliar o tempo de retenção hidráulica (TRH) necessário para a solubilização ácida do  $P-PO_4^{3-}$



Fonte: o autor (2025)

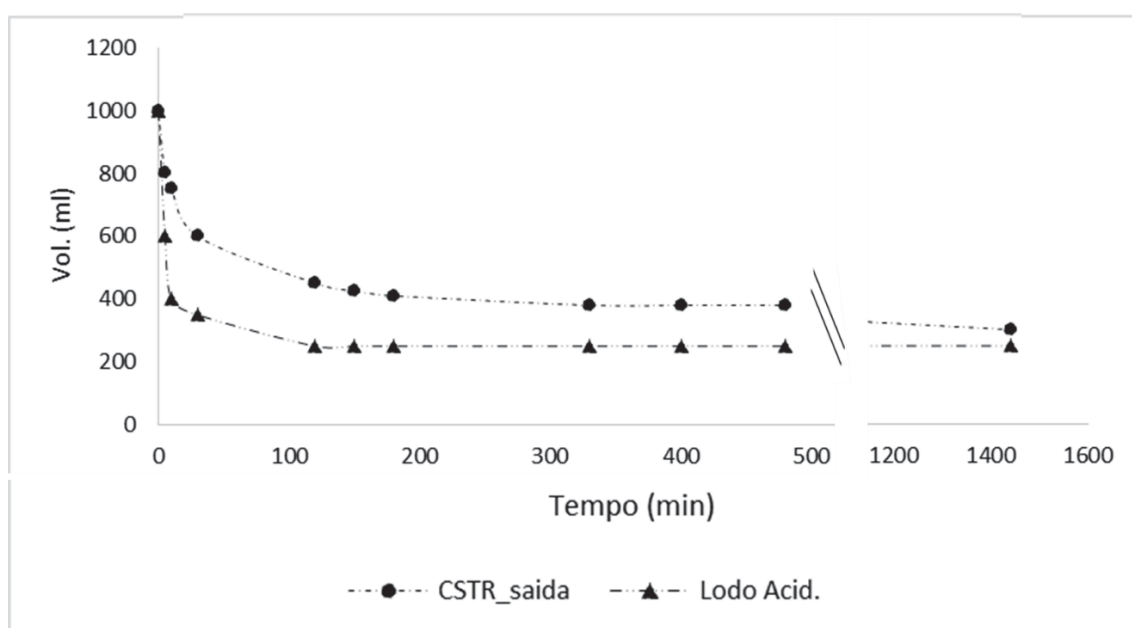
Esse comportamento é consistente com estudos que investigaram a solubilização de P por meio da acidificação de digestatos e resíduos orgânicos, em que a acidificação promove a conversão de formas insolúveis de P em formas solúveis, aumentando sua disponibilidade na fase líquida (Fernández-Delgado *et al.*, 2022). Além disso eles indicam que a maior parte do P presente no digestato se encontra na forma de ortofosfato solúvel, que pode formar compostos insolúveis ou se ligar à matéria orgânica (Fernández-Delgado *et al.*, 2022). O ajuste do pH é fundamental para a eficiência da solubilização, pois influencia diretamente a formação desses compostos (Fernández-Delgado *et al.*, 2022).



### 3.3 TRH DOS TANQUES DE DECANTAÇÃO DEC1 E DEC2

Os resultados deste estudo (Figura 4) demonstram uma redução significativa no volume de lodo ao longo do tempo de decantação. A concentração de sólidos sedimentáveis (SSed) sofreu variações em função do tempo de sedimentação, alcançando  $800 \text{ mL L}^{-1}$  após 5 minutos e  $750 \text{ mL L}^{-1}$  em 10 minutos. Após 30 minutos, o volume reduziu para  $600 \text{ mL L}^{-1}$ , atingindo  $420 \text{ mL L}^{-1}$  em 60 minutos. Observou-se uma estabilização próxima de  $380 \text{ mL L}^{-1}$  entre 330 e 480 minutos, com uma redução adicional para  $300 \text{ mL}$  após 1440 minutos.

Figura 4 – Curva de sedimentabilidade do Lodo CSTR e Lodo Acid, para avaliar o TRH necessário para as separações sólido-líquido



Fonte: o autor (2025)

Para o lodo pós acidificação (Figura 4) os resultados obtidos demonstram uma redução significativa no volume de lodo acidificado ao longo do tempo de decantação. Inicialmente, após 5 minutos  $600 \text{ mL L}^{-1}$  de SSed foram obtidos reduzindo para  $400 \text{ mL L}^{-1}$  em 10 minutos. Após 30 minutos, o volume reduziu para  $350 \text{ mL L}^{-1}$ , atingindo  $300 \text{ mL L}^{-1}$  em 60 minutos. Observou-se que, a partir de 60 minutos até 1440 minutos (24 horas), o volume de lodo

permaneceu constante em 205 mL L<sup>-1</sup>, indicando que a maior parte da decantação efetiva ocorreu nos primeiros 60 minutos.

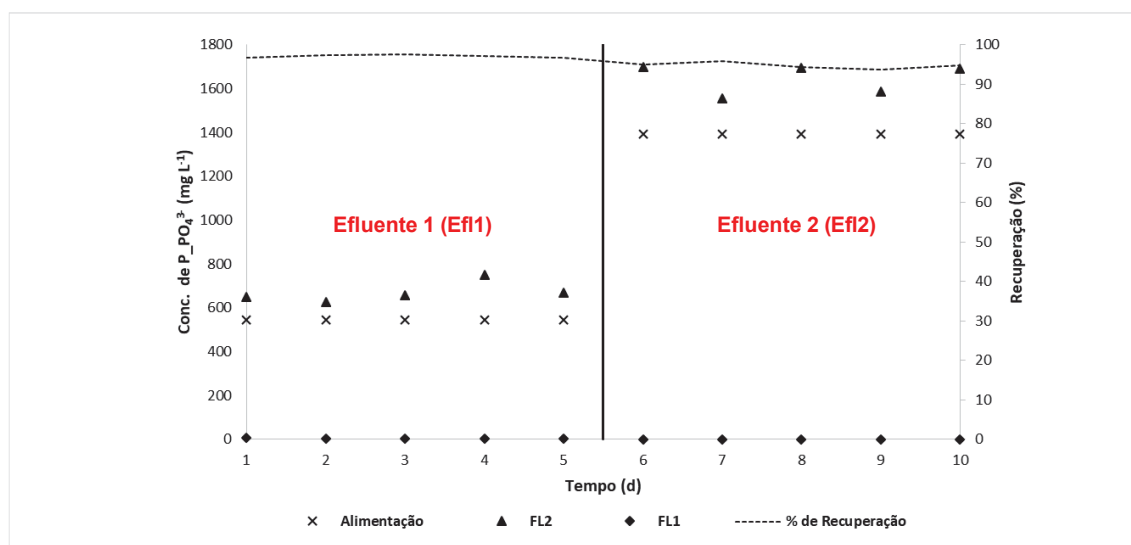
Os resultados encontrados corroboram outros estudos realizados. Amanatidou *et al.* (2014) investigaram a sedimentação de lodo e observaram que a maior parte da sedimentação ocorreu nas primeiras horas, com uma estabilização subsequente do volume de lodo. Da mesma forma, o estudo de Zieliński *et al.* (2017) sobre a decantação de lodo indicou uma redução significativa do volume nos primeiros 60 minutos, seguida por uma diminuição mais gradual no volume do lodo.

Regueiro *et al.* (2016) demonstraram que a acidificação de efluente suinícola propiciou alterações nas suas propriedades físico-químicas do efluente. Além disso, essas alterações possibilitaram uma separação mais eficiente. Esses achados corroboram os resultados obtidos neste estudo, uma vez que a acidificação do digestato promoveu uma melhoria significativa no processo de separação sólido-líquido, o que implica a necessidade de TRHs menores e, consequentemente, decantadores de menor dimensão.

### 3.4 REATOR EM FLUXO SEMICONTÍNUO PARA SOLUBILIZAÇÃO DE P.

Devido à variabilidade das concentrações de P em plantas de tratamento de efluentes da suinocultura, como demonstrado por Cândido *et al.* (2022), dois cenários foram testados. O primeiro foi para um digestato com menor concentração ( $P_{\text{tot}}$  546 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> L<sup>-1</sup>), e o segundo com um digestato com maior concentração ( $P_{\text{tot}}$  1393 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> L<sup>-1</sup>), apresentados na Figura 5. Os resultados demonstram a robustez do processo, pois apesar das variações nas concentrações, o percentual de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na fração líquida acidificada para os cinco dias analisados no primeiro momento foi de 96,91 ±0,35% e para o segundo cenário de 97,34 ±0,40%.

Figura 5 – Concentração de  $P-PO_4^{3-}$  de cada fração ( $mg\ L^{-1}$ ) para os dois efluentes estudados



FL1 Fração líquida residual pré-acidificada  
 FS2 Fração sólida residual após acidificação  
 FL2 Fração líquida rica P pós acidificação

\*Recuperação (%) =  $100 \cdot ((CFL2 \cdot VFL2) / (CAI \cdot VAI))$ . CFL2 (concentração da fração líquida 2); VFL2 (volume da fração líquida 2); CAI (concentração da alimentação); VAI (volume alimentação)

Fonte: o autor (2025)

Foram realizadas análises estatísticas comparando o percentual das concentrações de P nas frações: primeira fração (FL1) e segunda fração (FL2), bem como na fração sólida da segunda separação (FS2) para ambos os efluentes. Utilizou-se o teste t de Student para amostras independentes, com nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ). Os resultados indicaram que não há diferenças estatisticamente significativas entre os percentuais de P das frações FL1, FL2 e FS2 para ambos os cenários, o que demonstra a robustez do processo. O balanço de massa para o P de cada um dos efluentes é apresentado na Tabela 4, em que as saídas são FS2, FL1 e FL2.

Tabela 4 – Balanço de massa para o  $P-PO_4^{3-}$  ( $mg\ L^{-1}$ ) durante o processo de solubilização

	Entrada	FS2	FL2	FL1
<b>Efluente 1</b>	$546 \pm 15$	$1,91 \pm 0,22$	$542 \pm 1,28$	$2,52 \pm 1,07$
<b>Efluente 2</b>	$1393 \pm 57$	$14,43 \pm 2,21$	$1378 \pm 2,55$	$1,01 \pm 0,34$

Fonte: o autor (2025)

Estudos anteriores corroboram esses achados, demonstrando que a acidificação seguida de precipitação química é eficaz na recuperação de P de digestatos (Seckin *et al.*, 2024). Por exemplo, Seckin *et al.* (2024) relataram a precipitação de fosfato de cálcio a partir de efluentes acidificados, resultando em alta eficiência de remoção de P (maior que 95%). Além disso, a utilização de agentes químicos como hidróxido de cálcio tem sido destacada como uma estratégia viável para a recuperação de P (Suzin *et al.*, 2018). O processo de acidificação seguido de dupla separação sólido-líquido mostrou-se eficaz na solubilização e recuperação de P de digestatos, especialmente em efluentes com maior concentração inicial de P (Seckin *et al.*, 2024).

### 3.5 RECUPERAÇÃO DE P

Para recuperar fosfato de cálcio de efluentes acidificados, foram analisadas amostras com concentrações de  $P_{\text{tot}}$  de  $546 \pm 11 \text{ mgL}^{-1}$  e  $1.393 \pm 17 \text{ mgL}^{-1}$ . Após a acidificação, as frações líquidas apresentaram P-fostato de  $1.339 \pm 94 \text{ mgL}^{-1}$  e  $3.290 \pm 135 \text{ mgL}^{-1}$ , respectivamente. Para ajustar o pH e promover a precipitação do fosfato de cálcio, foram necessários em duplicata  $35 \pm 2 \text{ mL}$  de solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  para cada 1L de FL2 (menor concentração de  $P_{\text{tot}}$ ) e  $80,67 \pm 3 \text{ mL}$  para cada 1L de FL2 (maior concentração de  $P_{\text{tot}}$ ), obtendo-se as razões molares de Ca/P, tem-se 3,66 e 3,42 respectivamente.

Em condições ideais a razão molar teórica Ca/P seria 1,5. No entanto outros minerais também podem ser formados, como a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), um dos minerais mais comuns em sistemas de precipitação, que apresenta uma razão teórica de aproximadamente 1,67, de acordo com o descrito por Adam *et al.* (2009) e Viancelli *et al.* (2015). No entanto, essa proporção pode variar consideravelmente em função de diversos fatores, como o tipo de fosfato formado, as condições físico-químicas do meio reacional (pH, temperatura, tempo de reação), a composição do efluente e a presença de íons interferentes (Viancelli *et al.*, 2015).

Nos experimentos realizados neste estudo, foram observadas razões molares de Ca/P de 3,66 e 3,42. Esses valores são superiores àquelas

proporções teóricas esperadas para as formas mais comuns de fosfato de cálcio (1,5). Essa variação pode ser atribuída, principalmente, à presença de cálcio em excesso no sistema reacional, o qual pode não ter sido completamente incorporado aos precipitados formados. Em situações como essa, é comum que haja a formação de compostos amorfos ou não estequiométricos, ou ainda que parte do cálcio permaneça em solução ou seja adsorvido fisicamente sobre as partículas sólidas, sem participar efetivamente da reação de precipitação (Luyckx; Correia; Van Caneghem, 2021).

Chen *et al.* (2023) e Liu *et al.* (2023) demonstram que, sob condições de supersaturação ou excesso de cátions, é possível obter precipitados ricos em cálcio com diferentes graus de cristalinidade, o que reforça a possibilidade de formação de fases intermediárias ou misturas de compostos. Dessa forma, os valores de razão Ca/P encontrados neste trabalho, apesar de estarem acima do intervalo teórico, são coerentes com o comportamento já descrito na literatura para sistemas de recuperação de P em efluente da suinocultura como o caso descrito por Suzin *et al.* (2018) (Ca/P 3,0).

Estudos de recuperação de P que envolvem acidificação seguida de precipitação via formação de fosfato de cálcio corroboram os resultados. Szogi, Vanotti e Shumaker demonstraram que a capacidade de recuperação de P foi de aproximadamente 95%. Nos resultados dos experimentos realizados, a recuperação de P na forma de fosfato de cálcio atingiu  $97,09 \pm 0,37\%$  para efluentes com menor concentração de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  e  $94,75 \pm 0,79\%$  para efluentes com maior concentração em relação à concentração inicial (546 e 1393 mg L<sup>-1</sup> respectivamente).

A fração líquida acidificada resultante do processo de recuperação de P apresentou concentrações de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  de 669 mgL<sup>-1</sup> e 1645 mgL<sup>-1</sup>, correspondendo a aproximadamente 21,60 mmolL<sup>-1</sup> e 53,10 mmolL<sup>-1</sup>, respectivamente. O potencial máximo de recuperação de P, estimado em torno de 97%, foi confirmado experimentalmente, alcançando eficiências de 94% e 97% por meio da precipitação na forma de fosfato de cálcio.

Para ambos os experimentos, utilizou-se um volume fixo de 300 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), com concentração e vazão constantes para simular condições operacionais de plantas de biogás. A eficiência do processo foi quantificada pela relação entre fósforo recuperado e ácido consumido ( $\text{g P L H}_2\text{SO}_4^{-1}$ ). Para os efluentes analisados, os valores obtidos foram  $65,20 \pm 0,45 \text{ g P L H}_2\text{SO}_4^{-1}$  e  $162,34 \pm 1,20 \text{ g P L H}_2\text{SO}_4^{-1}$ , respectivamente. Em contraste, a extração convencional de fósforo a partir de rochas fosfáticas apresentou eficiência significativamente superior:  $265,22 \pm 3,10 \text{ g P L H}_2\text{SO}_4^{-1}$  (Efma, 2000).

A comparação entre os métodos de recuperação de P revelou que a recuperação de fósforo a partir de efluentes demandou 4,06 vezes (efluente de baixa concentração) e 1,63 vezes (efluente de alta concentração) mais ácido sulfúrico em relação à mineração. Esses resultados corresponderam a uma recuperação de  $530,11 \pm 2,02 \text{ g de P}$  (efluente de baixa concentração) e  $1319,87 \pm 11,00 \text{ g de P}$  (efluente de alta concentração), com um consumo fixo de  $8,13 \pm 0,10 \text{ L de H}_2\text{SO}_4$  por  $\text{m}^3$  de efluente tratado em ambos os casos.

A precipitação de P como fosfato de cálcio é uma técnica amplamente utilizada devido à sua eficiência e simplicidade operacional (Suzin *et al.*, 2018). No entanto, outras rotas de recuperação, como a precipitação de estruvita, também poderiam ser viáveis. Considerando que as concentrações de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  de  $12,96 \text{ mmol/L}$  e  $31,84 \text{ mmol/L}$  nas frações líquidas acidificadas, e as concentrações de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ) de  $154 \text{ mg/L}$  e  $233 \text{ mg/L}^{-1}$ , correspondendo a aproximadamente  $10,67 \text{ mol/L}$  e  $16,07 \text{ mmol/L}^{-1}$ , respectivamente, observa-se que o P está presente em concentrações superiores às do íon amônio, como observado na Tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização da FL2 para os efluentes testados

FL2	$\text{P-PO}_4^{3-} (\text{mg L}^{-1})$	$\text{N-NH}_3 (\text{mg L}^{-1})$	$\text{P-PO}_4^{3-} (\text{mmol L}^{-1})$	$\text{N-NH}_3 (\text{mmol L}^{-1})$	$\text{P/N (mol mol}^{-1})$
Efluente 1	$1339 \pm 47$	$154 \pm 17$	$21,60 \pm 1,52$	$10,67 \pm 1,21$	2,02
Efluente 2	$3290 \pm 68$	$233 \pm 27$	$53,06 \pm 2,19$	$16,07 \pm 1,93$	3,30

Fonte: o autor (2025)

Para a precipitação de estruvita, seria necessário suplementar amônio e magnésio ( $363 \pm 27 \text{ mg/L}^{-1}$ ), pois estudos indicam que a suplementação de

magnésio é crucial para otimizar a recuperação de P na forma de estruvita. Por exemplo, a adição de cloreto de magnésio ou hidróxido de magnésio tem sido empregada para ajustar a razão molar  $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ , promovendo a formação de cristais de estruvita e alcançando eficiências de remoção de P superiores a 90%.

## 4 CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou a viabilidade técnica da recuperação de P de digestatos suínícolos por meio da acidificação e subsequente precipitação como fosfato de cálcio. A acidificação até pH 3 maximizou a liberação de P ( $\sim 3000 \text{ mg L}^{-1}$ ), com menor consumo de ácido em comparação a pHs mais baixos, estabelecendo essa condição como ponto ótimo de operação. A cinética de liberação indicou que o equilíbrio do sistema é alcançado em até 120 minutos, permitindo otimização do tempo de processo.

A precipitação com hidróxido de cálcio resultou em eficiências superiores a 94%, atingindo até 97% de recuperação, com desempenho consistente mesmo diante de diferentes concentrações de P. Além disso, a acidificação promoveu sedimentação mais rápida e redução significativa do volume de lodo, favorecendo a eficiência da separação sólido-líquido e a viabilidade do processo em escala real.

Embora o consumo de ácido por massa de P recuperado seja superior aos valores da extração mineral convencional a partir de rochas fosfáticas, a estratégia apresenta vantagens ambientais e operacionais, especialmente em contextos voltados à economia circular. A caracterização das frações líquidas também evidenciou potencial para a recuperação complementar via estruvita, desde que ajustadas as razões molares  $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ .

Assim, a integração entre acidificação controlada, separação físico-química e precipitação seletiva constitui uma rota promissora para a valorização de P em efluentes agroindustriais, contribuindo para a gestão sustentável de nutrientes e redução da dependência de fontes não renováveis.



#### 4 REFERÊNCIAS

ABED, S. N.; ALMUKTAR, S. A.; SCHOLZ, M. Treatment of contaminated greywater using pelletised mine water sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 10-23, jul. 2017.

ADAM, C. *et al.* Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. **Waste Management**, v. 29, n. 3, p. 1122-1128, 2009.

AMANATIDOU, E. *et al.* Evaluating sedimentation problems in activated sludge treatment plants operating at complete sludge retention time. **Water Research**, v. 69, p. 20-29, fev. 2015.

BRASILEIRA, S. *et al.* **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Sbera – Embrapa Suínos e Aves, 2019.

CÂNDIDO, D. *et al.* Integration of swine manure anaerobic digestion and digestate nutrients removal/recovery under a circular economy concept. **Journal of Environmental Management**, v. 301, p. 113825, jan. 2022.

CHEN, Z. *et al.* Effects of adding paper-making sludge on yield and properties of extracted products from sewage sludge and enrichment of apatite inorganic phosphorus. **Fuel**, v. 347, p. 128473, 2023.

CORONA, F. *et al.* Study of pig manure digestate pre-treatment for subsequent valorisation by struvite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 19, p. 24731-24743, 3 maio 2021.

DEL VALLE VELASCO, C.; VANEECKHAUTE, C.; FABRICE, B. A method to characterize precipitated minerals in organic waste and their transformation by anaerobic digestion: Focus on phosphorus. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111186, dez. 2023.

EFMA. Disponível em:

<http://www.efma.org/Publications/BAT%202000/Bat04/section04.asp%3E>.

Acesso em: 2 mar. 2025.

FERNÁNDEZ-DELGADO, M. *et al.* Phosphorus recovery from organic waste for its agronomic valorization: technical and economic evaluation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 97, n. 1, p. 167-178, 30 jan. 2022.

LIU, H. *et al.* Phosphorus recovery from municipal sludge-derived hydrochar:

Insights into leaching mechanisms and hydroxyapatite synthesis. **Water Research**, v. 241, p. 120138, 2023.

LIU, Z. G. *et al.* Development and simulation of a struvite crystallization fluidized bed reactor with enhanced external recirculation for phosphorous and ammonium recovery. **Science of the Total Environment**, v. 760, p. 144311, 2021.

LUYCKX, L.; CORREIA, D. S.; VAN CANEGHEM, J. Linking phosphorus extraction from different types of biomass incineration ash to ash mineralogy, ash composition and chemical characteristics of various types of extraction liquids. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 5235-5248, 2021.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018

REGUEIRO, I. *et al.* Animal Slurry Acidification Affects Particle Size Distribution and Improves Separation Efficiency. **Journal of Environmental Quality**, v. 45, n. 3, p. 1096-1103, maio 2016.

SECKIN, İ. Y. *et al.* Acidification and alkali precipitation for phosphorus recovery from municipal digested sludge. **Water and Environment Journal**, v. 38, n. 2, p. 259-268, 27 maio 2024.

SUZIN, L. *et al.* Chemical Removal of Phosphorus from Swine Effluent: the Impact of Previous Effluent Treatment Technologies on Process Efficiency. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 11, p. 341, 20 nov. 2018.

VIANCELLI, A. *et al.* Pathogen inactivation and the chemical removal of phosphorus from swine wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 263, 2015.

XU, S. *et al.* Phosphorus transformation behavior and phosphorus cycling genes expression in food waste composting with hydroxyapatite enhanced by phosphate-solubilizing bacteria. **Bioresource Technology**, v. 376, p. 128882, maio 2023.

ZIELIŃSKI, M. *et al.* Enhancement of sedimentation and coagulation with static magnetic field. **E3S Web of Conferences**, v. 22, p. 00203, 7 nov. 2017.

## 5 CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho demonstrou a importância da caracterização e recuperação do fósforo a partir de digestatos, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias eficientes de reaproveitamento desse nutriente essencial. O primeiro estudo evidenciou que o efluente do reator CSTR apresenta o maior potencial para recuperação de fósforo, devido à sua elevada carga diária de P inorgânico e à predominância de formas mais facilmente recuperáveis por precipitação química. No entanto, aproximadamente 50% do P inorgânico estava na forma  $P_{ac-hid}$ , indicando a necessidade de um pré-tratamento para maximizar a recuperação.

O segundo estudo complementa essa análise ao demonstrar que a solubilização ácida é um método eficaz para tornar o fósforo disponível para recuperação. O pH 3 foi identificado como a condição ideal, garantindo alta eficiência com menor consumo de ácido. Além disso, o processo de acidificação seguido de precipitação química com hidróxido de cálcio mostrou-se altamente eficaz, permitindo a recuperação de fósforo na forma de fosfato de cálcio com taxas superiores a 94%.

A correlação entre os estudos reforça que, para a recuperação eficiente de fósforo, é essencial considerar tanto a caracterização inicial das frações de P no digestato quanto a seleção de um método adequado para recuperação. A combinação de fracionamento químico, solubilização ácida e precipitação demonstrou ser uma estratégia robusta, viável e replicável para a recuperação sustentável de fósforo para o efluente do CSTR. Dessa forma, os resultados obtidos oferecem subsídios relevantes para a implementação de tecnologias voltadas à reciclagem de P a partir de resíduos orgânicos, contribuindo para a mitigação da escassez desse recurso e para a sustentabilidade ambiental.

## 6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, que investigou o fracionamento e a distribuição do P em um sistema de tratamento de dejetos suinícolas, além desenvolver um reator de solubilização de  $P-PO_4^{3-}$  e avaliar a recuperação deste a partir da precipitação química na forma de fosfato de cálcio, recomenda-se para trabalhos futuros:

**Escalonamento do Processo:** realizar estudos em escala piloto e industrial para validar a viabilidade técnica e econômica do processo em diferentes tipos de digestatos.

**Valorização do Produto Final:** investigar o potencial de utilização do fosfato de cálcio recuperado como fertilizante agrícola ou como matéria-prima para indústrias químicas ou na ração animal.

**Otimização de Recursos:** explorar métodos alternativos de precipitação, como o uso de reagentes químicos mais acessíveis ou subprodutos industriais, para reduzir custos operacionais.

**Avaliação Ambiental:** realizar estudos de impacto ambiental para avaliar a sustentabilidade do processo, especialmente considerando o consumo de reagentes químicos e a gestão do lodo residual (ACV).

**Exploração de Diferentes Matrizes:** ampliar o estudo para digestatos de diferentes origens, como resíduos urbanos e agroindustriais, a fim de validar a universalidade da tecnologia.