

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA E AMBIENTAL

DISSERTAÇÃO

PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA
BOVINOCULTURA LEITEIRA E LIXIVIADO DE
COMPOSTAGEM DE ESTERCO DE CAVALO

Aolibama da Silva de Moraes

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

**PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA
BOVINOCULTURA LEITEIRA E LIXIVIADO DE
COMPOSTAGEM DE ESTERCO DE CAVALO**

AOLIBAMA DA SILVA DE MORAES

Sob a Orientação do Pesquisador/Professor
Dr. Caio de Teves Inácio

e Co-orientação do Pesquisador/Embrapa Agrobiologia
Dr. Marco Antônio de Almeida Leal

Dissertação submetida como requisito para a obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Agrícola e Ambiental**, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de Concentração em Meio Ambiente.

Seropédica, RJ
2020

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento
Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M 827p Moraes, Aolibama da Silva de, 1988-
PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA
BOVINOCULTURA LEITEIRA E LIXIVIADO DE COMPOSTAGEM DE
ESTERCO DE CAVALO / Aolibama da Silva de Moraes. -
Seropédica - RJ, 2020
47 f.

Orientador: Caio de Teves Inácio.
Coorientador: Marco Antônio de Almeida Leal.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL, 2020.

1. Estruvita-(K). 2. lixiviado. 3. compostagem. I.
Inácio, Caio de Teves, 1974-, orient. II. Leal, Marco
Antônio de Almeida, -, coorient. III Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL. IV.
Título.

“O presente estudo foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E
AMBIENTAL.**

AOLIBAMA DA SILVA DE MORAES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Agrícola e Ambiental**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de concentração em Meio Ambiente.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28 / 05 / 2020.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da Banca:

Caio de Teves Inácio. Dr. Embrapa Solos. (Orientador/Presidente da banca)

Alexandre Lioi Nascentes. Dr. UFRRJ.

David Vilas Boas de Campos. Dr. Embrapa Solos.



Emitido em 25/09/2020

HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 55/2020 - IT (12.28.01.27)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 25/09/2020 12:38)

ALEXANDRE LIOI NASCENTES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEPTOENG (12.28.01.00.00.00.44)
Matrícula: 1759225

(Assinado digitalmente em 25/09/2020 17:32)

CAIO DE TEVES INÁCIO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 028.933.757-74

(Assinado digitalmente em 25/09/2020 12:57)

DAVID VILAS BOAS DE CAMPOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 030.175.957-06

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **55**, ano: **2020**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, data de emissão: **25/09/2020** e o código de verificação: **f69d9b820e**

DEDICATÓRIA

*Em memória de minha amada mãe,
Raquel Monteiro da Silva por todo
amor, dedicação e apoio.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus por me fortalecer, por me amparar com todo o seu amor, me concedendo sabedoria para ultrapassar os momentos difíceis para nunca desistir da caminhada.

Em memória de minha querida e amada mãe, Raquel Monteiro da Silva por todo amor e incentivo, à minha querida irmã, Azenate da Silva de Moraes, a minha amada sobrinha Raquel Monteiro dos Santos, a minha querida prima Daniele Silva e ao meu companheiro, Jonas Dias de Almeida, sou grata a vocês por toda paciência, amor, companheirismo, amizade, cumplicidade e por sempre me incentivarem.

À todos os familiares por me apoiarem.

Aos meus queridos amigos, Ricardo Amaro, Carina Soares, Mariane Pessanha, Surama Paes, Johnatan Marchiori por todo apoio, auxílio e carinho.

Aos meus orientadores, Dr. Caio de Teves Inácio, Dr. Marco Antônio de Almeida Leal, pela orientação e apoio.

Ao Dr. Alexandre Lioi Nascentes e Dr. David Vilas Boas de campos, pela participação e por suas contribuições como membros da banca.

À Dra. Ioná Rech, Dr. Diego Macedo Veneu e Dr. David Campos, por suas contribuições técnicas durante o desenvolvimento da pesquisa.

À Embrapa Solos e Embrapa Agrobiologia por me fornecer todo aparato técnico, estrutura laboratorial e por todo apoio.

À equipe do laboratório de fertilizantes da Embrapa Solos, Bianca Matos, á Analista Felícia de Jesus, ao Pesquisador Sebastião Salgado e Gílson Gregoris, pelo apoio técnico.

Aos colaboradores do laboratório de fertilizantes da Embrapa Solos, Patrícia Magalhães, Yorrana Lopes e Elyakyn por todo auxílio.

À equipe do laboratório de Química agrícola e do laboratório de Agricultura orgânica, da Embrapa Agrobiologia, Éder Ferreira, Edinelson Gomes e Rosinaldo Feital, pelo apoio técnico.

À Universidade Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade de estudo e por me fornecer a sua estrutura acadêmica.

À CAPES, pelo fomento para desenvolver a pesquisa.

RESUMO

MORAES, Aolibama da Silva de. **Precipitação de estruvita em águas residuárias da bovinocultura leiteira e lixiviado de compostagem de esterco de cavalo.** 2020. 47 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental). Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ, 2020.

A recuperação de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio para uso agrícola a partir de águas residuárias de processos agropecuários pode ser feita pela formação de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que é um mineral cristalino estável a pH alcalino e promissor como fertilizante de liberação lenta em solos de pH ácido. Esta pesquisa teve por objetivo avaliar a viabilidade técnica da precipitação de estruvita com dois efluentes distintos: lixiviado de compostagem de esterco de cavalo e sobras de hortaliças (L.C) e água residuária da bovinocultura leiteira (ARBL). O experimento foi realizado em bancada com uso do reagente MgCl_2^+ como fonte de magnésio e dos reagentes KH_2PO_4 e H_3PO_4 como fontes de fosfato. Foi avaliado a variação de pH (8, 8,5, 9 e 10) buscando as melhores condições de precipitação. As análises de caracterização dos precipitados foram feitas por energia dispersiva de raios-X. A ARBL e o L.C apresentaram teores de nitrogênio amoniacal igual a 113 e 217 mg L^{-1} , e potássio com 140 e 2.256 mg L^{-1} , respectivamente. O pH 8, 9 e 10 para a formação de precipitados em L.C e pH (8,5) para ARBL, foram considerados adequados tanto para a formação de estruvita-(N) quanto para estruvita (N) e (K), respectivamente. A formação de estruvita-(N) na ARBL foi considerada fraca, demonstrando necessidade de maiores ajustes na metodologia. Ressalta-se a intensa formação de estruvita-(K) ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) no L.C, originalmente com alta concentração de potássio (>2000 ppm) como uma promissora técnica de recuperação deste nutriente. Recomendando-se mais estudos sobre o tema por se tratar de uma metodologia ainda não descrita em literatura para formação de estruvita (-N e -K) em L.C.

Palavras-chave: Estruvita-(K), lixiviado, compostagem.

ABSTRACT

MORAES, Aolibama da Silva de. **Struvite precipitation in wastewater from dairy cattle and horse manure compost leachate**. 2020. 47 p. Dissertation (Master in Agricultural and Environmental Engineering). Institute of Technology. Engineering Department, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica-RJ, 2020.

The recovery of nutrients such as phosphorus and nitrogen for agricultural use from wastewater from agricultural processes can be done by the formation of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), which is a crystalline mineral stable at alkaline pH and promising as a slow release fertilizer in acid pH soils. This research aimed to evaluate the technical feasibility of struvite precipitation with two distinct effluents: compost leach from horse manure and leftover vegetables (L.C) and wastewater from dairy cattle (ARBL). The experiment was carried out on a bench using the reagent MgCl_2 + as a source of magnesium and the reagents KH_2PO_4 and H_3PO_4 as sources of phosphate. The pH variation (8, 8.5, 9 and 10) was evaluated looking for the best precipitation conditions. The characterization analyzes of the precipitates were made by X-ray dispersive energy. The ARBL and the L.C showed levels of ammoniacal nitrogen equal to 113 and 217 mg L⁻¹, and potassium with 140 and 2,256 mg L⁻¹, respectively. The pH 8, 9 and 10 for the formation of precipitates in L.C and pH (8.5) for ARBL, were considered suitable both for the formation of struvite- (N) and for struvite- (N) and (K), respectively. The formation of struvite- (N) in the ARBL was considered weak, demonstrating the need for further adjustments in the methodology. The intense formation of struvite- (K) ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in the L.C, originally with a high concentration of potassium (> 2000 ppm), stands out as a promising technique for the recovery of this nutrient. Further studies on the topic are recommended because it is a methodology not yet described in the literature for struvite formation (-N and -K) in L.C.

Keywords: Struvite- (K), leachate, compost.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Critérios de Padrões de lançamento regidos pela resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente/2011.....	14
Tabela 2: Frações essenciais constituintes do lixiviado.	16
Tabela 3: Diferentes matrizes e suas funcionalidades de acordo com sua eficiência para remoção de nutrientes conforme revisão de Kumar & Pal (2015).....	17
Tabela 4: Resultados das análises químicas da ARBL e L.C. Embrapa Agrobiologia – Seropédica km 47 Seropédica/RJ, 2020.....	30
Tabela 5: Parâmetros de sólidos totais de ARBL e L.C.	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruvita precipitada em tubulações de sistemas de tratamentos de efluentes.	18
Figura 2: Forma estrutural do cristal de estruvita.	19
Figura 3: Fragmentos reativos para formar estruvita.	20
Figura 4: Local de coleta do experimento, Fazendinha Agroecológica (SIPA), localizada no R.B, 1048 - Ecologia, no município de Seropédica – RJ.	23
Figura 5: Local de coleta do experimento, Fazendinha Agroecológica (SIPA), localizada no R.B, 1048 - Ecologia, no município de Seropédica – RJ. A) Curral; B) Tanque esterqueira.....	23
Figura 6: Local de coleta do experimento, município de Teresópolis-RJ, Rancho SFP LTDA.	24
Figura 7: Local de coleta do experimento, município de Teresópolis-RJ, Rancho São Francisco de Paula (SFP- LTDA). A) Cultivo protegido de hortaliças; B) Área de produção de compostagem; C) Calha de escoamento de lixiviado de compostagem; D) Tanque de coleta de Lixiviado de compostagem.....	24
Figura 8: Fluxograma para determinar o teor de sólidos totais das amostras de água residuária de bovinocultura leiteira e lixiviado de compostagem.	26
Figura 9: Fluxograma do processo para formação da estruvita em água residuária de bovinocultura leiteira.	27
Figura 10: Fluxograma do processo para formação da estruvita em lixiviado de compostagem de esterco de cavalo.....	28
Figura 11: Difratoograma de estruvita padrão.	32
Figura 12: Difratoograma de raio-x da amostra de mineral formado a partir de água residuária de bovinocultura leiteira pH 8,5.	33
Figura 13: Difratoograma de estruvita-K junto a outros minerais.	33
Figura 14: Difratoograma de raio-x da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem a pH 8. (*Estruvita-N; ♦ Estruvita-K).	34
Figura 15: Difratoograma de raio-x da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem a pH 9. (*Estruvita-N; ♦ Estruvita-K).	35
Figura 16: Difratoograma de raio-x da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem em pH 10 (*Estruvita-N; ♦ Estruvita-K e • Hazenita).	36

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
HIPÓTESE CIENTÍFICA	13
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 Geral	13
2.2 Específicos	13
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	14
3.1 Águas residuárias	14
3.1.2 Água residuária da bovinocultura leiteira.....	14
3.1.3 Lixiviado de compostagem	15
3.2 Recuperações de nutrientes em águas residuárias por precipitação de cristais de estruvita.....	16
3.2 Precipitação por cristalização de estruvita	17
3.3.1 Fatores relevantes na precipitação de estruvita	20
3.3.2 Uso da estruvita no solo	21
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	22
4.1 Áreas de Coleta do Material.....	22
4.2 Procedimentos Metodológicos	25
4.2.1 Caracterização elementar da ARBL e L.C.	25
4.3 Precipitações de estruvita da ARBL e L.C.	26
4.3.1 Procedimentos laboratoriais de precipitação para ARBL.....	26
4.3.2 Procedimentos laboratoriais de precipitação para L.C.....	27
4.3.3 Técnica de Difração de Raio-X (DRX)	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Caracterizações químicas da água residuária de bovinocultura leiteira e do lixiviado de compostagem.	29
5.1.1 Caracterização Química de ARBL e L.C.....	29
5.1.2 Sólidos totais das amostras de ARBL e L.C.....	30
5.2 Análise dos precipitados formados por precipitação de estruvita (N; N e K; N, K e Hazenita).	31
5.2.1 Análise dos parâmetros pH, tempo de agitação e estequiometria para precipitação de estruvita-N em ARBL e estruvita-N e K em L.C.....	31
5.2.2 Análise do pH, tempo de agitação e estequiometria para precipitação de estruvita (N-K) para o L.C.....	33
6 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a população mundial vem aumentando de forma exponencial, acarretando uma demanda crescente ao suprimento de alimentos. De acordo com relatório divulgado pela Organização das Nações Unidas, houve um crescimento populacional mundial de 7,3 bilhões em julho de 2015, ocorrendo um acréscimo de 83 milhões de pessoas no ano seguinte. A estimativa é que haja até 2030 um crescimento cerca de 8,5 bilhões de pessoas no mundo, 9,7 bilhões em 2050 e 10,9 bilhões em 2100 (UNITED NATIONS, 2019). Para suprir estas necessidades, a produção de alimentos deve crescer cerca de 70% até 2050 a nível global (FAO, 2017).

De acordo com Moura *et al.* (2013), o Brasil desperdiça cerca de 35% do que produz no setor agrícola, tornando o país o décimo no ranking entre os que mais desperdiçam alimentos mundialmente. Diante disso, os resíduos produzidos das diversas atividades antrópicas, geralmente têm a destinação final os aterros sanitários ou lixões, sem nenhum prévio tratamento, gerando importantes impactos no meio social e ambiental (COSTA *et al.*, 2014).

Com o intuito de mitigar esta problemática, diversas técnicas de tratamento e melhoria da gestão dos resíduos orgânicos são estudadas há várias décadas com aspecto de interesse a nível global (VERGNOX *et al.*, 2009), entre esses métodos, a compostagem vem sendo bastante promissora. De maneira geral, a compostagem é produzida a partir de resíduos sólidos e não líquidos provenientes da agroindústria, setor agropecuário, centros urbanos, entre outras fontes distintas (AMINE *et al.* 2006).

Em vista disso, os rejeitos sólidos que são depositados nos lixões e aterros são decompostos por meio de processos químicos, físicos e biológicos, resultando em formação de fluidos líquidos e gasosos. A fração líquida escura formada a partir da decomposição do material orgânico dos resíduos, denominados como lixiviado ou chorume, que por meio da percolação que ocorre deste processo, se mal manejados, acabam contaminando o solo e corpos d'água (HASAR *et al.*, 2009).

Compreende-se, a denominação de água residuária, o efluente que é proveniente do descarte que ocorre depois ser utilizado nas várias atividades e ações antropogênicas. No setor da bovinocultura leiteira são gerados grandes volumes de água residuária, decorrente do processo de produção (OTENIO, 2015). Isto se mostra evidente em sistemas intensivos, onde há muitos animais gerando efluentes em uma área muito restrita. A água residuária de bovinos leiteiros se difere uma da outra, pois esta é dependente do alimento que cada unidade animal recebe, o quanto é consumido de água para beber, na lavagem das baias, e o que é perdido na ração e no leite. Portanto, a água residuária, geralmente tem na sua composição excretas (fezes + urina), restos de ração, pêlos, produtos de higienização e assepsia dos animais (MARQUES *et al.*, 2020).

Uma técnica que tem se mostrado promissora para recuperação de nutrientes a partir de efluentes líquidos é a precipitação de cristais de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), sendo bem favorável na recuperação de fósforo (P) e até mesmo N e Mg, utilizada como potencial adubo agrícola de baixa solubilidade (YAN e SHIH, 2016). A recuperação de estruvita pode vir de diversas fontes de efluentes, entre elas, esterco bovino (SCHUILING & ANDRADE, 1999), águas residuárias de curtimento de couro de animais (TUNAY *et al.*, 1997), águas residuárias de suinocultura (NELSON *et al.*, 2003; SUZUKI *et al.*, 2007), lodo de esgoto (JAFFER *et al.*, 2002), águas residuárias industriais (DIWANI *et al.*, 2007), lixiviados de aterros sanitários (KIM *et al.*, 2007), assim como águas residuárias oriundas de avicultura (YETILMEZSOY & ZENGİN, 2009).

A estruvita é um cristal alcalino designado fosfato de magnésio monoamônico

(Magnesium monoammonium phosphate) com concentrações molares iguais de magnésio (Mg^{2+}) amônio (NH_4^+) e fosfato (PO_4^{3-}), sendo estes elementos combinados a seis moléculas de água ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Com solubilidade lenta em condições neutras e alcalinas, porém, facilmente solúvel em meio ácido (CHIRMULEY, 1994), sendo também produzido a partir de pH mais básico (YETILMEZSOY & ZENGIN, 2009).

Os cristais de estruvita são atrativos e vantajosos quando são produzidos de forma controlada (HÖVELMANN; PUTNIS, 2016). Dentro desses aspectos, a fonte de magnésio e a sua concentração inserida no processo de precipitação, podem influenciar no custo de operação, podendo ser inviável economicamente (RONTELTAP; MAURER; GUJER, 2007). A estruvita pode ser formada a partir da inserção de diferentes reagentes a base de magnésio (LATIFIAN, HOLST, LIU, 2014).

HIPÓTESE CIENTÍFICA

A estruvita precipitada de águas residuárias da agropecuária é uma via de recuperação eficiente de nutrientes para uso agrícola.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar as melhores condições para a recuperação de nutrientes a partir de ARBL e L.C através da precipitação de estruvita.

2.2 Específicos

- Caracterizar as águas residuárias quanto ao seu potencial de fornecimento de amônio, fosfato e magnésio;
- Analisar a recuperação de nutrientes (nitrogênio amoniacal e potássio) precipitado em forma de estruvita de águas residuárias da agropecuária;
- Avaliar a variável pH na formação de estruvita-(N) e estruvita-(K);
- Analisar as características dos precipitados obtidos após os ensaios experimentais, assim como a composição elementar através da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Águas residuárias

As águas residuárias são efluentes domésticos, despejos industriais, efluentes de estabelecimentos comerciais e institucionais, águas pluviais e de drenagem urbana, assim como efluentes agropecuários (CORCORAN *et al.*, 2010).

De acordo com a resolução CONAMA 357//205 (BRASIL, 2005) sendo alterada pela resolução 430/2011 (BRASIL, 2011), são estabelecidos critérios de lançamentos de efluentes para quaisquer fontes de poluição, embasado no artigo 34, que os efluentes sejam tratados previamente antes de serem lançados aos corpos d'água, obedecendo às regras vigentes.

Tabela 1: Critérios de Padrões de lançamento regidos pela resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente/2011.

Parâmetros	Padrão de lançamento
✓ pH	• Deve estar entre 5 e 9.
✓ Temperatura	• Deve ser inferior a 40 °C além de não conferir uma variação superior a 3°C na zona de mistura.
✓ Sólidos sedimentáveis	• Deve ser inferior a 1 mg.L ⁻¹ .
✓ Óleos e graxas	• Deve ser inferior a 50 mg.L ⁻¹ para gorduras vegetais e animais.
✓ Material flutuante	• Deve apresentar ausência de materiais flutuantes.
✓ Demanda bioquímica de oxigênio	• Deve apresentar remoção igual ou superior a 60% além de não conferir alteração no enquadramento do corpo hídrico.
✓ Nitrogênio amoniacal total	• Deve ser inferior a 20 mg.L ⁻¹ .

Fonte: CONAMA 430 (2011).

3.1.2 Água residuária da bovinocultura leiteira

O maior rebanho de bovinos leiteiros está situado na Índia que detém 32,8 bilhões de produção neste setor, seguido do Brasil com 17,8 milhões como segundo país na produção de leite (CASSANEGO *et al.*, 2018). A bovinocultura leiteira tem passado por grandes transformações com produção acelerada no decorrer dos últimos quarenta anos, colocando o país entre os melhores produtores mundiais neste setor. Entre os anos de

1974 a 2014, houve um crescimento dobrado, passando de 7,1 bilhões para mais de 35,1 bilhões de litros a crise econômica entre outros agravantes relacionados, todavia em 2017 a produção se restabeleceu, colocando o Brasil nos momentos atuais como o quarto maior em de leite produzido. Entretanto, houve um recuo econômico nos anos de 2015 e 2016 mediante produção de leite a nível mundial, com 35,1 bilhões de litros/ano (EMBRAPA, 2018).

Sobretudo, com a problemática da geração de resíduos, tanto sólidos como líquidos das atividades do setor pecuário leiteiro, é necessário que haja um adequado manejo para mitigar os impactos ambientais, essencialmente próximos aos recursos hídricos que são imprescindíveis de proteção (MIRANDA *et al.*, 2016). Uma das tecnologias mais usuais utilizadas para manejar os resíduos, visando à proteção ao meio ambiente e produção energética, é a utilização de mecanismos biológicos para estabilização da matéria orgânica (MATOS, 2010; GROOMS *et al.*, 2015).

De acordo com Carvalho e Silva (2006), geralmente quase todos os estabelecimentos com animais confinados, que possuem sistema hidráulico de higienização das baias, consomem em média de 200 a 250 litros de água diariamente para cada animal. Os mesmos autores afirmam que a produção de dejetos da bovinocultura leiteira equivale cerca de 10% do peso do animal, indicando uma geração de esterco de 45 a 48 kg d¹ por unidade animal (U.A). Em se tratando da ARBL em termos característicos, possui em sua composição elevada carga orgânica, sólidos totais, macronutrientes como nitrogênio e potássio, bem como micronutrientes (ERTHAL *et al.*, 2010).

Os excrementos bovinos (fezes + urina) tem uma variação em relação aos nutrientes que estão em sua composição, pois estes dependem do sistema de criação aos quais os animais estão inseridos. Os bovinos manejados em sistema extensivo (aberto) com dieta obtida somente de forrageiros se distinguem dos bovinos criados em sistema intensivo (em baias), onde recebem uma alimentação mais balanceada com alto valor nutricional, proporcionando a engorda de acordo com cada tipologia genética do animal. Todavia, a dieta ofertada aos bovinos criados em sistemas intensivos nem toda é aproveitada pelo seu metabolismo, sendo excretadas pelas fezes e urina, pode vir favorecer para o acúmulo de nutrientes em áreas muito limitadas (CARDOSO, 1996; PACIULLO; CASTRO; MULLER, 2011).

3.1.3 Lixiviado de compostagem

De acordo com a resolução CONAMA 481 de 3 de Outubro de 2017 define como compostagem: atuação biológica de degradação controlada da matéria orgânica desenvolvida aerobiamente até atingir a fase termofílica, resultando no produto final estável, com propriedades e características distintas da matéria prima original.

Uma das alternativas em ascensão para diminuir quantidades volumosas de resíduos que possam degradar o meio ambiente pode ser através da compostagem, que ao degradar a parcela orgânica dos resíduos, transforma-o em um fertilizante que pode ser utilizado nos sistemas agrícolas, beneficiando assim, os ciclos biogeoquímicos (NETO, 2007).

O material resultado desta transformação composto orgânico se evidencia com elementos cruciais ao desenvolvimento das plantas como os mais consumidos denominados macronutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), magnésio (Mg) e enxofre (S), bem como os de menor absorção pelas plantas os micronutrientes, mas também considerados essenciais (BETTIOL; CAMARGO, 2006).

A partir do processo de decomposição dos resíduos é gerado um líquido, denominado lixiviado, chorume ou percolado considerado nocivo por conter em sua

composição elementos de alta toxicidade ao meio ambiente. Este líquido por sua vez pode ser até 200 vezes mais contaminante que o efluente proveniente dos esgotos domiciliares (BRASIL, 2010).

De modo geral, o lixiviado é constituído de cinco frações essenciais compostas por elementos os quais foram descritos por Christensen *et al.*, (2001) e podem ser observados detalhadamente na tabela 2.

Tabela 2: Frações essenciais constituintes do lixiviado.

Principais Frações	Componentes
Matéria orgânica dissolvida	Carbono orgânico total (COT), metano (CH ₄), ácidos graxos voláteis, principalmente na fase ácida e muitos compostos recalcitrantes, como compostos húmicos e fúlvicos. Inclui uma variedade de hidrocarbonetos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos além de outras substâncias tóxicas.
Macro-componentes inorgânicos	Metais como cálcio (Ca), sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), ferro (Fe) e vários íons como: amônio (NH ₄ ⁺), cloretos (Cl ⁻), Sulfatos (SO ₄ ⁻²), sulfetos (S ⁻²), carbonatos (CO ₃ ⁻²). Presença de metais pesados: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn).
Elementos encontrados em menor proporção	Elementos traços como bário (Ba), cobalto (Co), lítio (Li), boro (B), arsênio (As) e selênio.
Microorganismos	Acetogênicos, metanogênicos, desnitrificantes e coliformes.

Fonte: Adaptado de Christensen *et al.*, 2001; Morais, 2005.

3.2 Recuperações de nutrientes em águas residuárias por precipitação de cristais de estruvita

A padronização quanto a lançamentos de águas residuárias e a recuperação de nutrientes, se mostram rigorosamente mais severas mediante as exigências determinadas pelos órgãos ambientais responsáveis. Os efluentes são geralmente constituídos de substâncias, que em excesso são nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, sendo assim, os sistemas biológicos tornam-se pouco eficazes ao processo de tratamento quando se refere a grandes volumes. Portanto, é imprescindível o uso de tecnologias inovadoras e eficientes para recuperação de nutrientes. Assim, a técnica de precipitação se mostra promissora a recuperação de nutrientes como o nitrogênio em forma de estruvita, um fertilizante interessante aos sistemas agrícolas (STRATFUL *et al.*, 2001).

A recuperação de nutrientes através da formação de estruvita pode ser realizada em distintos efluentes (Tabela 3). Portanto, alguns parâmetros devem ser relevantes quanto ao processo de recuperação, pois a qualidade dos precipitados vai depender do tipo de efluente e fatores importantes à precipitação como pH, razão estequiométrica da

P:N:Mg, temperatura, tempo de reação, aeração designe do reator, presença de material orgânico (RAHMAN *et al.*, 2014; LIU, 2013).

Tabela 3: Diferentes matrizes e suas funcionalidades de acordo com sua eficiência para remoção de nutrientes conforme revisão de Kumar & Pal (2015).

Matriz	Eficiência de remoção	Referência
Efluentes do digestor de estrume de aves	97,4% N; 99,6% P	Yilmazel & Demirer, 2011
Efluentes de indústria de bebidas	97% de P	Foletto <i>et al.</i> , 2013
Efluente bovino	95% de N	Uludag-Demirer <i>et al.</i> , 2005
Efluente industrial	96% de N	El Diwani <i>et al.</i> , 2007
Efluente de suinocultura	93% de P	Rahman <i>et al.</i> , 2011
Efluente de reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB)	85% de N	Yetilmezsoy & Sapci-Zengin, 2009
Lixiviado de aterro	92% de N	Huang, 2014
Lodo de ETE's	94% de P	Munch & Barr, 2001
Urina humana	94% N; 98% P	Antonini, <i>et al.</i> , 2011

Fonte: Adaptado de Kumar & Pal (2015).

Diante do exposto, conforme esteja constituída a água residuária, é possível que haja recuperação tanto de amônia (NH₃), quanto do íon fosfato (PO₄³⁻) em forma de estruvita. A técnica de remoção química convencional utiliza produtos com custos bem maiores em seus processos, quando comparados aos que são utilizados na precipitação de estruvita (HUANG *et al.*, 2010). Assim, com os métodos convencionais de remoção química de fósforo dos efluentes é gerada uma quantidade alta de rejeitos, se distinguindo dos processos envolvendo a precipitação de estruvita. Os sólidos gerados no beneficiamento final da estruvita são biodegradáveis e não patogênicos, não necessitando por este motivo de nenhum tratamento posterior, uma vez que estudos apontam que a estruvita apresenta um alto grau de pureza (KURNIAWAN, LOW & CHAN, 2006). A adição do íon magnésio (Mg²⁺), considerado o reagente limitante na reação de formação de estruvita, altera a solubilidade do ponto de equilíbrio e origina a precipitação das substâncias (DEMIRER; DEMIRER & CHEN, 2005).

3.2 Precipitação por cristalização de estruvita

A forma estrutural da estruvita (MgNH₄PO₄.6H₂O) é constituída por coloração branca, que se forma em meios supersaturados, com moléculas em equilíbrio molar de (1: 1: 1) com íons de magnésio (Mg²⁺), amônio (NH₄⁺) e fosfato (PO₄³⁻) que se ligam a seis

moléculas de água, sendo cada massa de íon composto por 5,7% de nitrogênio, 12,6% de fósforo e 9,9% de magnésio (OHLINGER; YOUNG; SCHROEDER, 1998; HANHOUN et al., 2011; OUCHAH *et al.*, 2013; KUMAR & PAL, 2013; PRABHU & MUTNURI, 2014; LIU *et al.*, 2016).

Observa-se abaixo a fórmula geral da estruvita formada:



De estrutura cristalina com formato ortorrômbico, a estruvita também designada como PAM é pouco solúvel em água (0,018 g - 100 mL a 25°C), geralmente de coloração branca. Os fatores que controlam o processo de precipitação da estruvita são pH, condições de supersaturação, temperatura, presença de núcleos de formação dos cristais, fontes de reagentes químicos, também quando há impurezas em sua estrutura cristalina (DOYLE & PARSONS, 2002; KIM *et al.*, 2007; RUDDLE, 2013).

No decorrer do tempo, a maioria das pesquisas desenvolvidas a respeito da formação dos cristais de estruvita se referia aos fatores que pudessem inibir o mineral de estruvita de se formar nos encanamentos e maquinários que tratam efluentes. Entre muitos processos de tratamentos de efluentes, os que passam por anaerobiose geralmente são ricos em fósforo e nitrogênio, como também possuem níveis elevados de pH, sendo estes aspectos significativos a precipitação e obtenção do mineral de estruvita, observado na Figura 1 (PARSONS; SMITH, 2008).



Figura 1: Estruvita precipitada em tubulações de sistemas de tratamentos de efluentes.
Fonte: Parsons & Smith (2008).

O processo de formação dos cristais de estruvita ocorre em duas etapas: i) com a formação de núcleos homogêneos, na qual o cristal surge de forma natural, que inicia com o agrupamento das moléculas de estruvita, formando grânulos menores, já a segunda etapa há o crescimento sobre esses pequenos grânulos; ii) através dos núcleos heterogêneos, onde a estruvita cresce sobre uma superfície, podendo ser na superfície da areia ou na face interna de tubulações (PARSONS, 2001).

Segundo Tansel, Lunn & Monje (2018) o Mg^{2+} é logo hidratado por ter mais atração pelas moléculas de água do que os íons de nitrogênio e fósforo, formando o octaedro $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Por ter uma interação elevada entre o Mg^{2+} e o monohidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) ou o fosfato PO_4^{3-} , podem ocorrer possibilidades para a entrada de amônia $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ na estrutura dos cristais, por este ser menor e ter maior mobilidade do que o íon NH_4^+ . A molécula de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, por conseguinte, reage com o HPO_4^{2-} , transformando a ligação H- PO_4 , resultando na formação de pontes de hidrogênio do octaedro com os íons NH_4^+ e PO_4^{3-} . Tendo como segundo ponto, a formação das pontes de hidrogênio e o aumento do tamanho do $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, proporcionando a formação em NH_4^+ ,

estabilizando o cristal. Portanto, devido a este aspecto se explica a formação de estruvita em pH mais elevado, tendo uma concentração maior de PO_4^{3-} e a de (NH_4^+) bem menor. De acordo com estes pesquisadores, a reação com H^+ descrita logo acima geralmente ocorre em ambientes sob pressão, tais como tubulações de sistemas anaeróbios como também quando os íons estão em maior concentração, tendo como exemplo os mecanismos que ocorrem no sistema renal.

Portanto, o processo de formação de estruvita pode acontecer inicialmente através de pontes de sal, sendo combinados com duas interações não covalentes, isto é, ligações fáceis de serem rompidas, como eletrostáticas e de hidrogênio. A presença de íons $(\text{NH}_4, \text{PO}_4^{3-})$ em solução, aumenta a força de interações de hidrogênio (URBIC, 2014), advindas de pontes de sal. Com a presença das pontes de sal, é possível esclarecer a formação de estruvita pelo mecanismo de biomineralização (LI *et al.*, 2015). Quando se trata das moléculas de hidrogênio, estas têm uma influência de controle para a cristalização, por conta do excesso de sais complexados durante o crescimento dos cristais em sua estrutura de ligação iônica, afetando a morfologia destes cristais (XU *et al.*, 2016).

A estrutura dos cristais de estruvita é produzida por meio dos íons de PO_4^{3-} , $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, MgPO_4^- e NH_4^+ que ficam unidos quando se formam as pontes de hidrogênio. Assim, o decaimento do pH posterior a precipitação da estruvita é confirmada a partir das reações que ocorrem com o íon H^+ (ALI, 2007; HAO *et al.*, 2008; LE CORRE *et al.*, 2009; MPOUNTAS; PAPADAKIS; KOUTSOUKOS, 2017).

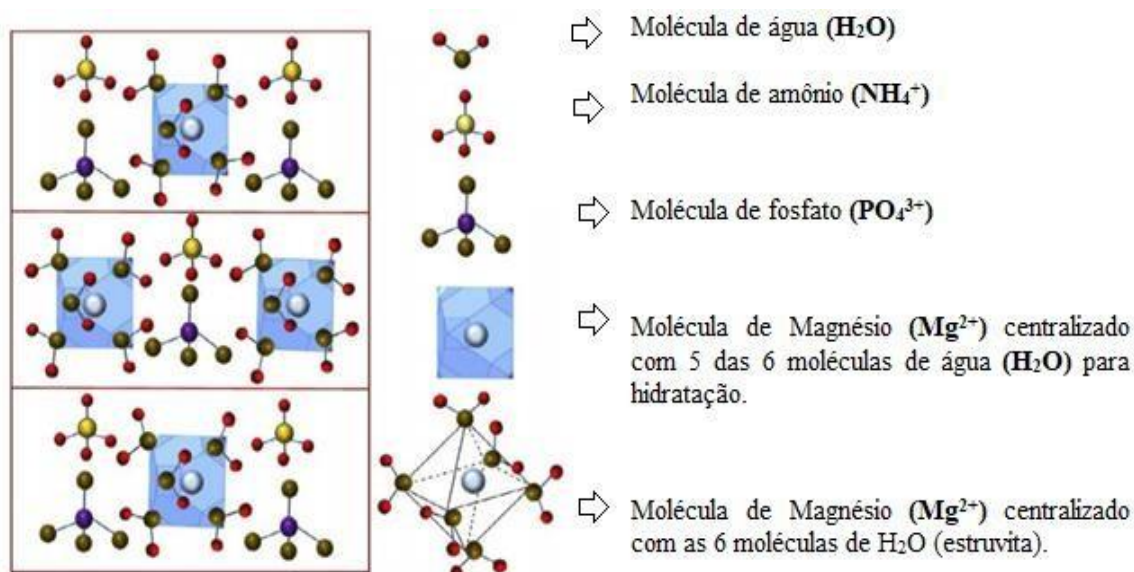


Figura 2: Forma estrutural do cristal de estruvita. **Fonte:** Adaptado de Tansel *et al.*, 2018.

De acordo com Tansel *et al.* (2018) a morfologia dos cristais de estruvita varia dependendo dos fatores de crescimento (temperatura, concentrações e proporções de íons, pH, tempo de permanência). A formação de cristais de estruvita com diferentes morfologias foram descritos como sendo do tipo prismático, piramidal, estrela, retangular, alongados, agulha, formato de X ou dendrítico (PRYWER *et al.*, 2012).

Em se tratando ainda das distintas morfologias dos cristais, estes podem trazer diferenças no sequenciamento das interações iônicas e não covalentes, os rearranjos e agrupamentos iônicos durante a formação de estruvita, na qual dependem de alguns fatores como: pH, temperatura, tempo de permanência e dinâmica das interações de íons, neste sentido pode haver mudanças na cristalização, formando outros cristais como

newberriita $Mg(PO_3OH \cdot 3H_2O)$, bobierrita $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, cattiita $(Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O)$ (MICHAŁOWSKA-KACZMARCZYK & MICHAŁOWSKI, 2014; MICHAŁOWSKA-KACZMARCZYK *et al.*, 2015; TÜRKER & ERDEM, 2011).

3.3.1 Fatores relevantes na precipitação de estruvita

Alguns fatores devem ser relevantes no processo de precipitação de estruvita, considerados significativos como: o teor de fósforo inicial (mgL^{-1}), os reagentes empregados, o tempo rotacional (rpm) do equipamento para a mistura e homogeneização da amostra com o reagente, o tempo de reação (minutos) e o pH sendo mais vezes enfatizado como um parâmetro importante ao processo de formação dos cristais (BARROS; SILVA; ARAÚJO, 2012).

Para que ocorra a precipitação de estruvita de forma mais eficaz, é preciso se atentar a concentração dos compostos químicos na solução e o pH, que são bem importantes ao processo. Na (Figura 3) são mostrados os elementos que reagem dos distintos grupamentos de fósforo, nitrogênio e magnésio que variam de acordo com o pH (LEDESMA, 2014).

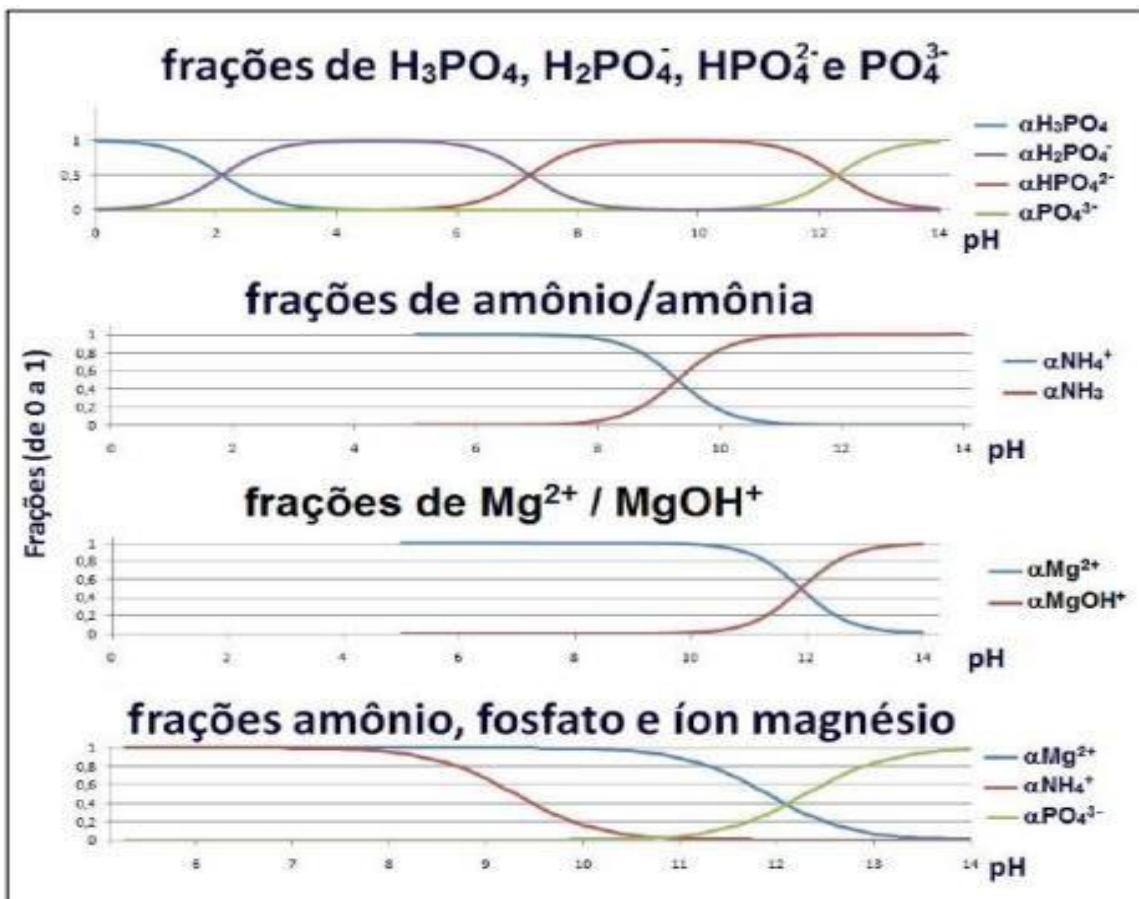


Figura 3: Fragmentos relativos para formar estruvita. **Fonte:** Aidar (2012).

Portanto, os parâmetros temperatura e pH promovem uma determinada ingerência sobre o tempo de indução (tempo necessário para a nucleação), sendo que ao elevar o pH e a temperatura o tempo para que ocorra a nucleação irá diminuir (DOYLE & PARSONS, 2002). Assim, quando o pH é menor que 8 nos sistemas operacionais, a precipitação ocorre lentamente que pode perdurar por dias. Isto também é observado com a velocidade

de agitação que sofre influência no processo de precipitação: quanto maior a agitação, menor o tempo que induz a precipitação dos cristais.

Stratful *et al.* (2001) estudaram determinados fatores que controlam quimicamente a formação dos cristais de estruvita. Por meio dos ensaios, observou-se que o fator pH não era o que limitava o processo, todavia afetava a formação dos precipitados em maiores quantidades. Quando vai ocorrendo a precipitação da estruvita, alguns íons de hidrogênio vão sendo liberados na solução, contribuindo para a queda do pH. Ainda de acordo com esses autores, em estudos antecedentes, que a formação de dos sólidos de estruvita ocorria em pH menor que 10, justamente por conta que a cristalização era inibida. Com isso, o controle do pH feito com a adição consecutiva de NaOH promove que a estruvita se forme até que os reagentes se tornem os limitantes da reação, e não o pH.

Porém, o tempo não foi considerado um fator de grande relevância sobre as taxas de recuperação dos elementos que constituem os cristais de estruvita, sendo irrelevantes nos ensaios experimentais feitos por Stratful *et al.* (2001). Entretanto, um excesso de NH_4^+ , relacionados aos elementos PO_4^{3-} e Mg^{2+} , favoreceu a formação de precipitados com alto grau de pureza em se tratando dos componentes da estruvita, enquanto os teores de Mg^{2+} são considerados ainda um fator limitante à formação da estruvita.

Metcalfe & Eddy (2016) também validam a importância do pH na precipitação da estruvita, que afirmam que os íons de magnésio, amônio e fosfato solúveis estiverem em uma concentração excedida dos limites de solubilidade em pH determinado, ocorrerá a formação dos cristais de estruvita.

Saber a respeito dos constituintes minerais da estruvita para obter a melhor condição de precipitação é bem significativo, até mesmo para facilitar a compreensão do processo de dissolução dos reagentes utilizados. Portanto, para que o nitrogênio permaneça em meio aquoso, as moléculas de amônio (NH_4^+) e amônia (NH_3) precisam permanecer equilibrados, até mesmo por conta de que a amônia se perde por volatilização, dependendo do pH para permanecer estável (BHUIYAN *et al.*, 2007). O íon NH_4^+ tende a estar mais estável em meio acidificado, já que a amônia se estabelece mais em meio basificado. Em pH 10 ocorre a transformação do Mg^{2+} para $\text{Mg}(\text{OH})_2$, já para pH abaixo deste valor o Mg^{2+} continua em meio aquoso (AMARAL *et al.*, 2007). É possível observar a variação do fosfato em meio aquoso por conta do caráter triprótico do ácido fosfórico, estabelecendo-se de várias formas de acordo com a mudança do pH (BHUIYAN *et al.*, 2007).

3.2.2 Uso da estruvita no solo

Durante os últimos dez anos, o custo de fertilizantes a base de fósforo sofreram várias oscilações, evidenciando o uso mais sustentável destes adubos nos sistemas agrícolas (MEW, 2016). Os fertilizantes fosfatados convencionais geralmente apresentam grande solubilidade em meio aquoso. Os solos mais acidificados e os alcalinos adsorvem com facilidade o fósforo solúvel, inviabilizando seu deslocamento no solo, portanto prejudicando o desenvolvimento de cultivos agrícolas (DOBERMANN, GEORGE & THEVS, 2002). Através de estudos, o uso do fertilizante de liberação gradual foi proposto, pois se mostra mais efetivo por disponibilizar gradualmente o fósforo (P) e outros nutrientes ao sistema radicular da planta, favorecendo o seu desenvolvimento durante todo o ciclo. Com isso observa-se menor adsorção do fósforo aos componentes do solo, como os íons de ferro, alumínio, isto dependendo do pH que estiver o solo (NYBORG, SOLBERG & PAULY, 1995). Por se liberar lentamente, é possível reduzir a sua lixiviação pelas camadas do solo (TYLISZCZAK *et al.*, 2009; MCLAUGHLIN *et*

al., 2011).

Cabeza *et al.* (2011) compararam a disponibilidade de distintos fertilizantes fosfatados no cultivo de milho, concluindo que a estruvita tinha a mesma eficácia que o superfosfato triplo (SPT) em solo com pH considerado acidificado e outro de pH mais neutralizado. De acordo com Rech (2017), foi demonstrado em seu trabalho que a estruvita precipitada a partir de excretas de aves de postura (EP) tem potencial para ser classificado como um fertilizante de solubilidade lenta. Neste estudo, observou-se que o fósforo obtido desta precipitação foi liberado lentamente, quando equiparado com o superfosfato triplo. Esta estruvita precipitada de excretas de aves promoveu uma eficácia ao diminuir sua adsorção do P pelo solo, assim como atendendo de forma adaptável as necessidades nutricionais das plantas para garantir maior proveito do fertilizante no decorrer do cultivo. A planta de trigo obteve melhor desempenho ao ser fertilizado com superfosfato triplo (TSP), isso foi possível quando foram comparados o acúmulo de fósforo e a quantidade de matéria seca nos cultivos. Portanto, estatisticamente não houve diferenças significativas em relação à massa seca e absorção de fósforo nos cultivos de trigo quando fertilizadas por estruvita de excretas de aves de postura, cristal green e estruvita natural. O tratamento controle obteve menor quantidade em massa seca, mas se igualando de forma estatística a estruvita natural. Assim como as plantas de trigo do tratamento controle tiveram menor quantidade de fósforo absorvido, se diferiram dos outros tratamentos. Para as plantas de soja, tanto o acúmulo de fósforo até mesmo a massa seca corresponderam de forma benéfica quando adubadas com o TSP, todavia, as estruvitas testadas foram tão eficazes quanto o fertilizante superfosfato triplo, bem como a EP que teve 80% de eficácia em relação a este fertilizante.

Em outro estudo realizado por Johnston & Richards (2003) em que avaliaram 11 diferentes tipos de precipitados de estruvita em plantas de Azevém em solo próximo da neutralidade, constatando que as fontes de fósforo (fosfato monocálcico) testados em relação às fontes de estruvita não se distinguiram na eficiência como fertilizante. Já para os autores Antonini *et al.* (2012) a absorção de 6 tipos de estruvita advinda de urina em cultivos de azevém, observaram que as plantas responderam bem melhor ao solo que recebeu estruvita, evidenciando uma elevada eficácia que os tratados com o fertilizante utilizado convencionalmente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi conduzida na Embrapa Solos (Laboratório de Tecnologia em Fertilizantes) localizada na Rua Jardim Botânico, nº 1.024, Rio de Janeiro, e na Embrapa Agrobiologia (Laboratório Agricultura Orgânica; Laboratório de Química Agrícola) localizada na Rodovia BR-465, km 7 (antiga Rodovia Rio/São Paulo) Bairro Ecologia - Seropédica – RJ, As análises químicas foram realizadas em ambos laboratórios. Os ensaios de bancada e a análise de difratometria de raio-x foram feitos na Embrapa Solos.

4.1 Áreas de Coleta do Material

As amostras de água residuária da bovinocultura de leite foram coletadas na Fazenda Agroecológica (SIPA), localizada no R.B, 1048 - Ecologia, no município de Seropédica – RJ (Figura 4 e 5), onde os animais recebem uma dieta alimentar a pasto com complementação a cocho de 60% de *Gliricídia sepium* misturada a bagaço de cana triturada e 40% forrageiras, sob sistema de produção orgânica.

Já o lixiviado de compostagem foi coletado na agroindústria de processamento de hortaliças, localizada no município de Teresópolis-RJ, Rancho SFP LTDA (Figura 6 e 7).

Esta compostagem é preparada a partir de cama de esterco de cavalo com sobras de hortaliças, principalmente folhosas.



Figura 4: Local de coleta do experimento, Fazendinha Agroecológica (SIPA), localizada no R.B, 1048 - Ecologia, no município de Seropédica – RJ. **Fonte:** Google Maps (2020).



Figura 5: Local de coleta do experimento, Fazendinha Agroecológica (SIPA), localizada no R.B, 1048 - Ecologia, no município de Seropédica – RJ. A) Curral; B) Tanque esterqueira. **Fotos:** Aolibama Moraes.



Figura 6: Local de coleta do experimento, município de Teresópolis-RJ, Rancho SFP LTDA. **Fonte:** Google Maps (2020).



Figura 7: Local de coleta do experimento, município de Teresópolis-RJ, Rancho São Francisco de Paula (SFP- LTDA). A) Cultivo protegido de hortaliças; B) Área de produção de compostagem; C) Calha de escoamento de lixiviado de compostagem; D) Tanque de coleta de Lixiviado de compostagem.

4.2 Procedimentos Metodológicos

4.2.1 Caracterização elementar da ARBL e L.C.

Os teores dos macronutrientes P, K, Ca e Mg da ARBL e L.C, foram determinados com o método analítico leitura direta: Ca Solúvel - Absorção Atômica; K Solúvel - fotometria de chama; Mg Solúvel - Absorção atômica; P Solúvel - Colorimétrico, os procedimentos descritos foram adotados a partir do "Manual de Laboratórios: Solo, Água, Nutrição Animal e Alimentos – Embrapa (NOGUEIRA & SOUZA, 2005). Sendo estes procedimentos realizados no laboratório de química agrícola da Embrapa Agrobiologia. Já a determinação de amônio livre na água de bovino e do lixiviado de compostagem foram realizados de acordo com o método Kjeldhal (BALIEIRO & ALVES, 2017). Neste método, ocorre a destilação do N da amostra (amônio ou amônia) presente na amostra e posterior ocorre a titulação para quantificar o N presente, sendo esta análise realizada no laboratório de tecnologia de fertilizantes da Embrapa Solos. Foram pipetados 10 mL da água residuária de bovino e 10 mL de lixiviado de compostagem em tubo de destilação, e passados em destilador FOSS 8100 com adição de 10 mL de NaOH 40 %, e a amônia destilada foi coletada em Erlenmeyer contendo 10 mL de ácido bórico 4 % e 2 gotas da mistura de indicadores (vermelho de metila e verde de bromocresol), sendo posteriormente titulada com solução padronizada de HCl aproximadamente 0,2 mol L⁻¹ padronizado. Que através do cálculo realizado, foi obtido o valor de amônio em solução.

Fórmula para cálculo de teor de amônio:

$$\text{Teor de amônio (mg L)} = M \times V \times 18 \times 100 \quad (1)$$

Onde:

M= (molaridade do titulante)

V= (volume do ácido utilizado)

N= (massa do amônio)

4.2.2 Determinação de Sólidos Totais

Nesta análise (Figura 8) foi realizada a pesagem dos cadinhos em alumínio de 50 mL sem a massa fresca em balança semi-analítica modelo Bel 0,001 g, por conseguinte foi realizada uma segunda pesagem para determinar o valor da massa fresca da amostra mais o cadinho. Posteriormente, as amostras foram levadas a uma estufa a 105 °C para secagem para determinação dos valores da massa seca das águas residuárias da bovinocultura leiteira e lixiviado de compostagem por 24 horas. Após secagem, as amostras foram colocadas em um dissecador para se evitar a umidade do ambiente no deslocamento das amostras até a pesagem, para o resfriamento até atingir temperatura ambiente. Em seguida a este processo foram feitos alguns cálculos de acordo com a pesagem final da massa seca.

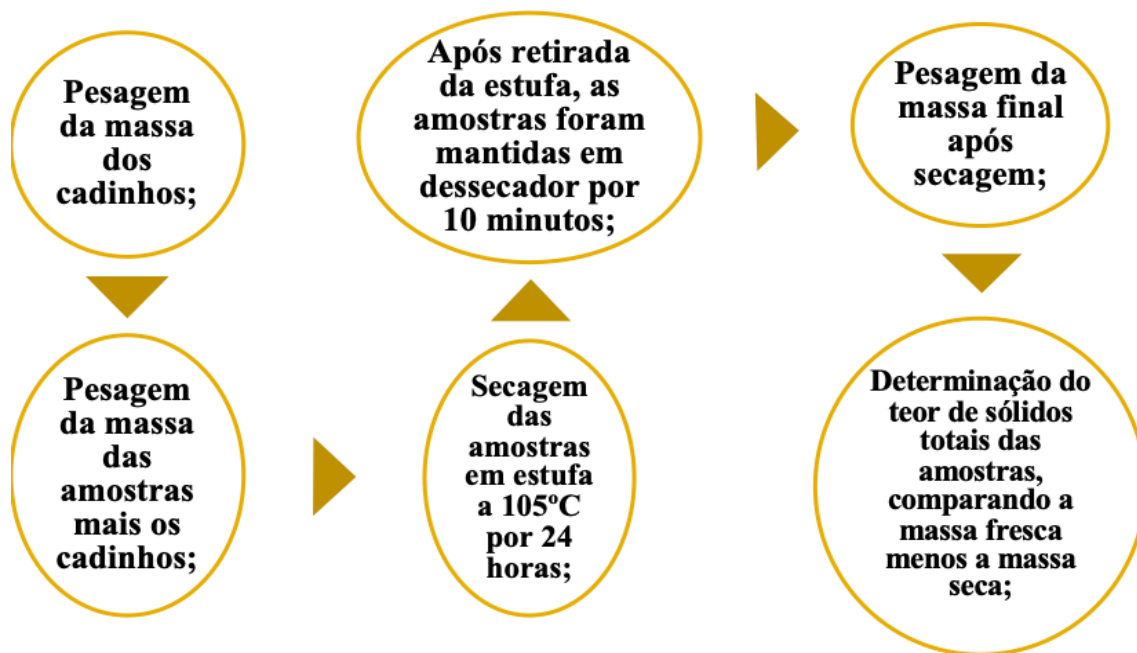


Figura 8: Fluxograma para determinar o teor de sólidos totais das amostras de água residuária de bovinocultura leiteira e lixiviado de compostagem.

4.3 Precipitações de estruvita da ARBL e L.C.

4.3.1 Procedimentos laboratoriais de precipitação para ARBL.

Inicialmente, as amostras de água residuária da bovinocultura leiteira passaram por processo de filtragem em equipamento bomba de vácuo de dois cilindros, para diminuir o excesso de sólidos nas amostras. Em seguida, foram realizados os cálculos de estequiometria para uma relação 1,5:1:1 em massa de (Mg:NH₄:PO₄) adicionando estas proporções de reagentes de acordo com os teores de nutrientes já existentes na água de bovino. Posteriormente, (Figura 9) foi acondicionada as amostras em 3 béqueres de 1000 mL, com 500 mL de amostra em cada béquer, seguindo com a aferição do pH inicial da amostra 1 com (6,49), amostra 2 com (6,65) e amostra 3 com (6,66), sendo os valores de pH ajustados aos valores iguais a 8, 8,5 e 9. Em seguida as amostras foram postas em agitação em agitador mecânico Fisatom modelo 754 a 100 rpm de velocidade, seguindo com o ajuste do pH a 8, 8,5 e 9 com a adição gota a gota da solução de NaOH (50 g NaOH em 200 mL de água destilada). Assim, em cada béquer foi adicionada uma alíquota de 18,5 mL de uma solução de dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄ a 0,72g em 100 mL de água destilada). Após a adição da solução de KH₂PO₄, foi observada um queda do pH nos três béqueres, atingindo os valores de 7,22, 7,89 e 8,78 para os tratamentos de pH 8, 8,5 e 9, respectivamente. Por isso, foi necessário novamente o ajuste do pH em cada béquer para os respectivos valores de pH descritos inicialmente. Por último, procedeu-se a adição de uma alíquota de 17,4 mL da solução (MgCl₂ 4,2 g em 100 ml de água destilada). Em seguida, foi observado novamente o decaimento do pH também dos três testes de pH 8, 8,5 e 9 (7,89/8,11/8,87), logo sendo ajustados com a solução de NaOH para os pH propostos, deixando as amostras em agitação por 30 minutos, em seguida as amostras foram deixadas em repouso por mais 30 minutos para a conclusão do processo de precipitação. As amostras (ARBL) foram levadas para centrifugação para concentração dos precipitados no equipamento de centrífuga modelo 206 BL Fanem em

8 minutos por 3.500 rpm, e posteriormente foram colocadas em estufa para secagem a 40°C, como recomendado na literatura (CASTRO *et al.*, 2015; BHUIYAN; MAVINIC; KOCH, 2008).

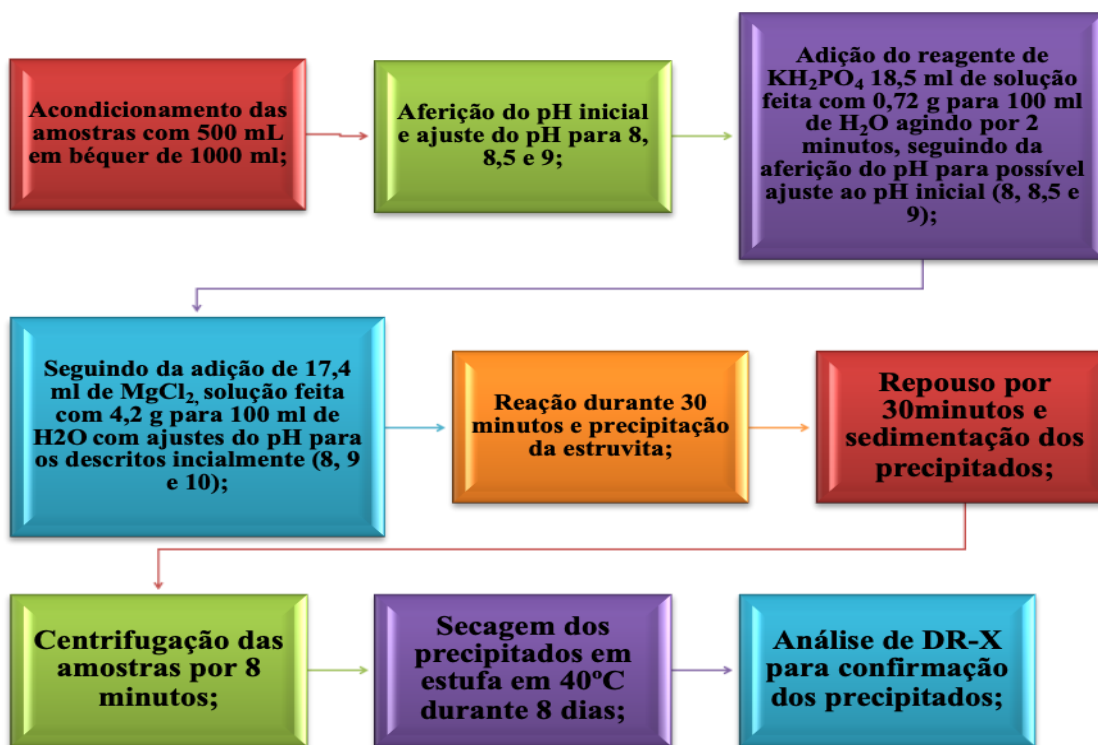


Figura 9: Fluxograma do processo para formação da estruvita em água residuária de bovinocultura leiteira.

4.3.2 Procedimentos laboratoriais de precipitação para L.C.

Inicialmente, foram realizados os cálculos de estequiometria para uma relação 1,5:1:1 de (Mg:NH₄:PO₄) adicionando proporções de reagentes de acordo com os teores de nutrientes já existentes no lixiviado de compostagem, confirmados por análise elementar feita previamente. Foram acondicionados (Figura 10) 500 mL do lixiviado de compostagem em cada um dos três béqueres de 1000 ml, seguindo da aferição do pH inicial de 8,16 e 8,35 das primeiras amostras, próximos aos valores de pH propostos de 8 e 9. Em seguida as soluções as amostras de L.C, foram postas em dois béqueres de pH 8 e 9 em agitação em agitadores mecânicos distintos Fisatom modelo 754 a 100 e TECNAL modelo TE-085 a 100 rpm de velocidade, seguindo com o ajuste do pH 9 com a solução NaOH (50g em 200 mL de água destilada), não havendo necessidade do ajuste do pH 8, iniciando o processo de reação e precipitação de cada solução. Assim, foram sendo adicionados 3 gotas de H₃PO₄ concentrado equivalente a 0,128 g da solução nos 2 béqueres para reagir por 2 minutos. Foi observado a queda do pH inicial dos dois béqueres, variando de pH 8 para 7,73 e de pH 9 para 7,94 que logo foram ajustados para os respectivos pH já descritos inicialmente. A adição do reagente MgCl₂ de 1,01 g para incorporação do Mg que estaria também em teor baixo no lixiviado de compostagem, estabelecendo uma proporção estequiométrica de 150% em cada béquer de Magnésio, observando a elevação do pH 8 e 9 para 8,62 e 9,40, não necessitando mais de nenhum ajuste por NaOH, deixando ocorrer a reação por um período de 60 minutos cada solução, após este procedimento foi colocado em repouso por 3 horas para conclusão do processo

de precipitação. As amostras foram levadas a centrifugação para concentração dos precipitados no equipamento de centrífuga modelo 206 BL Fanem em 8 minutos por 3.500 rpm, seguindo da secagem em estufa a temperatura a 40°C como recomendado na literatura. Em seguida, foi realizado o mesmo procedimento ao pH 10, que precisou ser ajustado com NaOH de um pH inicial de 8,63 para o pH 10 que se desejava analisar sempre em agitação. Em seguida, foram sendo adicionados 3 gotas de H₃PO₄ concentrado equivalente a 0,128 g da solução para reagir por 2 minutos com os outros íons já existentes na solução, seguindo com a queda do pH inicial da amostra de pH 10, chegando em pH 9,78 que logo foi ajustado para os respectivos pH já descritos inicialmente. Por último, com a adição da solução de MgCl₂, observando o decaimento do pH 10 para 9,87, necessitando de ajuste para pH 10 novamente por NaOH, deixando ocorrer a reação por um período de 60 minutos cada solução, após este procedimento foi colocado em repouso por 3 horas para conclusão do processo de precipitação. Contudo, as amostras de L.C, foram levadas a centrifugação para concentração dos precipitados no equipamento de centrífuga modelo 206 BL Fanem em 8 minutos por 3.500 rpm, que em seguida ao processo as amostras foram levadas a estufa a temperatura a 40°C como recomendado na literatura.

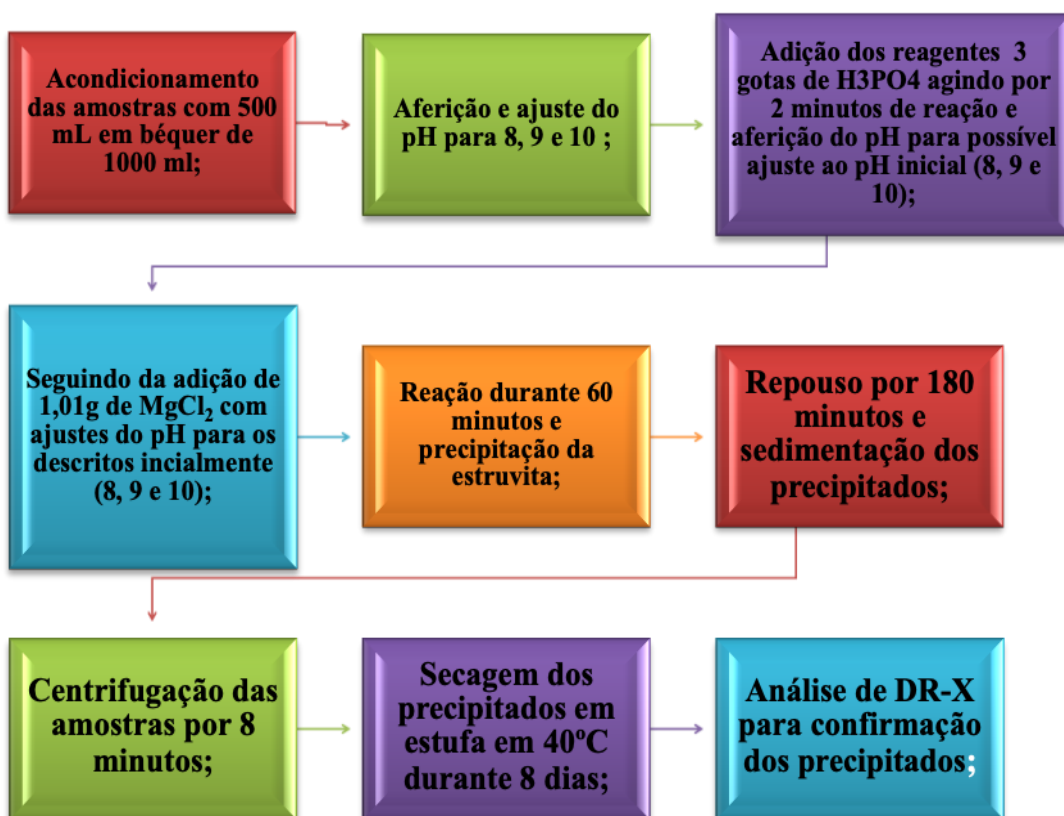


Figura 10: Fluxograma do processo para formação da estruvita em lixiviado de compostagem de esterco de cavalo.

As amostras em estudo de ARBL e L.C previamente secas a temperatura a 40°C, foram submetidas à DR-X, por meio do preparo de lâminas com cerca de 1 g de amostra de cada precipitado analisadas através do equipamento modelo SEIFERT-FPM/XRD-7, por meio da difração em gráficos de picos. A análise foi realizada no laboratório de Fertilizante da Embrapa Solos. Os teores dos minerais que constituíam as amostras foram interpretados, por distanciamento interplanares, conforme o banco de dados da Sociedade

Mineralógica da América e Associação Mineralógica do Canadá (DOWNS & HALL-WALLACE, 2003), e também por meio do programa Match! Versão 2.4.5. (PUTZ & BRANDENBURG, 2015).

4.3.3 Técnica de Difração de Raio-X (DRX)

A técnica analítica mineralógica por DRX tem como princípio identificar de forma precisa as redes cristalinas dos minerais, associada a capacidade de os raios-x serem difratados em etapas, sem interferir no comprimento de onda, posterior a incidência sobre os cristais de acordo com determinado ângulo específico. Quando um feixe de onda de raio-x é projetada de forma angular variando na área planar cristalina dos minerais, são detectadas e apresentadas através de um gráfico a difratografia de raio-x que avalia a frequência que apresenta uma forma padronizada para cada tipo de mineral. Portanto, é possível ainda através deste procedimento a identificação da cristalografia em material misturado, por picos mostrados no DR-X, especificando os distintos minerais a amostra correspondente (EMBRAPA, 2017).

Desta forma, a técnica de DR-X tem se mostrado bastante eficiente, bem ágil e segura, possibilitando mensurar de forma semi-quantitativa e qualitativa os constituintes existentes no mineral, todavia é possível uma melhor identificação na malha cristalina, não podendo identificar uma substância de composição diferente, como os amorfos que não possuem uma estruturação atômica exata (ALBERS, 2002; INACIO, 2016; TASCA, 2017; ANTONIASSI, 2010).

Portanto, nesta técnica é mostrado a analogia dos comprimentos de ondas que são emitidos pelo raio-x e a forma angular do distanciamento da difração na armação da amostra cristalina, sendo aspectos peculiares em cada estágio do cristal, de acordo com a lei de Bragg (NASCIMENTO, 2014). Desse modo, os minerais de ordem cristalina tem sua própria padronização ao serem difratados em gráficos de picos. Estes são comparados pela intensidade que os picos se apresentam e como estão posicionados no difratograma em relação aos picos das amostras dos minerais armazenados em bancos de dados padrões (CALLISTER JR, 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações químicas da água residuária de bovinocultura leiteira e do lixiviado de compostagem.

5.1.1 Caracterização Química de ARBL e L.C

Na tabela 4, encontra-se os resultados obtidos dos teores de macronutrientes N, P, K, Ca e Mg, na água residuária de bovinocultura leiteira e o lixiviado de compostagem, estes estão coerentes com os resultados obtidos em estudos realizados por outros autores (AVANCINI *et al.*, 2019; POLESINI *et al.*, 2008).

Tabela 4: Resultados das análises químicas da ARBL e L.C. Embrapa Agrobiologia – Seropédica km 47 Seropédica/RJ, 2020.

PARÂMETROS	LIXIVIADO DE COMPOSTAGEM	ÁGUA RESIDUÁRIA DE BOVINO
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	217	113
P (mg L ⁻¹)	36	15
K ⁺ (mg L ⁻¹)	2256	141
Mg ⁺² (mg L ⁻¹)	84	27
Ca ⁺² (mg L ⁻¹)	83	32

Fonte: Análise realizada no laboratório de química agrícola (Embrapa Agrobiologia); N-NH₃ - Nitrogênio amoniacal total; P - Fósforo; K⁺ - Potássio; Ca⁺²- Cálcio; Mg⁺²- Magnésio.

É possível aferir a partir da caracterização química que as amostras de ARBL, apresentam concentração de nitrogênio amoniacal em valores aproximados com Almeida. (2016), que em sua amostra obteve 120,88 mg L⁻¹. Quanto aos valores de fósforo (P), magnésio (Mg⁺²) e cálcio (Ca⁺²) apresentam-se abaixo dos valores descritos por Silva et al. (2012) que encontrou em suas amostras valores de fósforo (89,85 mg L⁻¹), magnésio (137,55 mg L⁻¹) e cálcio (210,10 mg L⁻¹), exceto os valores de potássio (K⁺) que se encontram com valores bem mais elevados neste presente estudo. A presença do íon de cálcio pode vir a interferir no processo de precipitação da estruvita, caso esteja com teores bem elevados de acordo com Kabdasli, Parsons & Tunay (2006), sendo que o valor na ARBL quanto no L.C, encontra-se com valores abaixo não sendo significativo.

5.1.2 Sólidos totais das amostras de ARBL e L.C.

A Tabela 5 apresenta os teores de sólidos totais e a porcentagem de água (H₂O) encontrada nas amostras de ARBL e L.C, onde se pode observar uma baixa quantidade de sólidos totais. Na ARBL, a quantidade de sólidos totais neste presente estudo foi considerada inferior quando comparado aos valores descritos por Silva *et al.* (2017) que obtiveram 24,179 g L⁻¹ em suas amostras, ao desenvolverem também a experimentação com ARBL do mesmo setor (SIPA). Assim, o aumento na diluição da ARBL pode ter ocorrido devido ao período em que as amostras foram coletadas, coincidindo com as chuvas que ocorrem no verão, por conta das altas temperaturas que vai de novembro a março, com precipitações médias anuais de 1213 mm e temperatura média anual de 24,5°C (CARVALHO *et al.*, 2006). Já os valores de sólidos totais de Lixiviados de compostagem que apresentam valores abaixo quando comparados com outros trabalhos, como Moravia. (2010), que encontrou teores de 8,8 g L⁻¹ em estudos com lixiviado de aterro sanitário, bem como em outro estudo realizado por Gorgati. (2001), encontrou 8,2 g L⁻¹ em lixiviado de compostagem de resíduos urbanos. É possível observar que o lixiviado de compostagem do presente trabalho, encontra-se diluído devido que a instalação de preparo fica em ambiente aberto, sendo propícias as intemperes ambientais, como água da chuva.

Tabela 5: Parâmetros de sólidos totais de ARBL e L.C.

PARÂMETROS	LIXIVIADO DE COMPOSTAGEM	ÁGUA RESIDUÁRIA DE BOVINO
Sólidos totais	1,39 g L ⁻¹ (2%)	1 g L ⁻¹ (5%)
Água	70 g L ⁻¹ (98%)	20 L ⁻¹ (95%)

5.2 Análise dos precipitados formados por precipitação de estruvita (N; N e K; N, K e Hazenita).

5.2.1 Análise dos parâmetros pH, tempo de agitação e estequiometria para precipitação de estruvita-N em ARBL e estruvita-N e K em L.C.

Dentre as 3 tentativas de precipitação de estruvita em água residuária de bovinocultura leiteira variando o pH entre 8, 8,5 e 9 apenas em pH 8,5 se obteve a precipitação de estruvita-N (Figura 12) que mostra-se similar aos picos encontrados na estruvita padrão (Figura 11). Para outros valores de pH foram formados distintos minerais, possivelmente por haver nas amostras nutrientes que não foram identificados, pois as aferições destes elementos seriam caracterizados apenas com a análise elementar de micronutrientes, ajustando assim as quantidades de reagentes necessárias para alcançar precipitados de estruvita também nestes pH respectivamente.

Com a adição do reagente KH₂PO₄, houve uma queda do pH 8,5, inicialmente, isto pode ter ocorrido devido ao fato de o íon K⁺ deste reagente ter se dissociado e se ligado a hidroxila (OH) livres na solução ou até mesmo do hidróxido de sódio que foi utilizado para elevação do pH, formando (KOH), também deixando em solução (H₂PO₄⁻). Em seguida ao ser adicionado o MgCl₂⁺, o cloreto pode ter se ligado ao sódio livre na solução, havendo a formação por atração entre MgH₂PO₄, que o Mg ao estar mais estável por esta atração sofre pouca interferência do pH em meio alcalino (AMARAL, 2007), essa molécula ao sofrer uma desprotonação se liga a NH₄, que não foi perdido por volatilização em forma de NH₃, sendo bem propício esta perda ocorrer neste pH mais alcalino (BHUIYAN *et al.*, 2007), com a formação da estruvita-N (MgNH₄PO₄·6H₂O). O processo de formação do mineral estruvita também pode ser explicado por estudos já realizados por outros autores, como os de Ali, 2007; Hao *et al.* (2008); Le Corre *et al.* (2009); Mpountas; Papadakis; Koutsoukos (2017). A partir da análise da figura 12, A partir da análise da figura 12, percebe-se que 8,5 foi considerado o pH ótimo para atingir a recuperação de estruvita, sendo este resultado coerente com as literaturas (CARMONA & PIVELI, 2017; MUNCH & BARR, 2001; KOFINA & KOUTSOUKOS, 2005).

Após ocorrer a precipitação, observou-se um declínio do pH, Isso se deve ao fato dos íons e hidrogênios por estar presente em quase todo o processo de reação de formação da estruvita, são liberados na solução causando a acidez do meio (STRATFUL; SCRIMSHAW; LESTER, 2001). O tempo de reação de 30 minutos realizado no presente trabalho foi considerado adequado, pois se aproximou do tempo encontrado em literatura (GERHARDT, 2018), que também encontrou um tempo de agitação de 40 minutos em experimentação com precipitação de estruvita.

Ao estudar a razão molar 1,5:1:1 (Mg:NH₄:PO₄) da precipitação de estruvita- (N), mostram-se adequadas a este processo, assim como a velocidade de agitação evidenciada neste estudo. Foi possível observar a proximidade de dados para os dois parâmetros

citados acima, já encontrados em outras literaturas (GUEDES, 2012), que utilizou uma razão molar de 1,3:1:1 e velocidade de agitação de 60 rpm. Portanto, o excesso de magnésio foi eficiente na recuperação de nitrogênio em forma de estruvita (MANTILLA *et al*, 2019), que realizou uma experimentação com ARB em biodigestor, utilizando relação molar similar ao descrito no presente trabalho, porém com tempo de reação de 50 minutos.

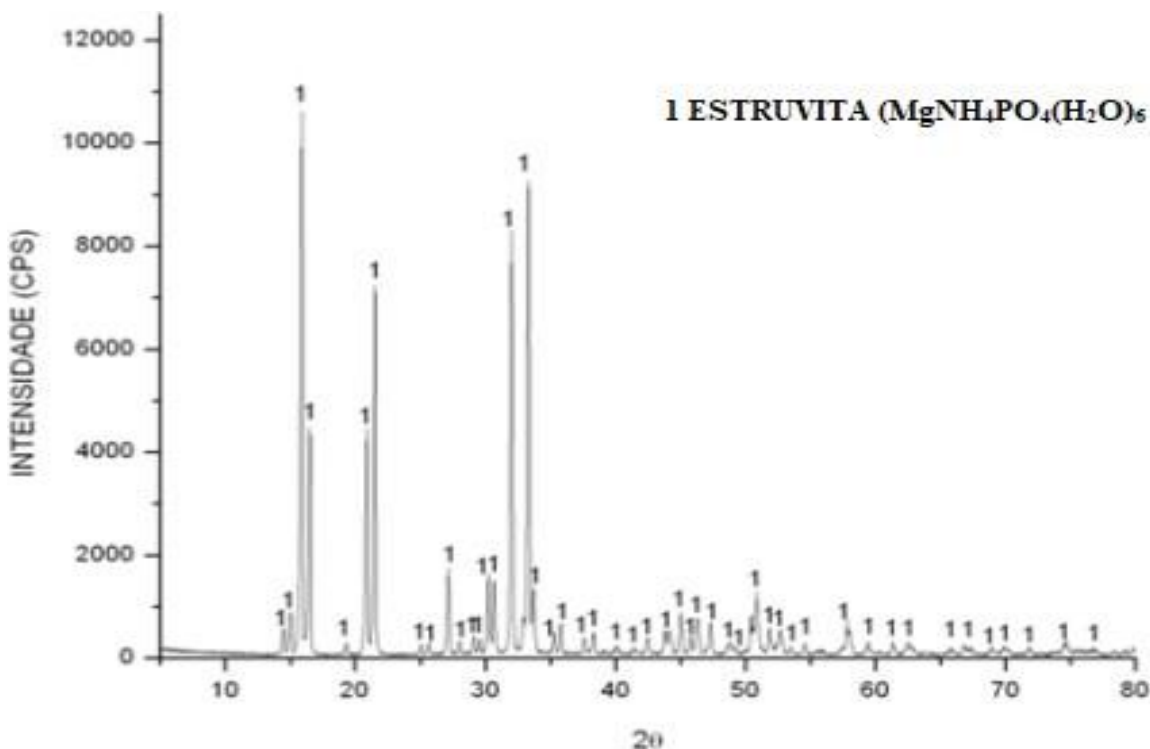


Figura 11: Difratograma de estruvita padrão. **Fonte:** Barros *et al.*, (2012).

O difratograma (Figura12), apresenta o gráfico de precipitados de estruvita-N em pH 8,5 com picos similares os de estruvita padrão (Figura 11), estes picos apresentam frequência de maiores, nos pontos 15 ao 36, declinando a partir do ponto 40. É possível observar através da frequência dos picos na (Figura 12) que estes estão em intensidades fracas indicando baixa recuperação de estruvita-(N), havendo necessidade de ajustes no tempo de reação, até mesmo em outro processo metodológico. Uma hipótese levantada a respeito da fraca intensidade dos picos em relação a precipitação da estruvita-N, seria que a água residuária de bovinocultura leiteira por possuir matéria orgânica, esta já encontrava-se em baixa proporção como descrito (Tabela 5) poderia estar adsorvendo parte dos nutrientes, isso pode ter intensificado ao passar por filtragem, retendo ainda mais estes nutrientes dificultando sua disponibilidade na solução e o processo de precipitação de estruvita.

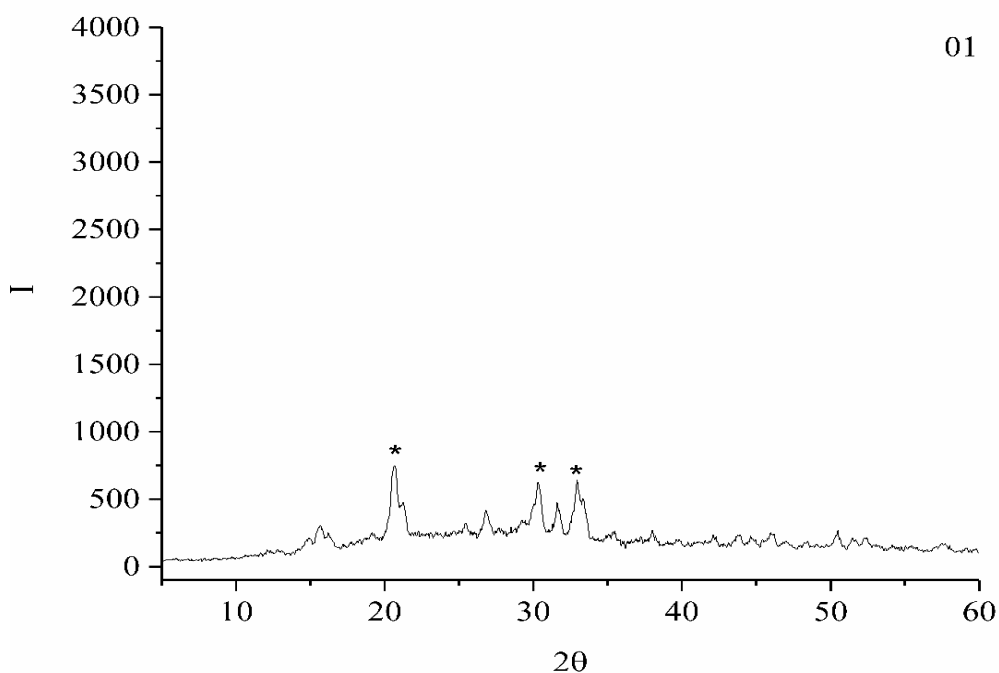


Figura 12: Difratoograma de raio-x da amostra de mineral formado a partir de água residuária de bovinocultura leiteira pH 8,5.

5.2.2 Análise do pH, tempo de agitação e estequiometria para precipitação de estruvita (N-K) para o L.C.

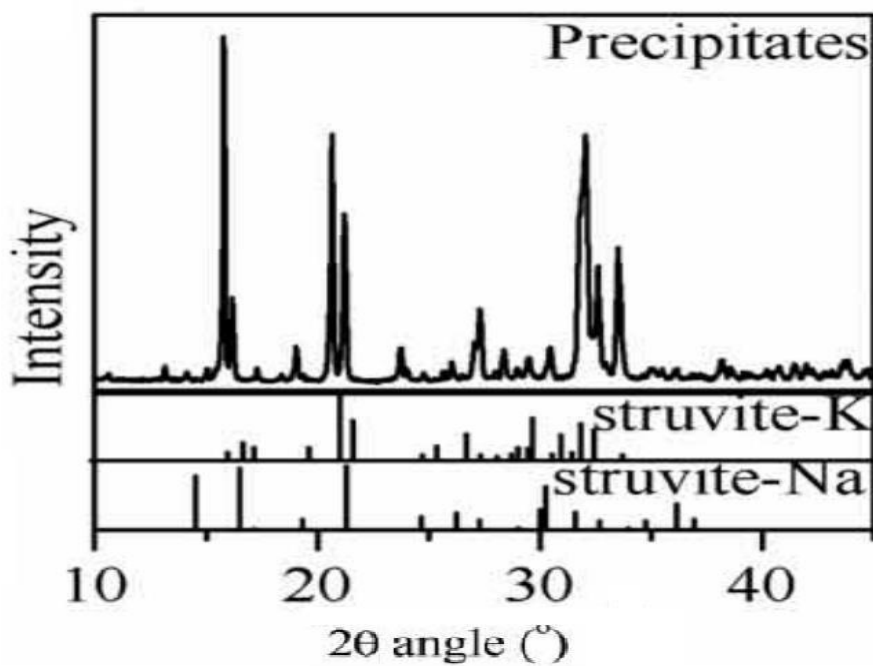


Figura 13: Difratoograma de estruvita-K junto a outros minerais. **Fonte:** Xu *et al.*, 2017.

No difratograma da L.C (Figura 14) observa-se evidências da presença dos minerais de estruvita-N e de estruvita-K com formação de precipitados a partir do pH (8) nas amostras. Foi possível obter precipitados de estruvita de amônio e potássio em todos os outros referentes pH 9 e 10 (Figura 15 e 16) citados. Os picos se apresentam com frequência interplanar similar aos difratogramas padrões da estruvita-N (Figura 11) e estruvita-k (Figura 13). O mineral de estruvita de potássio identificada nas amostras se justifica por ser um análogo da estruvita-N, que por competição ou substituição com NH_4 pode vir a precipitar junto (SHIH & YAN, 2016). Portanto, Isto também pode ser observado se o K^+ estiver em grande proporção, como ocorreu na amostra de L.C que se tornou significativo para a formação de estruvita-K que se encontrava com mais de 2000 ppm de potássio (Tabela 4) em sua composição.

Com a adição do H_3PO_4 , a primeira reagente a ser usado para disponibilizar o fosfato, houve uma queda do pH 8 para 7,73, pois esta solução concentrada pode ter disponibilizando H^+ que se dissociando do PO_4 na solução, possivelmente acidificou o meio, sendo necessário o ajuste do pH inicial com a solução de NaOH, elevou-se o pH do meio, favorecendo a amônia que logo poderia realizar uma ligação com hidrogênios ou outro íon, diminuindo sua possível volatilização. Ao adicionar o MgCl_2 , o Cloreto desta reação pode ter se ligado ao sódio (Na), liberando o Mg que pode ter se ligado por pontes de hidrogênios com NH_4 disponível em solução, formando MgHNH_4^+ após a desprotonação formando estruvita-(N) ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em pH alcalino. Com a redução do íon de NH_4^+ livre, que dificultaria a precipitação de estruvita-(K), isto porque os íons amônio e potássio possuem raio iônico similares, por se tratar de um análogo da estruvita padrão (WANG *et al.*, 1997), é possível observar na literatura este aspecto de formação de estruvita-K, até mesmo por se tratar de um subproduto de reação da estruvita padrão (SUN *et al.*, 2010). O valor de pH 8 foi relatado como ideal para a formação de estruvita-K (LE ROUZIC *et al.*, 2017).

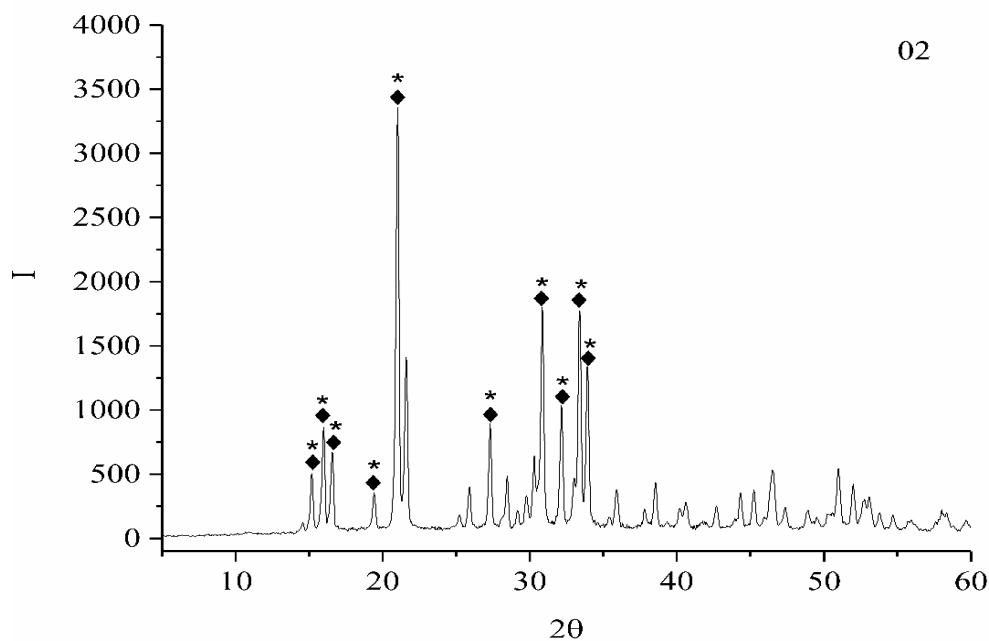


Figura 14: Difratograma de raio-x da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem a pH 8. (*Estruvita-N; ♦Estruvita-K).

No difratograma (Figura 15), o teste com pH 9 observa-se os picos bem elevados com intensidade próximo de 4000, assim como para o pH 10. Com a redução do íon de NH_4^+ livre na solução pela formação da estruvita-N, foi possível que ocorresse a reação por atração do MgHPO_4 ao KOH, que a partir do pH 9 é possível obter a formação da estruvita-k $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, análogo a estruvita de amônio, como descrito na literatura, a recuperação de estruvita-K é favorável em pH acima de 8,5 (HUANG et al., 2019).

A precipitação da estruvita-(N) e estruvita-(K) foi bem expressiva com picos de intensidade de quase 4.000, demonstrando que a partir do pH 9, já é possível obter precipitados de estruvita-K. Por haver uma disponibilidade maior de íon de amônio na amostra neste pH 9, precipitados de estruvita-N puderam ser formados inicialmente, por já se encontrar associado por atração o Mg atraído eletrostaticamente forma a molécula MgHPO_4 , que acaba sendo desprotonado ligando-se a NH_4 , antes de ser perdido como NH_3 por volatilização.

O tempo de reação 60 minutos para todas as amostras de lixiviado de compostagem foram considerados adequadas (RONTELTAP et al., 2007). como também mostrado por (TAFUR et al., 2018); que realizou precipitação de estruvita em sobrenadante de lodo de esgoto em digestão anaeróbia, utilizando o mesmo tempo de agitação.

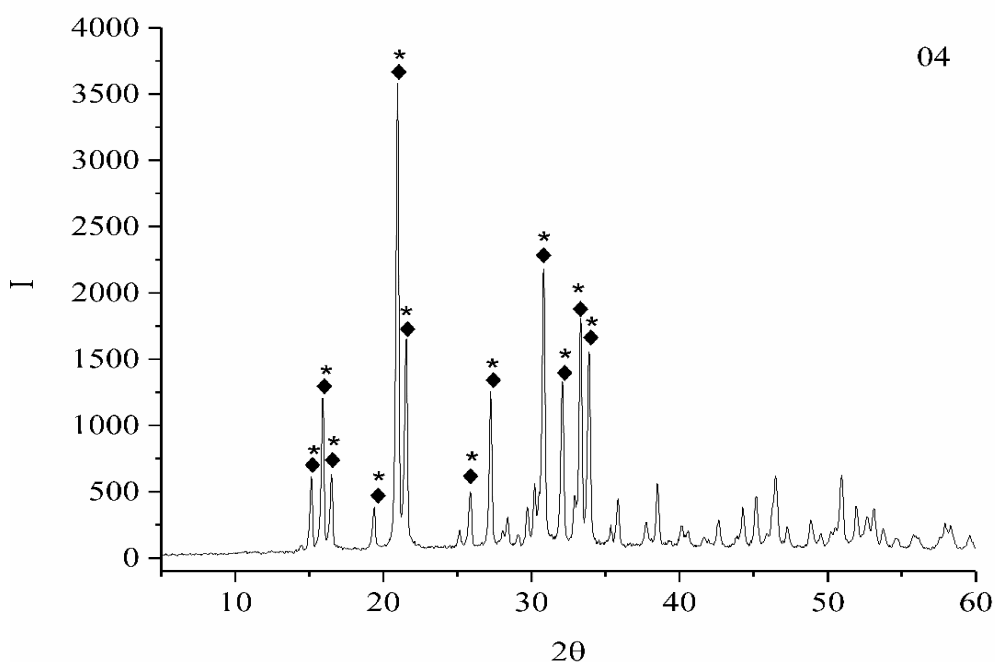


Figura 15: Difratograma de raio-x da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem a pH 9. (*Estruvita-N; ♦ Estruvita-K).

O difratograma (Figura 16), apresenta precipitados de estruvita-(N) e estruvita-(K) em pH 10 com picos similares os de estruvita padrão na figura 11, para estruvita-K mostrado na figura 13, bem como precipitado junto o mineral Hazenita ($\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$).

A precipitação da estruvita-(N) e estruvita-(K) foi mostrada em picos interplanares de intensidade de 4.000, aparentes nos pontos 15, 20, 25, 30, 35, demonstrando grande concentração destes minerais em pH 10. No entanto, foi observada também a presença do mineral Hazenita que precipitou junto à estruvita-(N)- (K). Isso pode ser possível que em pH mais elevado ocorra competições entre outros íons que

acabam formando co-precipitados, sendo que a estruvita-K pode ser formada a partir de pH 9, já a Hazenita pode ter se formado em pH mais elevados por meio de íons como o Na disponível em solução, até mesmo por ser resultante da solução NaOH que foi adicionado para elevar o pH (XU *et al.*, 2015). Portanto, as amostras também poderiam ter em sua composição micronutriente como Fe, B, Na e até mesmo Si, influenciando na precipitação. A formação da estruvita-(K) foi possível por haver em concentração a evidencia de aproximadamente mais de 2000 ppm de potássio, favorecendo a precipitação deste mineral por ser considerado um análogo da estruvita de amônio.

De acordo com a literatura, é possível que ocorra a formação de estruvita-K em pH mais elevados (FORMOSA *et al.*, 2008), em ensaio experimental precipitou estruvita a partir de formulados de cimentos químicos feitos com MgO ainda neste valor de pH 10, ocorrendo ainda a precipitação de outros minerais, entre eles o grupo Dolomita junto a estruvita-K, assim como descrito na (figura 16) deste presente trabalho ocorrendo precipitação de estruvita de amônio, potássio junto com Hazenita, sendo coerente com outros O pH 10 descrito neste presente estudo foi considerado como mostrado por (TAFUR *et al.*, 2018); que realizou precipitação de estruvita em sobrenadante de lodo de esgoto em digestão anaeróbia, utilizando o mesmo tempo de agitação de 60 minutos e realizado também em pH 10 estudos (XU *et al.*, 2017).

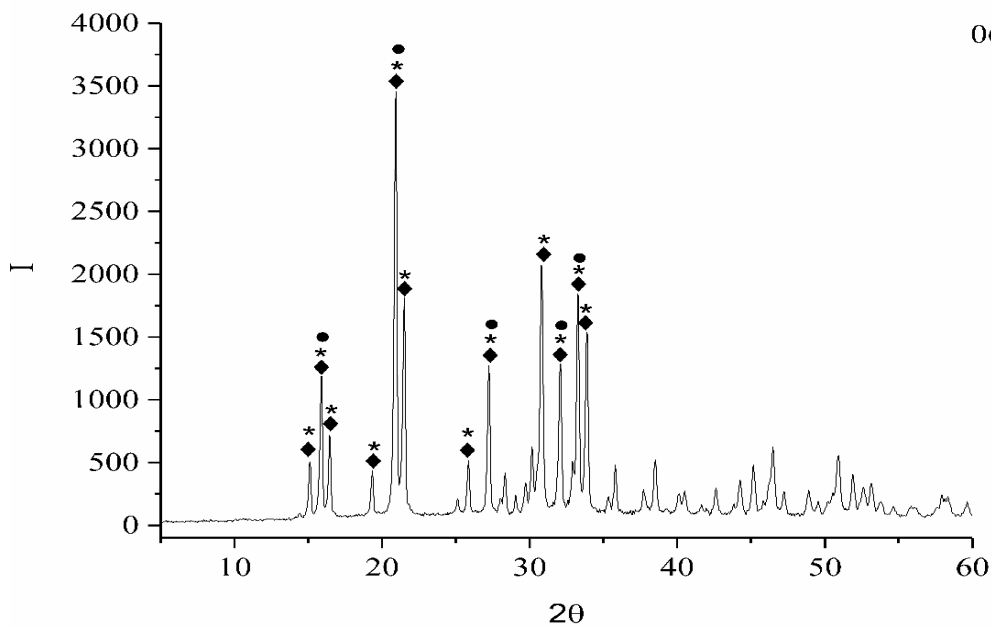


Figura 16: Difratoograma de raio-x da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem em pH 10 (*Estruvita-N; ♦Estruvita-K e • Hazenita).

6 CONCLUSÃO

- A formação de estruvita-(N) na ARBL foi considerada fraca e apenas ocorreu a pH 8,5, não havendo precipitação de estruvita em pH 8 e 9, demonstrando necessidade de maiores ajustes na metodologia;
- Houve intensa formação de estruvita-(K) ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) no lixiviado de compostagem, originalmente com alta concentração de potássio (>2000 ppm).
- Para o L.C. os três valores de pH (8, 9 e 10) foram considerados eficientes na recuperação de nitrogênio amoniacal e na recuperação de potássio em forma de estruvita (N) e estruvita (K), respectivamente.
- O excesso estequiométrico de magnésio (1,5:1:1) ($\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$), utilizando como fonte de magnésio MgCl_2 , foi eficiente na recuperação de nitrogênio amoniacal quanto na recuperação de potássio em forma de estruvita (N) e estruvita (K) em L.C, respectivamente..

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIDAR, F. N. (2012). **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 137 f.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. (2002). **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raio X**. Revista Cerâmica, São Paulo, SP. v.48 n.305, p.34 – 37.
- ALI, M. I. (2007). **Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite**. Chemical Engineering Research and Design, v.85, n.3, p.344-356.
- ALMEIDA, G. V. D. (2016). **Tratamento de água residuária de bovinocultura de leite, utilizando leitões cultivados**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 70 f.
- AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V.C. (2007). **Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio**. Cerâmica, v.53, n.328, p.368-372.
- AMINE, K. A.; TRUBETSKAYA, O.; TRUBETSKOJ, O.; CAVANI, L.; CIAVATTA, C.; GUYOT, G.; RICHARD, C. (2006). **Humic-like substances extracted from composts can promote the photodegradation of Irgarol 1051 in solar light**. Chemosphere, v.62, n.6, p.1021-1027.
- ANDRADE, A., SCHUILING, R.D. (2001). **The chemistry of struvite crystallization**. Mineral. J. v.23, n.5, p.6.
- ANTONIASSI, J. L. (2010). **A Difração de Raio X com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo. 111 f.
- ANTONINI, S.; ARIAS, M. A.; EICHERT, T.; CLEMENS, J. (2012). **Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants**. Chemosphere, v.89, n.10, p.1202-1210.
- AVANCINI, A. B.; MATOSO, E. S.; CERQUEIRA, V. S.; SILVA, S. D. A. (2019). **Caracterização química dos compostos líquidos oriundos da compostagem de resíduos agroenergéticos**. In Embrapa Clima Temperado-Resumo em anais de congresso (ALICE). In: SIMPÓSIO SOBRE SISTEMAS SUSTENTÁVEIS, 5., Porto Alegre. Anais. Porto Alegre: GFM.
- BALIEIRO, F. DE. C.; ALVES, B. J. R. (2017). Nitrogênio total – Kjeldahl. In: TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Ed.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, pt.3, cap.2, p. 368-376.
- BARROS, L. D. H. V.; SILVA, L. A. A. D.; ARAÚJO, A. L. C. (2012). **Recuperação de fósforo de efluentes através da precipitação de estruvita–MAP**. In VII Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, Palmas. v.1, n.1, p.1-6.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (2006). **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 349p.
- BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; BECKIE, R. D. (2007). **A solubility and thermodynamic study of struvite**. Environmental Technology, v.28, n.9, p.1015-1026.
- BHUYIAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. (2008). **Thermal decomposition of struvite and its phase transition**. Chemosphere. v.70, p.1347-56.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, 17 de março de 2005.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, 16 de maio de 2011.

- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 481**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Controle e qualidade ambiental do processo de compostagem de resíduos orgânicos**. Brasília, 03 de Outubro de 2017.
- BRASIL.(2010). **Ministério do Meio Ambiente. Lei nº 12.305/10 Institui o Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, Política Nacional de Resíduos Sólidos.
- CABEZA, R.; STEINGROBE, B.; RÖMER, W.; CLAASSEN, N. (2011). **Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments**. Nutrient Cycling in Agroecosystems, v.91, n.2, p.173-184.
- CALLISTER JR, W. D.; REHWISH, D. G. (2014). **Materials Science and Engineering: An introduction**. United States: John Wiley & Sons. 990 p.
- CARDOSO, E. G. (1996). **Engorda de Bovinos em Confinamento: aspectos gerais**. EMBRAPA- CNPGC. Campo Grande. 36 p.
- CARMONA, J. C. L.; PIVELI, R. P. (2017). **Efeito da concentração de ions de magnésio e ph na recuperação de fósforo e nitrogênio na forma de estruvita, a partir de um sobrenadante de um digestor anaeróbio de lodo**. CONGRESSO ABES FENASAN, 2. II-549. Butantã: AESABESP - Associação dos Engenheiros da Sabesp, São Paulo. 6 p.
- CARVALHO, D. F.; SILVA, L. D. D.; FOLEGATTI, M. V.; COSTA, J. R.; CRUZ, F. A. (2006). **Avaliação da evapotranspiração de referência na região de Seropédica-RJ utilizando lisímetro de pesagem**. Revista Brasileira Agrometeorologia, Santa Maria, v.14, n.1, p.97-105.
- CARVALHO, H.P.; SILVA, I.J.O. (2006). **Metais pesados presentes na água residuária de sistema de exploração leiteira do tipo “freestall”**. Revista Eletrônica Thesis, São Paulo, v.6, p.1-8.
- CASSANEGO, J. P.; MINATEL, J. G.; FLORES, S.; SCHERER, L. A. (2018). **Análise da Social Netchain no Aglomerado Produtivo do Leite em Santana do Livramento (RS)**. Revista De Extensão E Estudos Rurais, v.7, n.1, p.373-397.
- CASTRO, S. R.; CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M.; LANGE, L. C. (2015). **Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leiteo fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.20, n.2, p.259-268.
- CHIRMULEY, D. G. (1994). **Struvite precipitation in WWPTS: causes and solutions**. WATER-MELBOURNE THEN ARTARMON, v.21, p.21-23.
- CHRISTENSEN, T. H.; BJERC, P. P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRCHTSEN, H. J.; HERON, G. (2001). **Biochemistry of landfill leachate plumes**. Applied Geochemistry, v.16, p.659-718.
- CORCORAN, E.; NELLEMAN, C.; BAKER, E.; BOS, R. OSBORN, D.; SAVELLI, (2010). **Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development: a rapid response assessment**. Norway: United Nations Environment Programme –UNEP-. p. 85.
- COSTA, F. X.; ALMEIDA, A. C. V. de.; MELO FILHO, J. S. de; DANTAS, V. A.; BASILIO, D. de O. (2014). **Produção de composto de lixo orgânico para a adubação de mudas de cajueiro com fins de arborização do Campus IV da UEPBDOI**. Terceiro Incluído, v.4, n.2, p.1-18.
- DEMIRER, U. S.; DEMIRER, G. N.; CHEN, S. J. P. B. (2005). **Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation**. Process Biochemistry, v.40, n.12, p.3667-3674.
- DIWANI, G. E.; RAFIE S. E.; IBIARI, N. N. E.; EL-AILA, H. I. (2007). **Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer**, Desalination, v.214, n.1-3, p.200-214.

- DOBERMANN, A.; GEORGE, T.; THEVS, N. (2002). **Phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus pools in acid upland soils**. Soil Science Society of America Journal, v.66, n.2, p.652-660.
- DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. (2003). **The American Mineralogist crystal structure database**. American Mineralogist, Arizona, v.88, n.1, p.247-250.
- DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. (2002). **Struvite formation, control and recovery**. Water Research, v.36, n.16, p.3925-3940.
- EMBRAPA (2018). Empresa Brasileira de pesquisa e agropecuária. **Anuário Leite: O leite produzido no Brasil e no mundo**. Embrapa Gado de leite, Juiz de Fora-MG. 116p.
- EMBRAPA. (2017). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, Embrapa. v.3. p.573.
- ERTHAL, V.J.T.; FERREIRA, P.A.; MATOS, A.T.; PEREIRA, O.G. (2010). **Alterações físicas e químicas de um argissolo pela aplicação de água residuária de bovinocultura**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v.14, n.5, p.467-477.
- FAO. (2017). Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. **FAO Brasil apresenta cenário da demanda por alimentos no mundo**. Notícia. Disponível em: <<<http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/en/c/901168/>>>. Acessado em 20 jul 2020.
- FORMOSA, J.; ARANDA, M. A.; CHIMENOS, J. M.; ROSELL, J. R.; FERNÁNDEZ, A. I.; GINÉS, O. (2008). **Cementos químicos formulados con subproductos de óxido de magnesio**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v.47, n.5, p.293-297.
- GERHARDT, RAFAEL; REISDORFER, GUSTAVO; CARDOSO, MANUELA GOMES. (2018). **Remoção de nitrogênio e fósforo de efluente industrial através da precipitação de estruvita**. Tecno-Lógica, v.22, n.1, p.35-40.
- GOMES, L. P. (2009). **Resíduos Sólidos: estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 360p.
- GORGATI, C. Q. (2001). **Resíduos sólidos urbanos em área de proteção aos mananciais-município de São Lourenço da Serra-SP: compostagem e impacto ambiental**. 82 f.
- GROOMS, D. L.; KROLL, L. A. K. (2015). **Indoor confined feedlots. The Veterinary clinics of North America**. Food animal practice, v.31, n.2, p.295-304.
- GUEDES, L. F. (2012). **Recuperação de fósforo por cristalização de estruvita**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 46 f.
- HANHOUN, M.; MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C.; BISCANS, B.; FRÈCHE, M.; PIBOULEAU, L. (2011). **Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach**. Chemical Engineering Journal, v.167, n.1, p.50-58.
- HAO, X. D.; WANG, C.; LAN, L.; LOOSDRECHT, M. C. M. V. (2008) **Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺**. Water Science and Technology, v.58, n.8, p.1687-1692.
- HASAR, H.; UNSAL, S. A.; IPEK, U.; KARATAS, S.; CINAR, O.; YAMAN, C.; KINACI, C. (2009). **Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate**. Journal of Hazardous Materials, v.171, n.1-3, p.309-317.
- HÖVELMANN, J.; PUTNIS, C. V. (2016). **In situ nanoscale imaging of struvite formation during the dissolution of natural brucite: implications for phosphorus recovery from wastewaters**. Environmental Science & Technology, v.50, p.13032-

13041.

HUANG, H. M.; XIAO, X. M.; YANG, L. P.; YAN, B. (2010). **Removal of ammonium as struvite using magnesite as a source of magnesium ions.** *Water Practice and Technology*, v. 5, n. 1.

INÁCIO, T. D. (2016). **Estudo Sobre Zeólitas 4A de Liberação Lenta de Nutrientes.** Porto Alegre. Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 95 f.

JAFFER, Y.; CLARK, T. A.; PEARCE, P.; PARSONS, S. A. (2002), **Potential phosphorus recovery by struvite formation,** *Water research*, v.36, n.7, p.1834-1842.

JOHNSTON, A. E.; RICHARDS, I. R. (2003). **Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants.** *Soil use and management*, v.19, n.1, p.45-49, 2003.

KABDASZLI, I.; PARSONS, S. A.; TÜNAYA, O. (2006). **Effect of major ions on induction time of struvite precipitation.** *Croatica Chemica Acta*, v.79, n.2, p.243-251.

KIM D.K.; RYU H.D.; KIM M.S.; KIM J.; LEE S.I; (2007). **Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate,** *Journal of Hazardous materials*, v. 146, n. 1-2, p. 81-85.

KOFINA, A. N.; KOUTSOUKOS, P. G. (2005). **Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater solutions.** *Crystal Growth and Design*, v.5,n.2,p.489 – 496.

KUMAR, R.; PAL, P. (2013). **Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches.** *Journal of Cleaner Production*, v.43, p. 59-70.

KUMAR, R.; PAL, P. (2015). **Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review.** *Environmental Science and Pollution Research*, v.22, p.17453- 17464.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. (2006). **Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate.** *Journal of hazardous materials*, v.129, p.80 –100.

LATIFIAN, M.; HOLST, O.; LIU, J. (2014). **Nitrogen and phosphorus removal from urine by sequential struvite formation and recycling process.** *CLEAN–Soil, Air, Water*. v.42, n.8, p.1157-1161.

LE CORRE, K.S.; JONES, E. V.; HOBBS, P.; PARSONS, S. A. (2009). **Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.39, n.6, p.433-477.

LE ROUZIC, M.; CHAUSSADENT, T.; PLATRET, G.; STEFAN, L. (2017). **Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements.** *Cement and Concrete Research*, v.91, p.117-122.

LEDESMA, L. M. S. (2014). **Produção de estruvita a partir do esgoto doméstico.** Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 156 f.

LI, H.; YAO, Q. Z.; WANG, Y. Y.; LI, Y. L.; ZHOU, G.T. (2015). **Biomimetic synthesis of struvite with biogenic morphology and implication for pathological biomineralization.** *Scientific reports*, v.5, n.1, p.1-8.

LIU Y, H.; KUMAR, S.; KWAG, J. H.; RA, C. S. (2013). **Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.8,n.2, p.181–189.

LIU, X.; YI, T.; WEN, G.; KONG, F.; ZHANG, X.; HU, Z. (2016). **Influence of soil and irrigation water pH on the availability of phosphorus in struvite derived from urine through a greenhouse pot experiment.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.64, p.3324-3329.

- MANTILLA, L.; JAIMES-ESTÉVEZ, J.; CASTRO, L., ESCALANTE, H. (2019). **Recuperação De Nutrientes Do Efluente De Um Biodigestor Rural: Esterco Bovino Como Estudo De Caso**, SIGERA, v.558, n.1, p.229-232.
- MARQUES, A. D. S.; PINHEIRO, E.; OLIVEIRA, A. D. S.; de CAMPOS, D. V. B.; de OLIVEIRA, R. S.; da SILVA, R. M.; MATOS, C. (2020). **Tratamento da água residuária da bovinocultura utilizando resíduos agroflorestais: retenção de poluentes ambientais**. Embrapa Solos-Artigo em periódico indexado (ALICE). v.12, n. 2, p.335-344.
- MATOS A. T. (2010). **Poluição ambiental: Impactos no meio físico**. 1ª edição. Viçosa, MG: ed. UFV, 260p.
- MAURER, M.; SCHWEGLER, P.; LARSEN, T. A. (2003) **Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery**. Water Science and Technology, v.48, n. 1, p.37-46.
- MCLAUGHLIN, M. J.; MCBEATH, T. M.; SMERNIK, R.; STACEY, S. P.; AJIBOYE, B.; GUPPY, C. (2011). **The chemical nature of P accumulation in agricultural soils-implications for fertiliser management and design: An Australian perspective**. Plant and Soil, v.349, n.1-2, p.69-87.
- METCALF, B.; EDDY, I. N. C. (2016). **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. New York, USA: MC Graw - Hill, p.477-482.
- MEW, M. C. (2016). **Phosphate rock costs, prices and resources interaction**. Science of the Total Environment, v.542, p.1008-1012.
- MICHAŁOWSKA, A. M. K.; MICHAŁOWSKI, T. (2014). **Evaluation of transition points between different solid phases in aqueous media**. Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation, v.4, n.03, p.87.
- MICHAŁOWSKA, A. M. K.; MICHAŁOWSKI, T.; TOPOREK, M.; PIETRZYK, A.; (2015). **Solubility and dissolution in terms of generalized approach to electrolytic systems principles**. J. Anal. Sci. Meth. Instrum. v. 5, n. 04, p. 47.
- MIRANDA N. D., GRANELL R., TUOMISTO H. L., MCCULLOCH M. D. (2016). **Meta-analysis of methane yields from anaerobic digestion of dairy cattle manure**. Biomass and Bioenergy. v.86, p.65-75.
- MORAIS, J. L. (2005). **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 229 f.
- MORAVIA, W. G. (2010). **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais 262 f.
- MOURA, L. B. de.; FREIRE, D. S.; ROCHA, I. da S.; SILVA, J. C. I. da.; SANTOS, T. H. (2013). **Gerenciamento de resíduos em empresas do setor hortifrúti localizadas na região do Cariri – Ceará**. Revista Verde, v.8, n.5, p.21-24.
- MPOUNTAS, I.; PAPADAKIS, E.; KOUTSOUKOS, P. (2017). **Phosphorus recovery from simulated municipal wastewater (SMW) through the crystallization of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (MAP)**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.92, n.8, p.2075-2082.
- MUNCH, E, V.; BARR, K. (2001). **Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams**. Water Research. v.35,n.1, p,151–159.
- MUSVOTO, E.V.; EKAMA, G.A.; WENTZEL, M.C.; LOEWENTHAL, R.E. (2000). **Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors**. Water AS. v. 26, n. 4, p. 417-438.

- NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. (2014). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 258p.
- NELSON, N.O.; MIKKELSEN, R.L.; HESTERBERG, D. L. (2003). **Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant**. *Bioresour. Technol.* v.89, n.3, p.229-236.
- NETO, J. T. P. (2007). **Manual de compostagem: processo de baixo custo**. Ed. rev. e aum. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2007. 81p.
- NOGUEIRA, A. R. A.; SOUZA, G. B. (2005). **Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos**. 1. ed. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 334 p.
- NYBORG, M.; SOLBERG, E. D.; PAULY, D. G. (1998). **Controlled release of phosphorus fertilizers by small, frequent additions in water solution**. *Canadian journal of soil science*, v.78, n.2, p.317-320.
- OHLINGER, K. N.; YOUNG, Y. M.; SCHROEDER, E. D. (1998). **Predicting struvite formation in digestion**. *Water Research*, v.32, n.12, p.3607-3614.
- OLIVEIRA, F. N. S.; LIMA, H. J.; CAJAZEIRA, J. P. (2004). **Uso da compostagem em sistemas agrícolas orgânicos**. Embrapa Agroindústria Tropical. Documentos 89. 17p.
- OTENIO, M. H. (2015). **Reaproveitamento de água residuária em sistemas de produção de leite**. Embrapa Gado de Leite-Capítulo em livro científico (ALICE). p. 139. Disponível em: <<<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1021927/1/Cap7Lv2015SustentabilidadeReaproveitamento.pdf>>>. Acessado em 15 de agos 2020.
- OUCHAH, L.; MANDI, L.; BERREKHIS, F.; OUAZZANI, N. (2013). **Essays of phosphorus recovery into struvite from fertilizer industry effluents**. *Desalination and Water Treatment*, v.52, n.13-15, p.2886-2892.
- PACIULLO, D. S. C.; CASTRO, C. R. T.; MULLER, M. D. (2011). **Fertilidad del suelo y biomasa de forraje en pasturas manejadas con diferentes coberturas arbóreas**. In: CONGRESO FORESTAL DE CUBA, 2011, Anais... Habana: Instituto de Investigaciones Forestais. 5p.
- PARSONS, S.A. (2001) **Phosphate precipitation from waste waters-recent scientific and technical developments: struvite (magnesium ammonium phosphates)**. *CEEP Scope Newslett.* v.41. p.15–22.
- PARSONS, S. A.; SMITH, J. A. (2008). **Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters**. *Elements*, v.4, n.2, p.109-112.
- POLESI, L. F.; PEREIRA, E. R.; SILVA, I. J.; VIEIRA, A. M. (2008). **Condições do solo sob aplicação de efluentes da bovinocultura leiteira como fonte de irrigação**. *Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas*, v.2, n.3, p.243-252.
- PRABHU, M.; MUTNURI, S. (2014). **Cow urine as a potential source for struvite production**. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, v 3, n 49. p.12.
- PRYWER, J.; TORZEWSKA, A.; PLOCINSKI, T. (2012). **Unique surface and internal structure of struvite crystals formed by *Proteus mirabilis***. *Urological research*, v.40, n.6, p.699-707.
- PUTZ, H. E.; BRANDENBURG, K. (2015). **MATCH! - Phase Identification From Powder Diffraction Data - Version 2**. Copyright 2003-2015 Crystal Impact, Bonn, Germany.
- RAHMAN, M. M.; SALLEH, M. A. M.; RASHID, U.; AHSAN, A.; HOSSAIN, M. M.; RA, C. S. (2014). **Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – a review**. *Arabian journal of chemistry*, v.7, n.1, p.139-

- RECH, I. (2017). **Estruvita: síntese, caracterização e avaliação para uso agrícola**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. 82 f.
- RONTELTAP, M.; MAURER, M.; GUJER, W. (2007). **Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine**. *Water Research*, v.41, n.5, p.977-984.
- RUDDLE, D. (2013). **The recovery of phosphorus as struvite from synthetic wastewater using industrial magnesium hydroxide**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia Civil e Geociências, Universidade de Newcastle.
- SCHUILING, R. D.; ANDRADE, A. (1999). **Recovery of struvite from calf manure**. *Environmental Technology*, v.20, n.7, p.765-768.
- SILVA, J. B. G.; MARTINEZ, M. A.; DE MATOS, A. T.; PIRES, C. S.; TERRAÇÃO, G. (2017). **Mobilidade dos íons nitrato e amônio em área agrícola sob adubação com água residuária de bovinocultura de leite e torta de mamona**. *Revista Engenharia na Agricultura-Reveng*, v.25, n.3, p.200-211.
- SILVA, J. B. G.; MARTINEZ, M. A.; PIRES, C. S.; DE SOUSA ANDRADE, I. P.; DA SILVA, G. T. (2012). **Avaliação da condutividade elétrica e pH da solução do solo em uma área fertirrigada com água residuária de bovinocultura de leite**. *Irriga*, v.1, n.01, p.250-263.
- STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N. (2001) **Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate**. *Water Research*, v.35, n.17, p.4191-4199.
- SUN, W. D.; WANG, J. Y.; ZHANG, K. C.; WANG, X. L. (2010). **Study on precipitation of struvite and struvite-K crystal in goats during onset of urolithiasis**. *Research in veterinary science*, v.88, n.3, p.461-466.
- SUZUKI, K.; TANAKA, Y.; KURODA, K.; HANAJIMA D.; FUKUMOTO, Y.; YASUDA, T.; WAKI, M. (2007). **Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device**, *Bioresource technology*, v.98, n.8, p.1573-1578.
- TAFUR, M., JUNIOR, I. V.; YOKOYAMA, L. (2018). **Recuperação de fósforo na forma de estruvita, do sobrenadante de digestão de lodo e alimento na escala piloto**. *Revista Acadêmica. Ciências Agrárias e Ambientais*, v.1, n.2, p.64-83.
- TANSEL, B.; LUNN, G.; MONJE, O. (2018). **Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions**. *Chemosphere*, v.194, p.504-514.
- TASCA, K. R. (2017). **Estudo da Dinâmica de Sistemas da Matéria Condensada por Difração de Raios X Resolvida no Tempo**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas. 127 f.
- TAYLOR, A.W.; FRAZIER, A.W.; GURNEY, E.L. (1963). **Solubility product of magnesium ammonium**. *Transactions of the Faraday Society*, v.59, p.1580-1584.
- TÜNAY, O.; KABDASLI, I.; ORHON, D.; KOLÇAK, S. (1997). **Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters**. *Water Science and Technology*, v.36, n.2-3, p.225-228.
- TÜRKER, M.; ERDEM, İ. Ç. (2011). **Chemical equilibrium model of struvite precipitation from anaerobic digester effluents**. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, v.35, n.1, p.39-48, 2011.
- TYLISZCZAK, B.; POLACZEK, J.; PIELICHOWSKI, J.; PIELICHOWSKI, K. (2009). **Preparation and properties of biodegradable slow-release PAA superabsorbent matrixes for phosphorus fertilizers**. In: *Macromolecular symposia*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, v.279, n.1, p.236-242.
- UNITED NATIONS. (2019). Department of Economic and Social Affairs, Population

Division. **Key findings from World Population Prospects 2019**. Revision, World Population. Disponível em:

<<https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf>>Acessa do em 15 Agos 2020.

URBIC, T. (2014). **Ions increase strength of hydrogen bond in water**. Chemical physics letters, v.610, p.159-162.

VERGNOUX, A.; GIULIANO, M.; LE DRÉAU, Y.; KISTER, J.; DUPUY, N.; DOUMENQ, P. (2009). **Monitoring of the evolution of an industrial compost and prediction of some compost properties by NIR spectroscopy**. Science of the Total Environment, v.407, n.7, p.2390-2403.

WANG, J. L.; CHEN, C. (2006). **Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review**. Biotechnology advances, v.24, n.5, p.427-451.

XU, D.; ZHANG, F.; SUN, Y.; YANG, Z.; DONG, X.; PAN, S. (2016). **Hydrogen bond-assisted crystallization: structure, growth and characterization of a new mixed-anion transition metal fluoride $\text{Na}_3\text{NH}_4(\text{TiF}_6)(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$** . New Journal of Chemistry, v.40, n.9, p.7407-7413.

XU, K.; LI, J.; ZHENG, M.; ZHANG, C.; XIE, T.; WANG, C. (2015). **The precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate for P and K recovery from synthetic urine**. Water Research, v.80, p.71-79.

XU, K.; ZHANG, C.; LI, J., CHENG, X.; WANG, C. (2017). **Removal and recovery of N, P and K from urine via ammonia stripping and precipitations of struvite and struvite-K**. Water Science and Technology, v.75, n.1, p.155-164.

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

YETILMEZSO, Y. K.; ZENGIN, Z. S. (2009). **Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer**. Journal of Hazardous materials, v.166, n.1, p.260-269.