

Recuperação de potássio em águas residuárias: uma revisão crítica da literatura

Potassium recovery in wastewater: a critical review of the literature

• **Data de entrada:**
29/06/2021

• **Data de aprovação:**
07/02/2023


Franciele Aparecida Plotásio Duarte^{1*} | Wagner Guadagnin Moravia² |
Luzia Sergina de Franca Neta² | Túlio Luís dos Santos²

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2024.005>

ORCID ID

Duarte FAP  <https://orcid.org/0000-0002-7300-0728>

Moravia WG  <https://orcid.org/0000-0002-9851-7520>

Franca Neta LS  <https://orcid.org/0000-0003-2953-8421>

Resumo

A recuperação de nutrientes por meio de águas residuárias e sua reutilização como fertilizantes tem sido um passo importantíssimo em direção à aplicação prática da economia circular e da produção agrícola sustentável. As diferentes tecnologias de concentração, extração e recuperação de potássio presentes nas águas residuárias apresentadas neste estudo foram analisadas com relação às respectivas condições ótimas operacionais, viabilidade econômica e sustentabilidade. Os processos de separação por membranas se destacaram, pois apresentaram altas remoções de potássio e geraram efluentes diluídos, como a vinhaça, que pode ser aplicada em maiores volumes por meio da fertirrigação, pois em virtude da alta concentração de potássio presente nesse efluente, foi limitada pela norma P4.231/2006 sua quantidade de aplicação no solo. As análises econômicas mostraram que as técnicas de recuperação de potássio podem ser economicamente viáveis. Entretanto, otimizações são necessárias para que tais técnicas possam competir com as técnicas convencionais.

Palavras-chave: Fertilizante. Extração, concentração e recuperação de potássio. K-estruvita. Viabilidade econômica. Sustentabilidade.

Abstract

The recovery of nutrients through wastewater and its reuse as fertilizers has been a very important step towards the application of practical economics and sustainable agricultural production. The optimal concentration technologies, and the potential improvements in the wastewater to be studied, were made with the best technologies of operational sustainability, economic viability. Membrane separation processes showed high potassium removals and generated diluted effluents such as vinasse that can be applied in larger volumes through fertigation. Due to the high concentration of potassium present in this effluent and its polluting potential, its amount of application in the soil was limited by standard P4.231/2006. Economic analysis showed that potassium recovery techniques can be economically viable. However, optimizations are necessary so that such techniques can compete with conventional techniques

Keywords: Fertilizer. Extraction, concentration and recovery of potassium. K-struvite. Economic viability. Sustainability.

¹ FLAPA Engenharia e Mineração LTDA. - Belo Horizonte - Minas Gerais - Brasil.

² Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) - Belo Horizonte - Minas Gerais - Brasil.

* **Autora correspondente:** francieleplotasio@gmail.com.

1 INTRODUÇÃO

O cenário econômico mundial tem sido um grande influenciador das indústrias nacionais de fertilizantes. Segundo os dados de macro indicadores divulgados pela Associação Nacional para a Difusão de Adubos, referentes ao ano 2020, a entrega de fertilizantes no mercado interno aumentou 11,9% em comparação com o ano de 2019, a produção nacional reduziu 10,5%, as importações aumentaram 11,1% e a exportação de formulações de NPK aumentou 109,6% (ANDA, 2020).

Os insumos essenciais para a fabricação de fertilizantes são classificados em três grupos: macronutrientes primários nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), macronutrientes secundários enxofre (S), magnésio (Mg) e cálcio (Ca) e micronutrientes como o ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), boro (B), molibdênio (Mo), cloro (Cl) e níquel (Ni) (IFA, 2019). Os fertilizantes primários possuem a maior relevância econômica e valoração comercial, o consumo de NPK em 2018 no Brasil aplicados nos solos agrícolas atingiu 15.507,1 t (6.063,9 t K_2O , 5.156,6 t P_2O_5 e 4.286,6 t N). O potássio foi responsável, segundo a Associação Internacional da Indústria de Fertilizantes, por 39% da demanda total de fertilizantes no ano de 2018, seguido por 33% de fosfatos e 28% de nitrogênio. De acordo com a Agência Nacional de Mineração, a maior importação realizada pelo Brasil foi de potássio, correspondendo a 48,5% do total de importações realizadas em 2019 (ANM, 2019). Um mercado estável que proporciona um leque de opções para o mercado interno é o maior desafio para as indústrias de fertilizantes.

No que se refere ao ranque da produção mundial de potássio, o Brasil ocupou em 2016 a 10ª posição, produzindo 316 mil toneladas de óxido de potássio (K_2O), e em termos de reserva lavrável ficou na 11ª colocação, representando 1,4 milhão de toneladas de K_2O . As reservas de sais de potássio pertencentes ao estado de Sergipe contêm 62,92 milhões de toneladas de silvinita

(KCl + NaCl), com teor de K_2O na usina de Taquari/Vassouras de 14,9% e a mina de Santa Rosa de Lima com 24,26% (ANM, 2017). Já em relação ao estado do Amazonas foram registradas 3 jazidas de potássio, a Autazes com recurso mineral (*in situ*) de 675 M toneladas e com teor de cloreto de potássio (KCl) de 30,70%, a mina de Arari com 675 M toneladas de potássio e teor de KCl registrado em 33,50% e por último temos a Fazendinha com 487 M toneladas e teor de KCl correspondente de 27,13% (BRASIL, 2016).

A demanda pelo potássio é diretamente relacionada com a população mundial, e tende a aumentar cada vez mais uma vez que o Brasil é um importante exportador. De acordo com a Organização das Nações Unidas a estimativa de crescimento da população mundial até o ano de 2050 é cerca de 25%. A quantidade de terras agrícolas diminuindo devido ao aumento da população resulta na necessidade de tornar esses solos mais produtivos e rentáveis, e para isto ocorrer é necessário o auxílio de fertilizantes, os quais possuem poucas fontes naturais (IFA, 2019). Portanto, é importantíssimo ter novas técnicas com aplicação prática da economia circular para produzir fertilizantes a partir de outras fontes, impulsionando a redução da geração de resíduos, a reciclagem e a diminuição do uso de insumos virgens, trazendo ainda mais sustentabilidade e competitividade para o setor industrial. Outro fator importante que impacta a procura de fertilizantes é a alta demanda por biocombustíveis devido à preocupação referente ao Aquecimento Global.

Nesse contexto, o objetivo deste artigo foi realizar um levantamento abrangente das técnicas atuais para a concentração, extração e recuperação de potássio a partir de águas residuárias com base em estudos de caso, como forma de subsidiar os avanços das técnicas com caráter inovador no tratamento de efluentes e melhores práticas no setor industrial envolvido. Além disso, foi investigada a viabilidade econômica e a sustentabilidade das técnicas abordadas.

Maior importação de fertilizantes no Brasil é referente ao potássio

Tecnologias verdes p/ recuperação de potássio em águas residuárias

- Reduzir o uso de fertilizantes minerais;
- Diminuir a geração de resíduos;
- Impulsionar a reciclagem;
- Promover a sustentabilidade.

2 CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O potássio está presente praticamente em todas as células vivas e desempenha funções ecológicas específicas na natureza (REETZ, 2016). É um macronutriente essencial para a produtividade das plantas, ocorre na forma de íons livres, é o cátion inorgânico mais abundante nos tecidos dos vegetais (ROMHELD; KIRKBY, 2010). Esse mineral está associado à maioria dos processos do metabolismo vegetal, como a absorção e o fluxo de nutrientes e água, auxilia em uma ampla variedade de processos químicos e enzimáticos e ajuda no equilíbrio das cargas iônicas (REETZ, 2016). Quando quantidades adequadas de K não são disponíveis para as plantas, o crescimento e o rendimento são reduzidos. Inicialmente a deficiência desse mineral nas lavouras provoca uma redução na taxa de crescimento e posteriormente a clorose e a necrose começam a surgir nas folhas mais maduras (RÖMHELD; KIRKBY, 2010).

Existem diferentes formas de potássio no solo, e ele pode ser encontrado em minerais primários

(micas e feldspatos), nas camadas de minerais argilosos. E na forma solúvel e iônica presentes nos locais de troca na superfície da matéria orgânica e nas partículas de argila (LANZERSTORFER, 2019). A melhor absorção pelas plantas é na forma K⁺ (íons de potássio), no entanto essa disponibilidade de potássio na forma iônica é encontrada em quantidades relativamente pequenas na solução do solo, correspondendo a cerca de 1 a 2% (BENNETT, 2015).

Devido à deficiência de potássio no solo e ao fato desse mineral ser o terceiro nutriente mais importante na agricultura, depois do nitrogênio e fósforo, um dos caminhos para explorar processos economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis para a recuperação de K é a partir de águas residuárias, onde a concentração está presente em várias centenas a vários milhares de mg L⁻¹. A Tabela 1 resume uma extensa análise da literatura que foi realizada para identificar a concentração de potássio em vários tipos de águas residuárias.

Tabela 1 - Concentração de potássio em diferentes origens de águas residuárias.

Fontes de águas residuárias	Concentração de K (mg L ⁻¹)	Autores
Vinhaça	2.693 ± 936	(BARROS et al., 2019)
Vinhaça	1.073 ± 187	(BRASIL, 2020)
Vinhaça	3.548	(CANDIDO; LOMBARDI, 2017)
Vinhaça	2.660 ± 108	(LEBRON et al., 2020)
Vinhaça	2.729 ± 38	(MAGALHÃES et al., 2020)
Vinhaça	3.175	(SANTOS et al., 2017)
Vinhaça	2.059 ± 254	(SILVA et al., 2020)
Vinhaça	2.729 ± 38	(SILVA et al., 2020)
Vinhaça	2.532 / 2.080 – 3.550	(SILVA et al., 2020)

Continua...

Tabela 1 - Continuação...

Fontes de águas residuárias	Concentração de K (mg L ⁻¹)	Autores
Fluxo lignocelulósico	200	(LUIZ et al., 2017)
Caldo de cana	1.200	
Melaço efluente	11.700	
Urina humana fresca	1.947	(HUANG et al., 2019)
Urina humana fresca	966 – 1.446	(BELER BAYKAL et al., 2009)
Urina humana fresca	1.035	(XU et al., 2019)
Urina humana fresca	1.661	(GAO et al., 2018)
Efluentes de mineração de ouro	49	(ANDRADE et al., 2019)
Drenagem ácida de minas	10	(AGUIAR et al., 2018)
Efluente de moinho de celulose	197	(AMARAL et al., 2015)
Águas residuais municipais	11 ± 1	(CHAUDHARY et al., 2020)
Águas residuais têxteis	158	(FERSI; DHAHBI, 2008)
Estrume lácteo digerido lixiviado	450	(GERARDO et al., 2015)
Efluente de indústria de petróleo e gás	968 ± 30	(HU et al., 2020)
Efluente do lodo de esgoto	113	(NAKAO et al., 2017)
Efluente esgoto sanitário tratado	16,25	(PIVELI et al., 2009)
Efluente esgoto sanitário tratado	26,2	(MOTA et al., 2009)
Águas residuais de café	20-45	(SELVAMURUGAN et al., 2010)
Concentrado de lixiviados	2806	(WANG et al., 2012)

Conforme a Tabela 1, as altas concentrações de potássio presentes nas vinhaças mostraram diferentes valores em termos de concentração. Isso ocorre devido ao tipo de matéria-prima utilizada (beterraba, cana-de-açúcar ou milho), a qual se modifica em relação ao tipo de solo e condições climáticas onde são cultivadas. No que se refere à vinhaça gerada a partir da cana-de-açúcar, as propriedades físico-químicas dependem do tipo de mosto utilizado no processo produtivo, como por exemplo melaço, caldo de cana puro e misto (caldo de cana/melaço). Comparando a vinhaça resultante do mosto de melaço e do mosto de caldo de cana puro, este último apresenta-se mais diluído. Outros fatores também podem influenciar, como o conjunto de processos adotados nas agroindústrias e o modo de operação dos equipamentos (LIMA et al., 2016).

Outro tipo de água residuária que é considerada um recurso valioso para a produção de fertilizantes, devido à alta presença de macronutrientes primários, é a urina humana (PATEL et al., 2020). Na Tabela 1 podem-se observar também variações nos valores de concentração de potássio

presente na urina humana relatada no estudo de alguns autores. Segundo Patel et al. (2020), a concentração da urina humana depende da saúde humana, dos hábitos de alimentação e bebida; quando se ingere mais água, a urina é mais diluída e ocorre também uma redução na concentração de macro e micro compostos.

Foi observada no estudo de Wang et al. (2012) (Tabela 1) uma concentração de potássio significativa no lixiviado de aterro sanitário, porém de acordo com Mehta et al. (2015) o uso desse tipo de água residuária como fertilizante é complexo, devido à presença de microrganismos patogênicos, metais pesados e odor.

As altas concentrações de potássio presentes na vinhaça, principal água residuária das indústrias sucroalcooleiras, é uma fonte atrativa para irrigação com alto potencial para economia de custos com fertilizantes (ARIENZO et al., 2009). Uma grande quantidade de pesquisas publicadas relatou os benefícios da aplicação da vinhaça no solo, como os autores Fuess et al. (2017), que apresentaram em sua pesquisa a vinhaça

como uma alternativa atraente para substituir a fertilização mineral, permitindo diminuições de fertilizante sintético de potássio de aproximadamente 50%. Outro estudo realizado por Silva et al. (2019) indicou a dosagem de 8.750 L ha^{-1} de vinhaça para substituir a adubação mineral de potássio em uma cultura de milho plantada em um latossolo vermelho. Basso et al. (2013) conduziram um experimento durante um ano para analisar a viabilidade técnica da vinhaça como fonte de potássio em uma sucessão de aveia preta/milho, silagem/milho e safrinha. Os autores observaram que a dose de $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça supriu a necessidade de adubação mineral para as culturas de milho/silagem e safrinha. Em um estudo comparativo de Barbosa et al. (2012), a fertirrigação com vinhoto suprimindo o potássio promoveu uma maior produção de colmos e Brix do que ao plantio não irrigado. Sivaloganathan et al. (2013), também constatou que a aplicação de vinhaça na cultura de cana-de-açúcar melhorou a fertilidade do solo, devido ao aumento da concentração de carbono orgânico e de nutrientes, suprimindo 100% de potássio e 25% de nitrogênio e fósforo.

Os efeitos do potássio e do sódio na condutividade hidráulica do solo de uma área que recebeu águas residuárias de vinícola foram estudados por Arienzo et al. (2012). Após as análises, observaram que a condutividade hidráulica foi menor referente às soluções de K^+ . Foram investigadas também por Uyeda et al. (2013) a condutividade hidráulica e modificações químicas em diferentes solos, após aplicações de distintas doses de vinhaça, e observaram melhoria química referente ao aumento da capacidade de troca catiônica e de íons potássio e cálcio com aplicação de até $300 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça, e quanto à condutividade hidráulica não houve alteração significativa para os solos analisados.

Concentrações elevadas de K^+ em águas residuárias podem limitar o seu descarte no solo, devi-

do à ocorrência de acidificação e salinização e, conseqüentemente, a diminuição da qualidade e produtividade do solo, condições de anaerobiose e toxicidade de organismos aquáticos (ARIENZO et al., 2009). Segundo Schneider (2020), o potássio pode apresentar impactos negativos para a cultura de soja como, por exemplo, o aumento dos teores de proteínas e óleos. O cloreto de potássio (KCl) é a fonte de potássio mais utilizada, a dosagem acima de $60 \text{ Kg de K}_2\text{O ha}^{-1}$ pode afetar o processo de germinação e na plântula, em consequência do efeito salino do cloreto de potássio. Um estudo realizado em Manaus por Santos (2020) determinou o nível crítico de deficiência e toxicidade de potássio para o cultivo inicial de *Cedrela Fissilis Vell.* O crescimento e os teores de nutrientes presentes na massa seca da parte aérea dessa espécie são fortemente influenciados pelos níveis de K. Os resultados após 30 dias mostraram que os níveis críticos de deficiência e toxicidade de K foram de 3,48 e $4,00 \text{ mM KL}^{-1}$ respectivamente. Em um plantio de cana-de-açúcar no Centro-Sul do Brasil foi verificada por Fuess et al. (2017) a ocorrência de salinização do solo devido às altas concentrações de potássio presentes na vinhaça e a sobrecarga orgânica com a presença de elevados teores de sólidos dissolvidos totais ($> 4.000 \text{ mg L}^{-1}$), compostos orgânicos biodegradáveis ($> 14 \text{ g L}^{-1}$). Esses autores também encontraram cobre, cromo, níquel, chumbo, zinco e altas concentrações de elementos fitotóxicos como o alumínio, contribuindo assim para a contaminação do solo e dos aquíferos nas regiões estudadas. Ensaio ecotoxicológicos foram realizados por Alves et al. (2015) para verificar o efeito da aplicação do vinhoto nos invertebrados presentes nos solos tropicais das culturas de cana-de-açúcar. Os resultados obtidos com a aplicação de vinhoto *in natura* constataram a sensibilidade dos invertebrados devido à presença de altos teores de sais, principalmente o potássio. Prado et al. (2014) realizaram um estudo em um plantio de cana em solo caracterizado como

Latossolo Vermelho Distroférico no Estado do Mato Grosso do Sul e observaram que houve redução do índice de dispersão de agregados com aplicações de doses de 450, 600 e 750 m³ ha⁻¹ de vinhoto. Nos ensaios em escala de laboratório realizados por Ferreira et al. (2018) foi observado que a aplicação de altas taxas de vinhaça (400 e 800 m³ ha⁻¹) nos solos arenosos analisados reduziu a condutividade hidráulica e capacidade de retenção do solo, aumentou a ocorrência de lixiviação e com isso diminuiu a qualidade das águas subterrâneas. Botelho et al. (2012) investigaram a toxicidade do vinhoto em organismos aquáticos (*Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* e *Danio rerio*) e constataram toxicidade aguda nessas espécies aquáticas. Outro estudo foi realizado no Estado de Pernambuco por Rolim et al. (2014) para análise dos efeitos de uma lagoa de armazenamento de vinhoto sobre a qualidade das águas subterrâneas de uma lavoura cultivada com cana-de-açúcar. Esses autores concluíram que a água proveniente de alguns poços monitorados é imprópria para consumo humano devido à alteração nos valores de DBO, DQO, sólidos dissolvidos totais e condutividade elétrica e a ocorrência de salinização, principalmente de potássio. Fuess e Garcia (2014) mencionaram que altas taxas de matéria orgânica disponibilizada pela fertirrigação com vinhoto elevam a atividade dos microrganismos no solo que, por consequência, reduzem os teores de oxigênio, causando o aparecimento de condições de anaerobiose.

3 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO POTÁSSIO E SUSTENTABILIDADE DO SETOR PRODUTIVO DE FERTILIZANTES

A principal aplicação de sais de potássio é nos solos agrícolas. Segundo Kinpara (2003), cerca de 95% da produção mundial de potássio é utilizada como fertilizantes na forma de sais. Os de-

mais 5% são empregados na confecção de vidros especiais, sabões, detergentes, células fotoelétricas, dentre outros. Nas atividades agrícolas, as principais fontes inorgânicas de potássio são cloreto de potássio, sulfato de potássio, sulfato duplo de magnésio e potássio e nitrato de potássio (KINPARA, 2003). Dentre esses sais, os dois primeiros representam juntos 95% de aplicação como fertilizantes, visto que esses sais apresentam maior teor de óxido de potássio, maior solubilidade e menores preços de mercado (GONÇALVES, 2018).

Conforme ANM (2017), três países dominaram em 2016 o mercado de fertilizantes, sendo eles Canadá, Rússia e Bielorrússia. Juntos, esses países somaram cerca de 60% do total de potássio fertilizante produzido naquele ano. Além disso, são os três primeiros países no ranking mundial das reservas de sais de potássio: 23,5% das reservas de sais de potássio localizam-se no Canadá. Por sua vez, a Rússia aparece na segunda posição com 20,2%, seguida pela Bielorrússia com 17,6%.

Em 2016, o Brasil ocupou a 11^a posição em termos de reserva lavrável e a 10^a colocação em relação à produção mundial. Conforme apresentado na Tabela 2, o Brasil produziu cerca de 316.000 toneladas de K₂O equivalente, enquanto o Canadá produziu cerca 10 milhões de toneladas de K₂O equivalente.

Segundo ANM (2017), o Brasil situa-se no contexto mundial como grande importador de potássio fertilizante, tendo como principais fornecedores em 2016 Canadá (31,25%), Bielorrússia (21,33%), Rússia (16,46%), Alemanha (13,80%) e Israel (7,31%). Esse cenário se deve a diversos fatores, como concentração de mercado, indisponibilidade de recursos naturais, questões tributárias (RICHETTI, 2019) e pequena produção interna quando comparada à grande demanda interna pelo produto.

Tabela 2 - Produção Mundial de Potássio em 2016

Discriminação Países	Reservas/10 ³ t K ₂ O - 2016	Produção - 2016	
		10 ³ t K ₂ O	%
Brasil	1.400	316	0,8
Canadá	1.000.000	10.000	25,9
Rússia	860.000	6.500	16,9
Bielorrússia	750.000	6.400	16,6
China	360.000	6.200	16,1
Estados Unidos da América	270.000	520	1,4
Alemanha	150.000	3.100	8,0
Outros países	870.000	5.500	14,3
TOTAL	4.261.400	38.536	100,0

Fonte: Adaptado de ANM (2017).

Como pode ser visto na Tabela 3, o consumo aparente de K₂O equivalente no Brasil foi de mais de 5,5 bilhões de toneladas frente à produção interna de pouco mais de 316 milhões de toneladas. Devido a isso, o Brasil importou em 2016 cerca de 5,2 bilhões

de toneladas de K₂O equivalente. Um fato interessante é que o Brasil exportou cerca de 11,4 milhões de toneladas de K₂O. ANM (2017) relata que as exportações brasileiras de potássio fertilizante são, basicamente, destinadas a países da América do Sul.

Tabela 3 - Cenário Econômico Brasileiro na Indústria de Potássio em 2016

Discriminação Países	Reservas/10 ³ t K ₂ O - 2016	Unidade	Ano 2016
Brasil	Produção	t	316.429
	Importação	t	5.227.956
	Exportação	t	11.405
	Consumo aparente	t	5.532.170
	Preços importação	US\$ FOB/t	381
Países Fornecedores	Canadá	%	31,25
	Bielorrússia	%	21,33
	Rússia	%	16,46
	Alemanha	%	13,80
	Israel	%	7,31

Fonte: Adaptado de ANM (2017).

Segundo Richetti (2019), a ausência de investimentos no setor de produção de potássio impactou diretamente a produção doméstica, o que provocou a maior redução entre todos os nutrientes. Visto que o desenvolvimento do setor agrícola brasileiro é contínuo, o aumento da utilização de fertilizantes é expressivo. Assim, estratégias de crescimento no mercado nacional, como expansões e construções de fábricas e desenvolvimento de novas técnicas de extração e recuperação de potássio, podem ajudar o Brasil a reduzir a dependência dos fertilizantes importados, colaborando para que a agricultura

e a economia nacional possam produzir de uma maneira mais rentável (RICHETTI, 2019).

Outro aspecto a ser ressaltado é que a aplicação de fertilizantes induz significativamente as emissões de gases do efeito estufa (CHEN et al., 2018). Além disso, o uso excessivo de fertilizantes químicos provocou uma grande poluição das águas e dos solos (LI et al., 2012). Diante disso, vários pesquisadores científicos começaram a levantar preocupações sobre a substituição do fertilizante químico com fertilizante originado de recursos renováveis, sendo mais eficiente para

produção agrícola e favorável ao meio ambiente (LI et al., 2012).

4 MARCOS LEGAIS RELATIVOS À CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO PERMITIDA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Segundo a Resolução nº 54 de novembro de 2005 (BRASIL, 2006), a qual estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água e dá outras providências, estabelecem-se como água residual os efluentes sanitários, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária, tratados ou não. No que se refere aos limites mínimos e máximos de concentração de potássio permitida em águas residuárias, foi estabelecida a concentração máxima de potássio somente para vinhaça, efluente gerado nas indústrias sucroalcooleiras, pelo fato da alta concentração desse elemento presente nesse efluente. E limites mínimos de teores de óxido de potássio para fertilizantes organominerais sólidos ou fluidos, cuja aplicação pode ser diretamente no solo ou por via fertirrigação.

Em 2006, para evitar a saturação do solo e garantir suas características naturais, a CETESB criou a norma técnica do Estado de São Paulo P4.231 (CETESB, 2006), que limita a quantidade de vinhaça a ser aplicada no solo. Essa limitação é feita considerando alguns parâmetros, entre eles a capacidade de troca catiônica do solo (CTC) e a concentração de potássio na vinhaça. A norma especifica que a “concentração máxima não poderá exceder 5% da CTC; atingindo esse limite, a aplicação de vinhaça ficará limitada em função da extração média pela cultura em 185 KgK₂O ha⁻¹”. Essa limitação permaneceu na 3ª edição desta norma técnica publicada no Diário Oficial Estado de São Paulo em fevereiro de 2015 (CETESB, 2015). Com intuito também de preservar a qualidade do solo

agrícola, das águas subterrâneas e superficiais, foi divulgada em 2011 a Deliberação Normativa do Estado de Minas Gerais COPAM nº164 (MINAS GERAIS, 2011), a qual estabeleceu normas complementares para as indústrias sucroalcooleiras realizarem de forma correta o armazenamento e a aplicação de vinhaça no solo. A restrição da concentração máxima de potássio foi ressaltada no § 1º do Art. 8º dessa DN em até 6% da CTC; caso as usinas ultrapassem esse limite, a próxima aplicação estará restrita em 185 KgK₂O ha⁻¹. Em 2016, foi estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento no Art. 4º da Instrução Normativa nº 5 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2016) o teor mínimo de óxido de potássio (K₂O) de 1% peso/peso, que deve conter nos remineralizadores, os quais foram categorizados como insumos da agricultura pela Lei 12.890/2013 (BRASIL, 2013) e conceituados como “todo material de fonte mineral que tenha sofrido somente diminuição e classificação de tamanho por métodos mecânicos e que modifica a fertilidade do solo através do acréscimo de macro e micronutrientes para as plantas, como também promove a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo”. O teor mínimo de óxido de potássio (K₂O) de 1%, também foi estabelecido na Instrução Normativa nº 61 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2020), publicada no dia 08 de julho de 2020 para os fertilizantes organominerais sólidos ou fluidos, cuja aplicação pode ser diretamente no solo ou por via fertirrigação. A soma mínima dos macronutrientes primários exigidos para fertilizantes complexos e minerais em que a forma de disposição no solo é realizada por meio da fertirrigação e via foliar foi determinada no Art. 9º da Instrução Normativa nº 39/2018 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2018). A soma deve ser igual ou superior para o tipo de fertilizante ternário (NPK) de 18% em peso e para o tipo binário (NP, NK e PK) de 15% em peso.

5 TÉCNICAS PARA O BENEFICIAMENTO DE K EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

As águas residuárias têm atraído cada vez mais a atenção dos governos e da academia devido à disponibilidade limitada de minérios de potássio e ao rápido aumento da população mundial com a consequente alta da demanda por potássio em fertilizantes. Os avanços tecnológicos com foco no princípio da economia circular realizados para a otimização dos processos físicos, físico-químicos e biológicos responsáveis pela concentração, extração e recuperação de águas residuárias, visam reduzir o uso de insumos virgens e promover a reutilização e reciclagens dos recursos, aumentando a eficiência de seu uso e diminuindo o impacto no meio ambiente. Trabalhar em cooperação com todas as partes interessadas para promover a aceitação social e de mercado dos produtos recuperados é crucial para a im-

plementação bem-sucedida desses processos (BISSCHOPS et al., 2019).

A combinação dos processos é uma alternativa viável para melhorar o desempenho e a pureza dos produtos e aumentar a eficiência de recuperação, tornando assim atrativa do ponto de vista econômico e aplicável em escala industrial. Ao projetar a integração desses sistemas é importante levar em consideração as condições locais e os custos envolvidos como, por exemplo, o consumo de energia e a utilização de produtos químicos, pois são os custos mais significativos que inviabilizam a aplicação da maioria dos processos (LIU et al., 2021).

A Tabela 4 apresenta as condições ótimas operacionais, viabilidade econômica e sustentabilidade dos processos físicos, físico-químicos e biológicos responsáveis pela concentração, extração e recuperação de potássio em águas residuárias.

Tabela 4 - Processos físicos, físico-químicos e biológicos responsáveis pela concentração, extração e recuperação de potássio em águas residuárias.

Processo Empregado	Condições ótimas operacionais	Eficiência de recuperação	Aplicações dos produtos gerados e avaliação econômica	Autor (a)
Cristalização de K-estruvita a partir de urina humana usando diferentes fontes de Mg.	pH de 11,5 e razão molar Mg:K de 1,6:1.	Recuperação de 77 % de potássio com adição de $MgCl_2$	Foi produzido fertilizante de K-estruvita.	HUANG et al., 2019
Imobilização de microalgas (<i>Desmodesmus Subspicatus</i>) em matrizes biopoliméricas com alginato p/ tratamento de vinhaça.	$\mu_{máx}$ de 0,01 h ⁻¹ (entre 0-24h e 48-72h) e imobilização em matrizes de alginato com (2 %) cruzado e 10 % de $CaCl_2$.	Recuperação de 35 % de potássio.	Foi produzido biomassa de microalgas que pode ser aplicada como biofertilizante na agricultura.	(DE JESUS et al., 2019)
Biorreator de membrana combinado com nanofiltração e eletrodialise p/ tratamento de águas residuárias de cervejaria.	NF 16 bar e velocidade de 1,6 m s ⁻¹ . ED em modo descontínuo, com três compartimentos de 2 L, diluído, concentrado e solução eletrolítica (0,5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄). Taxa de fluxo de alimentação de 300 L h ⁻¹ e a intensidade de 2 A.	Recuperação de 99,1 % de potássio após ED e 92,2 % após NF.	Foi produzido um efluente que atende aos padrões de lançamento em corpos d'água.	(SAWADOGO et al., 2018)
Cristalização de hexa-hidrato de fosfato de magnésio e potássio a partir de urina humana.	pH de 11 ± 0,1, razão molar de Mg: K: P de 1:1:1, dosagem de hexa-hidrato de fosfato de magnésio e potássio de 30 g L ⁻¹ e taxa de fluxo influente de 4 L h ⁻¹	Recuperação de 65 % de potássio.	Fertilizante	(GAO et al., 2018)
Reator de leito fluidizado em escala piloto p/ tratamento de urina humana.	pH de 10,5, razão molar Mg:P de 1:1, razão de supersaturação de 3,0 e velocidade superficial de 350 cm min ⁻¹ .	Recuperação de 20-35 % de potássio.	Fertilizante	(ZHANG et al., 2017)
Coluna de separação e de absorção e um reator de precipitação de estruvita / k-estruvita da urina sintética.	Razão molar Mg:K:P de 3,5:1:3 e taxa de fluxo de ar de 1,5 m ³ h ⁻¹ .	Recuperação de 73 % de potássio.	Fertilizante	(XU et al., 2017)
Cristalização de fosfato de magnésio e potássio a partir do lodo de esgoto sintético.	pH de 11,5, razão K:P de 3 a 15 mM e teor de fósforo ≥ 3 mM.	Recuperação de 83 % de potássio.	Fertilizante	(NAKAO et al., 2017)

Continua...

Tabela 4 – Continuação...

Processo Empregado	Condições ótimas operacionais	Eficiência de recuperação	Aplicações dos produtos gerados e avaliação econômica	Autor (a)
Combinação de eletrólise de membrana de troca catiônica e cristalização de fosfato de magnésio e potássio p/ tratamento de lixiviado de aterro sanitário.	pH inicial do eletrólito catódico de 10 utilizando 18,4 M H ₂ SO ₄ , razão molar Mg:K:P de 3:1:3 e tempo de operação de 8 h.	Recuperação de 99 % de potássio e 53 % de K na cristalização de fosfato de potássio e magnésio.	O benefício econômico do fertilizante tamponado, foi cerca de US\$ 538.880 / ano e do H foi de US\$ 841.586 / ano. O valor total desses produtos recuperados foi de US\$ 1.380.466 / ano, esse valor não compensou o custo com consumo de energia (US\$ 6.227.563 / ano).	(LI et al., 2015)
Fotobiorreator utilizando microalga <i>Chlorella vulgaris</i> com ar enriquecido com CO ₂ p/ tratamento de águas residuais municipais.	Luz fluorescente artificial (80 μmol fótons m ⁻² s ⁻¹) em 14 h/10 h de foto e ciclo escuro a 25 ± 2 °C. Foi utilizado 5 % CO ₂ v/v como fornecimento de ar e inóculo / VMW = 1:20 para manter o OD680nm como 0,1 e 100 mg L ⁻¹ de biomassa.	Recuperação de 2 (% em peso) de potássio, igual a 20,1 ± 1,08 g de K para cada kg de peso seco de microalga.	Foi produzido biomassa de microalgas que pode ser aplicada como biofertilizante na agricultura.	(CHAUDHARY et al., 2020)
Método simples de coprecipitação e um sistema de desionização de baterias p/ tratamento da água do mar.	Taxa de fluxo de 13 ml min ⁻¹ em modo descontinuo e intervalo de descarga da bateria de 0,8 a 0 V.	Recuperação de 69,6 % de potássio.	---	(SHI et al., 2019)
Precipitação por estruvita a partir da água produzida (WP) de indústrias de petróleo e gás.	pH de 9,5 e razão molar Mg/N/P de 1,5:1:1,5.	Recuperação de 85,9 % de NH ₄ ⁺ , 24,8 % de K ⁺ e 96,8 % de Mg ²⁺ .	O valor de mercado de estruvita (fertilizante) recuperada, é de USD 0,57 por kg de peso seco. A receita foi de US\$ 4,92 / m ³ WP.	(HU et al., 2020)
Processo múltiplo de precipitação de estruvita, remoção de amônia - absorção de ácido e destilação p/ tratamento de urina humana.	Precipitação de estruvita: pH 10,5 e razão molar Mg/P de 1:3. Absorção de ácido de remoção de amônia: pH de 11,5 (± 0,1), solução de 5 M KOH e 3M H ₂ SO ₄ , tempo de operação de 11 h, fluxo de ar de 5 L min ⁻¹ e fluxo de urina de 0,025 L min ⁻¹ .	Recuperação de NPK superior a 90 %.	Fertilizantes de estruvita (sulfato de amônio e potássio) e água não potável. O valor de K produzido a partir de 10.000 L de urina não diluída (\$ 117) é 2 vezes maior do que a urina diluída (\$ 53). O custo de produção de água não potável por destilação é 50 vezes menor que a captura de água na atmosfera.	(JAGTAP; BOYER, 2020)
Processo de cristalização homogênea em leito fluidizado (CHBF) p/ tratamento de urina humana.	pH de 10 ± 0,2, razão molar Mg:K de 1:25 e concentrações iniciais de 850 mg P L ⁻¹ e 1830 mg K L ⁻¹ .	Recuperação de 70,5 % de potássio e 62,3 % da taxa de cristalização.	Foi produzido fertilizante de alta qualidade que pode ser utilizado na agricultura e na jardinagem. O lucro da recuperação de P e K a partir da urina humana via processo CHBF pode ser de US\$ 0,26 / m ³ de urina.	(LE et al., 2020)
Adsorvente verde (biocarvão com adição de magnésio) para recuperar simultaneamente fosfato e potássio de urina hidrolisada.	Dosagem de biocarvão-Mg de 0,8 % e pH inicial de 9,1.	A absorção de potássio utilizando o biocarvão com magnésio foi de 180 mg g ⁻¹ e a recuperação foi de 37 %.	Fertilizante de valor agregado.	(LIU et al., 2020)
Cristalização controlada de K-estruvita a partir da urina humana.	Modelo M3: pH de 11 por 60 min, razão molar Mg:K:P de 1,5: 1: 1,5 e a dosagem do agente estabilizador de 8,2 g L ⁻¹ .	O modelo M3 apresentou a maior recuperação 70 % de potássio.	Foi produzido K-estruvita. O custo (produtos químicos e energia) de recuperação de M3 foi de \$ 2,9 / m ³ de urina. Custos de mão de obra e manutenção não foram considerados.	(HUANG et al., 2019)
Desidratação por osmose direta p/ tratamento de urina humana.	Velocidade de fluxo cruzado de 20 cm s ⁻¹ e temp. ambiente de - 23 ± 1 °C.	Recuperação de 79 - 97 % de potássio.	Fertilizante	(ZHANG et al., 2014)
Processo combinado de ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF) com e sem pré-coagulação p/ tratamento de vinhaça.	UF 0,3 bar e taxa de recuperação de 65 %. NF 10 bar e vazão de 2,4 L min ⁻¹ .	Recuperação de 80 % de potássio do permeado da NF e 65 % da UF.	Água de reuso para lavagem de cana e fertirrigação. O permeado de UF-NF (1.319. 198,40 m ³) representa 17 % do volume anual de água p/ lavagem de cana (7.700.000 m ³ ano ⁻¹). O volume aplicado na fertirrigação pode ser 19,0 vezes maior ao permitido na legislação. O concentrado (1.217. 722 m ³ / ano) pode ser utilizado na fertirrigação, biodigestão anaeróbia ou na produção de biogás. O custo operacional de C-UF-NF é 3 vezes maior que UF-NF. Para obter 11,82 % do investimento total em 9 anos, a água deveria custar 0,25 USD a mais do que UF-NF, que retorna 75,32 % do investimento em 2 anos.	(SILVA et al., 2020)

Continua...

Tabela 4 – Continuação...

Processo Empregado	Condições ótimas operacionais	Eficiência de recuperação	Aplicações dos produtos gerados e avaliação econômica	Autor (a)
Integração da NF e osmose reversa (OR), à UF e ao tratamento de vinhaça	Pressão 8 bar, fluxo de alimentação de 144 L h ⁻¹ e temperatura de alimentação de 20 ± 2 °C.	Recuperação de aproximadamente 93 % de potássio.	A OR pode recuperar de 3,2 a 4,8 m ³ de vinhaça tratada por m ³ de etanol produzido (32 % de vinhaça). É necessário 37,6 m ³ de água doce p/ produzir 1 m ³ de etanol. A reutilização da vinhaça pode reduzir de 9 a 13 % do volume de água captado de fontes primárias. O concentrado de OR, pode ser utilizado como condicionar do solo. A concentração de carbono orgânico é 9 vezes menor do que à vinhaça bruta.	(MAGALHÃES et al., 2020)
Aplicabilidade da microfiltração (MF) e da NF, com e sem o uso de tanino como coagulante orgânico p/ tratamento de vinhaça.	MF e a NF com taxa de recuperação de 60 %. MF 0,2 bar e a NF 10 bar e fluxo de alimentação de 144 L h ⁻¹ . Temperatura de alimentação foi mantida a 20 ± 5 °C.	Os dois sistemas combinados MF-NF e C-MF-NF recuperaram 90,6 % de potássio.	O permeado da NF pode ser utilizado como água de lavagem e resfriamento. E o concentrado da MF-NF pode ser utilizado para produção de energia e fertirrigação. A rota MF-NF foi escolhida devido aos altos gastos químicos (taninos) na C-MF-NF. É necessário 3anos p/ recuperar o investimento de aquisição de água industrial (US\$ 2,8 / m ³). A taxa interna de retorno de 52,3 % é superior à de mercado.	(LEBRON et al., 2020)
Eletrodíálise (ED) p/ tratamento de vinhaça.	80 % de corrente limite na ED durante 8 h. Densidade de corrente limite para configuração seletiva (113 A m ⁻²), não seletiva (80 A m ⁻²) e mista (uma membrana catiônica monovalente e as outras não seletivas) (69 A m ⁻²).	Recuperação de 72 % de potássio (configuração mista) aplicando uma corrente densidade	Fertilizante e um efluente diluído que pode ser utilizado para produção de biogás e fertirrigação. A energia da ED aumenta o preço p/ obter K- estruvita atingindo US\$ 4.248.028,40 / t NH ₄ NO ₃ e US\$ 7.508.233,08 / t de MgSO ₄ . Utilizando a energia residual gerada nas usinas de destilaria, esses valores reduzem para US\$ 891,84 / t de NH ₄ NO ₃ e US\$ 1.482,86 / t de MgSO ₄ .	(BARROS et al., 2019)
Destilação por membrana de contato direto p/ tratamento de urina humana	pH de 10,5, gradiente de vapor de água de 30 °C, temp. da alimentação a 50 °C e permeado a 20 °C, velocidade operacional de 35L h ⁻¹ .	Recuperação de 89 % de potássio.	Recuperação de água para uso potável e a recuperação de nutrientes para produção agrícola.	(KHUMALO et al., 2019)
Destilação por membrana de contato direto p/ tratamento de urina hidrolisada.	Membrana de polipropileno de fibra oca hidrofóbica PP, fluxo do permeado entre 3.57 - 4.96 L m ⁻² h ⁻¹ e temperatura de 20 °C.	Recuperação > 97 % de potássio	Fertilizante	(XU et al., 2019)

6 PROCESSOS QUE VISAM À CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO

Os processos que promovem a concentração permitem que o potássio presente nas águas residuárias seja concentrado para possibilitar que os métodos de extração retenham esse nutriente para uma recuperação eficiente, sustentável e lucrativa (MEHTA et al., 2015).

A utilização de algas para tratamento de águas residuárias, além de proporcionar a concentração de nutrientes de valor agregado que podem

ser utilizados como biofertilizante para plantações agrícolas, pode reduzir o consumo energético dos processos convencionais integrando seus benefícios, como o biocontrole da emissão de NOx e a biocaptura de CO₂ de gases de combustão. As algas produzem, estequiometricamente, cerca de 730 kg de O₂ para cada tonelada de CO₂ consumida durante a fotossíntese; com isso, o O₂ produzido pode ser utilizado nos métodos aeróbios de tratamento de águas residuárias (CHAUDHARY et al., 2020). Para um melhor

desempenho das microalgas na concentração de nutrientes, a imobilização das células fornece algumas vantagens, como o fácil cultivo e coleta de biomassa, aumenta a tolerância das células a condições ambientais desfavoráveis (altas temperaturas, acidez e elementos tóxicos) e permite operações contínuas do sistema. O potencial de remoção de potássio da vinhaça de cana-de-açúcar por meio da imobilização da microalga clorofícea *Desmodesmus subspicatus* em matrizes biopoliméricas de alginato. Para uma melhor absorção de nutrientes da vinhaça, o alginato foi misturado com uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) para formar uma matriz com uma superfície altamente reticulada e uma menos reticulada no interior. Os resultados mostraram que foi possível obter, adicionando 10% de CaCl_2 , uma absorção de potássio de 35% (DE JESUS et al., 2019).

Chaudhary et al. (2020) estudaram a remoção de nutrientes das águas residuárias municipais de uma estação de tratamento de esgoto que gera por dia 37,5 milhões de litros de efluente, por meio da utilização de microalga *Chlorella vulgaris* em fotobiorreator com fornecimento de ar enriquecido com CO_2 . Foi possível obter com a utilização da tecnologia de remediação de microalgas *Chlorella vulgaris* com fornecimento de 5% de CO_2 uma concentração de potássio de 83,7 kg d^{-1} .

A urina humana contém aproximadamente 58% do potássio nas águas residuárias domésticas. A concentração desse elemento da urina separada na fonte de geração é um dos benefícios mais atraentes em termos de aumento da resiliência desse nutriente. Um absorvente verde (biocarvão) de baixo custo produzido por resíduos de biomassa como, por exemplo, resíduos de madeira, jardim e agrícola, é uma alternativa atrativa e viável para promover a concentração de potássio na urina. Em comparação com outros absorventes como, por exemplo, zeólita e resina de troca

iônica, o biocarvão rico em nutrientes pode ser aplicado diretamente como fertilizante sem a necessidade de regeneração e com melhoria da produtividade do solo (LIU et al., 2020).

Os mesmos autores adotaram uma abordagem verde utilizando biocarvão carregado de magnésio (biocarvão-Mg), obtido a partir de resíduos de madeira, para recuperar simultaneamente fosfato e potássio a partir urina, e avaliar seu potencial como um produto de fertilizante valioso. As capacidades ótimas de concentração de potássio e fosfato utilizando uma dosagem de biocarvão-Mg de 0,8% foram de 180 e 197 mg g^{-1} . A eficiência de recuperação de potássio com depleção de amônio foi de 37% somente por meio do processo de precipitação de K-estruvita e 90% de fosfato com os métodos de absorção e precipitação. Os parâmetros que afetaram a absorção e os mecanismos de precipitação foram o pH e outros reagentes presentes na urina. Foi observada também pelos autores uma taxa de liberação lenta para o fosfato e para o potássio um comportamento de liberação rápida.

O uso de resina de troca catiônica de ácido forte foi utilizada pelos autores Zhang et al. (2012) visando reduzir a concentração de potássio presente no melaço de vinhaça. A resina de troca catiônica de ácido forte apresentou capacidade máxima de infiltração de 56,79 mg $\text{K}^+ \text{mL}^{-1}$. O volume 0,4 mol L^{-1} de H_2SO_4 com taxa de fluxo de 1080 ml h^{-1} a 35°C, utilizado na primeira etapa do roteamento #E (ou seja, as válvulas 1, 2, 6, 7, 10, 11 foram fechadas enquanto as válvulas 3, 4, 5, 8, 9, 12 foram abertas) para 13% do volume de consumo total foi favoravelmente atrativo para reduzir o volume de eluente (4,2 BV) e obter a eluição satisfatória da taxa de K^+ na resina de 99,6%. Além disso, a cristalização de sulfato na coluna poderia ser evitada.

Outra rota de uso indireto da urina é por meio do processamento com clinoptilolita, uma zeólita na-

tural seletiva para cátions, especialmente NH_4^+ e K^+ . Um dos fatores significativos nesse processo é a carga inicial de nutrientes com a qual o clinoptilolito é carregado. Beler Baykal et al. (2009) investigaram o efeito do carregamento inicial na recuperação de amônio e potássio da urina humana separada na fonte através da clinoptilolita. Os resultados alcançaram uma eficiência de remoção até o valor de carga inicial de 10 mg de NH_4 para 1 g de clinoptilolita, de 94% para amônio e 99% para potássio; nessa carga a urina tratada contém baixas concentrações de ambos os nutrientes. O aumento das cargas iniciais resulta em maiores concentrações finais da superfície do zeólito, mas diminui a eficiência da remoção, resultando em quantidades substanciais de amônio e potássio na urina tratada. Portanto, os autores concluíram que 600 a 900 gramas de clinoptilolito por pessoa por dia é suficiente para transferir 84 a 94% de amônio e 91 a 99% de potássio da urina humana para o zeólito, um fertilizante de liberação lenta com alto potencial para suprir as altas demandas de fertilizantes na agricultura.

7 PROCESSOS QUE VISAM À EXTRAÇÃO DE POTÁSSIO

Os processos empregados para a extração de nutrientes podem reduzir o potencial de eutrofização e acidificação, enquanto compensam a extração de recursos naturais por meio da reutilização dos produtos recuperados (BISSCHOPS et al., 2019). Os processos baseados em membranas fornecem água de reúso para diversos fins e possibilitam a recuperação de nutrientes atrativos para agricultura (PATEL et al., 2020). São processos atrativos e competitivos no tratamento de águas residuárias, pois possuem alta eficiência, fácil manutenção, flexibilidade, não necessitam de adição de produtos químicos e têm baixa geração de resíduo (LIU et al., 2021).

Silva et al. (2020) estudaram a integração dos processos de ultrafiltração e nanofiltração para concentrar a vinhaça e recuperar água para reúso, como também avaliaram o efeito da pré-coagulação no desempenho do sistema UF-NF integrado. Os resultados mostraram uma eficiência de remoção de potássio de 80% com a NF e 65% com a UF. O permeado produzido pelo sistema UF-NF pode ser aplicado na fertirrigação cerca de 19 vezes maior do que permitido na legislação, devido à redução significativa da concentração de potássio na vinhaça. Além disso, o custo anual de descarte do permeado pode ser aproximadamente 4,9 vezes menor que o da vinhaça concentrada. Embora a pré-coagulação melhore o desempenho da UF-NF principalmente pela alta retenção de DQO e minimize a incrustação da membrana, resultou em um custo de tratamento 3 vezes maior do que somente UF-NF e tempo de retorno elevado, o que inviabiliza seu uso.

Lebron et al. (2020) investigaram a aplicabilidade das combinações dos processos de microfiltração e nanofiltração (MF-NF) e com o uso de um coagulante orgânico (tanino) (C-MF-NF), visando obter uma proposta sustentável para o tratamento da vinhaça que permita seu reaproveitamento. Além disso, foi realizada uma avaliação do potencial de recuperação energética da vinhaça bruta e tratada e da viabilidade técnica e econômica do tratamento. Dentre as diferentes concentrações de coagulante utilizadas, $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi selecionada como dosagem ótima, resultando para as duas combinações de sistemas MF/NF e C-MF-NF uma eficiência de remoção de potássio de 90,6%. Em dosagens mais altas de coagulante, taxas de incrustação mais baixas foram observadas sobre a superfície da membrana MF e, portanto, maior fluxo de permeado foi obtido. A água de reúso industrial foi obtida como permeado de NF, sendo que o concentrado de ambos os processos apresentou maior potencial energético em relação à vinhaça bruta. A rota MF-NF foi escolhida após uma

análise econômica devido aos altos gastos químicos relacionados à aquisição de taninos no processo C-MF-NF.

A eletrodialise tem sido utilizada em diversas aplicações ambientais. Barros et al. (2019) investigaram três configurações diferentes de ED: configuração seletiva (membranas seletivas monovalentes); configuração não monosseletiva (membranas não monosseletivas) e uma configuração mista (uma membrana catiônica monovalente seletiva e outras não monosseletivas) no tratamento da vinhaça para recuperação de potássio. Os autores também compararam a permeabilidade, resistência da membrana e seletividade em relação às três configurações propostas. Os constituintes aniônicos presente na vinhaça foram as espécies divalentes (sulfato) e/ou matéria orgânica, enquanto os constituintes catiônicos foram principalmente monovalentes (potássio) e, em menor grau, divalentes (cálcio e magnésio). O transporte de potássio, o íon presente em maior concentração e com maior permeabilidade, é limitado pelo transporte aniônico oposto através da membrana, uma vez que a carga na solução de alimentação precisa ser conservada. Como o transporte de sulfato por meio da configuração seletiva (todas as membranas foram seletivas monovalentes) é impedido, o movimento de carga negativa foi baseado no transporte de matéria orgânica. O transporte de cátions para o compartimento concentrado da ED utilizando a configuração mista foi menos prejudicado pelo transporte de DQO e pelo fluxo de sulfato, uma vez que esses fluxos foram maiores do que nas outras configurações. A menor monosseletividade da configuração mista e da seletiva pode ser associada à baixa condutividade da qualidade da vinhaça estudada. Além disso, a maior monosseletividade da membrana não monosseletiva foi alcançada pelo baixo fluxo de cálcio e magnésio, uma vez que a remoção de potássio por essa configuração foi semelhante às outras. A con-

figuração mista da eletrodialise teve o melhor desempenho, pois foi possível recuperar 72% de potássio.

O processo de destilação por membranas em contato direto, utilizando membranas poliméricas e compostos hidrofóbicos foi empregado pelos autores Khumalo et al. (2019) para recuperação de água e nutrientes de amostras de urina humana. As membranas hidrofóbicas foram fabricadas por meio da mistura de fluoreto de poli (vinilideno) (PVDF) e poli (tetrafluoroetileno) (PTFE) e incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com metil. A membrana M-3 (15 wt % PVDF / 6 wt % PTFE / 0,3 wt % fMSNs / 79 v % NMP) apresentou maior rejeição de íons. Isso pode ser atribuído à superfície da membrana menos porosa da membrana M-3, a qual apresentou maior concentração de PTFE. O aumento na carga de PTFE melhora a estrutura da membrana, resultando em poros menores distribuídos uniformemente e uma estrutura esponjosa. Logo, com a membrana M-3 foi possível alcançar uma recuperação máxima de água de 80% e remoção de potássio acima de 89%, utilizando pH de 10,5 e um gradiente de temperatura de 30°C. A temperatura do lado da solução de alimentação foi mantida a 50°C e do lado do permeado a 20°C.

A extração de potássio também pode ser realizada por plantas aquáticas como, por exemplo, o aguapé, que apresenta altas taxas de absorção de nutrientes. Zhou et al. (2007) investigaram a extração e recuperação de potássio através do caule e da folha de aguapé *Eichhornia crassipes*. Os resultados mostraram que a maior taxa de remoção de potássio após o tratamento com HCl foi de 69,7%. Durante todo o processo, 44,3% de potássio na amostra de caule e folha de aguapé foram recuperados na forma de bitartrato de potássio ($KC_4H_5O_6$). Na etapa de remoção de substâncias orgânicas em suspensão, Ca^{2+} e Mg^{2+} , utilizando pH de aproximadamente 13, 88,0% de

potássio permaneceu no filtrado. Após essa etapa, foi alcançada com as condições ideais de 3 h a 4°C uma precipitação de potássio de 72,3%. Diante disso este estudo forneceu uma aplicação ambientalmente sustentável para o aguapé, uma planta altamente invasora nos ecossistemas aquáticos. O seu potencial como recurso de potássio possibilitou produzir sais de potássio que podem ser utilizados como fertilizantes.

8 PROCESSOS QUE VISAM À RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO

Uma questão de grande relevância na agricultura é a rápida lixiviação do potássio, principalmente em solos arenosos, promovendo a redução do teor desse elemento no solo, prejudicando o desenvolvimento das culturas (RÖMHELD; KIRKBY, 2010). Os processos de recuperação de K-estruvita podem ser uma solução para esse problema, como também para países que são limitados em reservas de potássio. A K-estruvita ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) possui função e estrutura similares às da estruvita ($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, MAP); ambos os compostos atuam como fertilizante de liberação lenta. O fertilizante K-estruvita é um hexa-hidrato de fosfato de magnésio e potássio, diferindo da estruvita pela substituição do NH_4^+ pelo K^+ . A vinhaça é uma fonte rica em potássio para produção de K-estruvita. No entanto, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura avaliaram a precipitação de potássio em urina humana. Poucos trabalhos avaliaram a utilização de vinhaça para esta finalidade (BENNETT, 2015).

A integração dos processos de eletrodialise e precipitação química para o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar visando à recuperação de potássio foi investigada por Silva et al. (2022), o concentrado catódico da eletrodialise foi submetido à precipitação química para formar K-estruvita, enquanto o sobrenadante dessa etapa foi recirculado para o compartimento

concentrado catódico para o próximo lote de eletrodialise, com um total de 3 lotes sequenciais. Os resultados mostraram que a eletrodialise apresentou desempenho estável ao longo dos três lotes realizados, com eficiências de remoção de potássio em torno de 76% e recuperação em torno de 68%. Quanto à etapa de precipitação química, as eficiências de remoção de potássio, fósforo e magnésio foram de 69%, 92% e 88%, respectivamente. A partir das análises MEV/EDS e difração de raios X, foi possível confirmar a formação do fertilizante K-estruvita nos precipitados, resultando na produção de 3,2 kg K-estruvita por m^3 de vinhaça tratada. Os autores Barros et al. (2020) também estudaram a combinação desses dois processos (eletrodialise e precipitação química) para o tratamento da vinhaça, visando à produção de K-estruvita. As condições ideais utilizadas para obter a precipitação K-estruvita foram uma concentração de 0,47M de $MgSO_4$ como solução eletrolítica, pH 10 e razão molar Mg:K:P de 2:1:2. Os resultados mostraram que a combinação da ED com precipitação pode produzir 4,4 e 3,9 kg de K-estruvita por m^3 de vinhaça tratada.

A recuperação de recursos a partir da urina é realizada de forma mais eficiente pela separação na fonte, pois evita a diluição de nutrientes por mistura com água de descarga, banhos e lavagem de roupa (BISSCHOPS et al., 2019). A urina humana é uma fonte rica de fertilizantes NPK, porém o descarte direto desse efluente pode causar acidificação e salinização dos solos, eutrofização e contaminação (produtos farmacêuticos) para a vida aquática. Além disso, o transporte da urina líquida para terras agrícolas é muito caro e a sua composição muda com a temperatura, pH e o tempo. Portanto, visando solucionar os problemas associados, a recuperação ou a concentração de nutrientes da urina separada na fonte utilizando técnicas versáteis é essencial (PATEL et al., 2020).

Jagtap e Boyer (2020) investigaram os processos de precipitação química de estruvita, remoção de amônia e absorção em ácido e destilação, em série, para recuperação de fósforo como estruvita, nitrogênio como sulfato de amônio, potássio e água não potável a partir de urina. Os resultados obtidos mostraram que o tipo de base (NaOH e KOH) utilizada durante o processo de extração de amônia interferiu diretamente na composição do produto à base de potássio. O potássio produzido a partir da urina foi apenas semelhante ao potássio disponível no mercado (ou seja, 50 % de potássio) quando KOH foi utilizado durante o processo de remoção de amônia com $\text{pH} \geq 10,5$ para a urina diluída e $\text{pH} \geq 11,5$ para a urina não diluída. Já quando NaOH foi utilizado durante o processo de remoção de amônia, o produto continha menos de 10% de K e mais de 30% de Na^+ . A alta concentração de Na^+ é indesejável, pois inibe a absorção pelo solo e pela planta dos nutrientes desejados, como nitrogênio e potássio, que são essenciais para o crescimento da planta. Logo, o tratamento local de urina não diluída e diluída para a recuperação de NPK gerou lucro apenas quando o processo de remoção de amônia foi operado com $\text{pH} \geq 10,5$ utilizando KOH.

Huang et al. (2019) avaliaram a recuperação de potássio e fosfato a partir da urina por cristalização na forma de K-estruvita utilizando diferentes fontes de magnésio (MgCl_2 , eletrodo de Mg e $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Os resultados obtidos mostraram que o tempo de reação exerceu um efeito desprezível na cristalização da K-estruvita, pois a eficiência de remoção de potássio alcançou rapidamente, em 5 minutos, o valor máximo de 69,7%, e após esse tempo os valores permaneceram estáveis. Em relação à adição de cloreto de magnésio (MgCl_2), quando a adição desse reagente aumentou de 1 para 9, a eficiência de remoção de potássio aumentou de 72% para 78%, porém elevou o teor de sódio nos precipitados recuperados simultaneamente. O resultado da eficiência de recuperação de potássio por meio da cristalização utilizando reator com eletrodo de Mg apresentou

valor próximo da eficiência utilizando MgCl_2 . Já a recuperação de potássio utilizando hidróxido de magnésio alcançou aproximadamente 50%, sendo esse valor menor do que quando se utilizou o MgCl_2 e o eletrodo de Mg. Logo, o MgCl_2 foi a fonte de magnésio mais eficaz na recuperação de potássio da urina na forma de K-estruvita.

Le et al. (2020) investigaram a recuperação simultânea de potássio e fósforo na urina por meio do processo de cristalização homogênea em leite fluidizado. Foram avaliados o pH, a razão molar Mg:K, a concentração de amônio e a velocidade de fluxo ascendente. Em relação ao pH, um dos fatores mais importantes na absorção e precipitação e, conseqüentemente, na eficiência de recuperação dos compostos, o aumento de 7,0 para 10,5 apresentou melhoria nas remoções de potássio e fósforo de 36,5 % para 69,3% e 81,6% para 98,2%, respectivamente. No entanto, a remoção de potássio diminuiu quando o pH foi ajustado acima de 10,5, que pode ser devido à precipitação do hidróxido de magnésio hexahidratado em pH alto, competindo com a precipitação de potássio. No que se refere à razão molar Mg:K, os autores observaram que o aumento desse parâmetro melhorou consideravelmente a remoção de potássio. Ao utilizar as razões molares de Mg:K 1:0; 1:25; 1:5 foram obtidas remoções de potássio de 58,3, 68,3 e 69,3%, respectivamente. O aumento adicional na razão molar de Mg:K acima de 2,0 afetou levemente a remoção de potássio, diminuindo devido à precipitação do fosfato de trimagnésio em dois estados de hidratação ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), que competem com a estruvita conforme a dosagem de magnésio aumenta. A presença de íons de amônio também influenciou na remoção de potássio. As eficiências de remoção diminuíram de 61% para 15% à medida que a concentração de amônio aumentou de 0 para 800 mg N L^{-1} . A velocidade de fluxo ascendente também interferiu na recuperação, e os resultados mostraram que a cristalização e recuperação de potássio aumentou de 39,2% para 53,6% e 57,7% para 69,4% confor-

me a velocidade de fluxo ascendente aumentou de 10 para 30 m h⁻¹. Quando a velocidade atingiu 50 m h⁻¹, a cristalização e recuperação de potássio diminuíram de 53,6% para 29,6%, e 67,8% para 45,5%, respectivamente. O declínio da capacidade de recuperação e cristalização homogênea em leito fluidizado em altas velocidades de fluxo (por exemplo, 50 m h⁻¹) pode ter sido ocasionado pela quebra dos precipitados sob a turbulência intensa dentro do reator. Diante desses resultados, os autores concluíram que nas condições operacionais de pH 10 ± 0,2, razão molar Mg:K de 1,25, concentrações iniciais 850 mg P L⁻¹ e 1830 mg K L⁻¹ e velocidade de fluxo ascendente otimizada em 25-30 m h⁻¹, foi possível atingir uma recuperação de potássio de 70,5% e uma cristalização de 62,3% com alta pureza de estruvita de 95 ± 3%, indicando um uso favorável na agricultura e jardinagem.

9 VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE POTÁSSIO

Visando à implementação dos diversos processos de recuperação de potássio em escala industrial, vários trabalhos na literatura têm apresentado o estudo de viabilidade econômico-financeira da técnica desenvolvida. A avaliação econômico-financeira visa definir investimentos e recursos financeiros a serem despendidos para implementação de processos fabris (FILHO, 2013), fornecendo informações a respeito da rentabilidade da técnica e seu impacto na empresa.

Visando à remoção das altas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos potencialmente perigosos presentes nos efluentes gerados das indústrias não convencionais de gás e petróleo, Hu et al. (2020) verificaram a viabilidade de recuperar simultaneamente NH⁴⁺, K⁺ e Mg²⁺ por meio da precipitação de estruvita após uma etapa de pré-tratamento de cálcio com adição de Na₂CO₃ ou remoção de CO₂. Os resultados obtidos mostra-

ram uma recuperação de 85,9% de íons amônio, 24,8 % de íons potássio e 96,8% de íons magnésio. Segundo os autores, a estruvita precipitada apresentou alto grau de pureza e ausência de metais pesados, o que permite a aplicação do composto obtido como fertilizante. Conforme estimativa econômica realizada durante o estudo, o custo total do processo proposto foi de US\$ 7,41 / m³ de efluente, e a receita potencial dos precipitados de estruvita recuperados foi estimada em US\$ 4,92 / m³ de efluente. Entretanto, segundo os pesquisadores, o custo químico dos processos propostos varia significativamente com base na composição do efluente e nos produtos químicos usados. Hu et al. (2020) afirmam que a precipitação de estruvita pode ser um processo economicamente viável diante dos benefícios ambientais e da recuperação de um recurso renovável.

Sparenberg et al. (2020) avaliaram economicamente a recuperação de sais de efluentes utilizando o método de destilação-cristalização por membrana osmótica. Os sais estudados foram sulfato de sódio decahidratado (Na₂SO₄.10H₂O), carbonato de sódio decahidratado (Na₂CO₃.10H₂O) e nitrato de potássio (KNO₃), que são sais presentes em efluentes de indústrias têxteis, petroquímicas e metalúrgicas. Os autores avaliaram a viabilidade econômica do processo determinando os custos anuais e os lucros da venda dos sais e, conseqüentemente, o benefício final da técnica. Os custos anuais englobaram o custo capital direto – custo com compra de equipamentos, como bombas, membranas e cristalizador – custo de capital indireto ou custo de contingência e custo operacional anual – custo necessário para funcionamento de bombas, custos das soluções osmóticas, custos com mão-de-obra, custo de manutenção, custo de troca de membranas, custos com limpeza utilizando produtos químicos e custos com a disposição da salmoura. Além de definir os custos e os lucros, os autores fizeram várias suposições para análise econômica, tais como: (1) estimou-se a vida da

planta em 20 anos; (2) definiu-se uma taxa de juros igual a 5%; (3) estimou-se o custo do módulo e da membrana em US\$ 120 / m²; (4) estimou-se o custo da eletricidade em US\$ 0,09 / kWh; (5) estimou-se a taxa de substituição das membranas em 25% ao ano; (6) definiram-se os custos de eliminação de salmoura por evaporação em US\$ 1,18 / m³; (7) o custo químico foi estimado em US\$ 0,10 / m³; (8) os preços dos sais de carbonato de sódio decahidratado, sulfato de sódio decahidratado e nitrato de potássio foram estimados em US\$ 156 / ton, US\$ 154 / ton e US\$ 700 / ton, respectivamente e (13) determinou-se que o consumo de eletricidade se deve principalmente ao bombeamento em todo o sistema.

Conforme os dados apresentados por Sparenberg et al. (2020), é esperado o retorno do investimento – *payback* – no prazo de 14, 6 e 10 anos para a produção de sulfato de sódio decahidratado, nitrato de potássio e carbonato de sódio decahidratado. A produção dos sais por destilação-cristalização por membrana osmótica seria de US\$ 144,80 / ton para sulfato de sódio decahidratado, US\$ 410,40 / ton para nitrato de sódio e US\$ 127,50 / ton de carbonato de sódio decahidratado. Comparando com os preços de mercado, a técnica estudada de recuperação dos sais se mostrou competitiva.

Li et al. (2015) propuseram a recuperação de potássio de concentrados de chorume de aterro sanitário utilizando uma combinação de eletrolise de membrana de troca catiônica e cristalização de fosfato de potássio e magnésio, obtendo K-estruvita (MgKPO₄·6H₂O). Segundo os autores, após 8 horas de eletrodialise, 99% de íons potássios presentes no concentrado de lixiviado foram transferidos e acumulados na câmara catódica. Em seguida, 53% dos íons potássios foram removidos da solução na forma de K-estruvita, um excelente fertilizante tamponado. Li et al. (2015) concluíram que os resultados indicaram que a recuperação de potássio como K-estruvi-

ta (MgKPO₄·6H₂O) via sistema CEME é tecnicamente viável. Uma análise econômica preliminar da técnica também foi conduzida. Segundo os resultados encontrados pelos autores, a recuperação de potássio na forma de K-estruvita por meio do sistema CEME não apresenta vantagens econômicas quando se utiliza o preço da estruvita (MgNH₄PO₄·6H₂O) como referência. Segundo o artigo, custará US\$ 538.880 / ano para produzir a K-estruvita frente ao valor US\$ 7.000 / ano para obtenção da estruvita por meio da recuperação de fosfato de concentrados de osmose reversa em águas residuais. Porém, os autores classificaram a recuperação de potássio na forma de K-estruvita de águas residuais como uma técnica promissora visto o crescente preço dos recursos de potássio no mercado global. Segundo Li et al. (2015), o consumo de energia do processo pode ser reduzido com a otimização da eletrolise de membrana de troca catiônica e cristalização de fosfato de potássio e magnésio ou com a melhoria da configuração da célula de eletrolise.

Diferentes configurações de eletrodialise na recuperação de potássio também foram estudadas por Barros et al. (2019). Os autores avaliaram, em termos de eficiência de recuperação de potássio da vinhaça e necessidades energéticas, três configurações diferentes de eletrodialise usando uma membrana seletiva de íon monovalente e uma membrana heterogênea não seletiva.

Os resultados mostraram que a configuração mista de eletrodialise foi capaz de recuperar 72% de potássio aplicando uma densidade de corrente igual a 60 A / m² com o menor consumo energético (9 kWh / m) e melhor eficiência (54%). Segundo os autores, o tratamento da vinhaça por eletrodialise é mais favorável economicamente quando o efluente bruto apresenta altas concentrações de sais, uma vez que resultará em um consumo específico de energia mais favorável, já que a resistência da solução é menor e o fluxo difusivo é mais elevado.

10 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Esta pesquisa visou ser um levantamento com análise crítica sobre as concentrações de potássio em diferentes tipos de águas residuárias e os processos envolvidos para o beneficiamento desse importante recurso. A vinhaça (1.000 a 4.000 mg L⁻¹) e a urina humana (1.000 a 2.000 mg L⁻¹) foram as águas residuárias que apresentaram as maiores concentrações de potássio e que possuem um maior número de processos empregados para seu tratamento. Os processos de separação por membranas (ED), destilação por membranas, UF-NF e MF-NF se destacaram entre os diversos estudos publicados, pois apresentaram altas remoções de potássio que, integradas aos processos de precipitação de nutrientes, podem gerar K-estrutiva, um fertilizante de liberação lenta, de alto valor agregado devido ao alto nível de pureza que pode ser alcançado. Além disso, essas técnicas rejeitam micropoluentes e produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais que são altamente tóxicos para a vida aquática. Conforme visto neste artigo, o consumo de produtos químicos, energia e água são os principais entraves das técnicas sustentáveis de recuperação de potássio, afetando significativamente a viabilidade econômica dos processos. Portanto, aprimorar esses processos com base no conceito de economia circular maximizando a recuperação de energia e a reutilização de água e minimizando a utilização de insumos virgens pode torná-las mais atrativas e competitivas para a recuperação de potássio das águas residuárias. Pode-se perceber também com esta pesquisa que ainda falta nos marcos legais um incentivo maior para apoiar e motivar as pesquisas futuras a desenvolver técnicas inteligentes, robustas, autossustentáveis, versáteis e econômicas para produção de fertilizantes a base de potássio a partir de águas residuárias e assim torná-las aplicáveis em larga escala para comercialização.

11 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

12 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. et al. Acid mine drainage treatment by nanofiltration: A study of membrane fouling, chemical cleaning, and membrane ageing. **Separation and Purification Technology**, v. 192, n. February 2017, p. 185–195, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.043>.
- ALVES, P. R. L. et al. Ecotoxicological characterization of sugarcane vinasses when applied to tropical soils. **Science of the Total Environment**, v. 526, p. 222–232, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.150>.
- AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.; BORGES, C. P. Evaluation of the Use of Powdered Activated Carbon in Membrane Bioreactor for the Treatment of Bleach Pulp Mill Effluent. **Water Environment Research**, v. 86, n. 9, p. 788–799, 2015. <https://doi.org/10.2175/106143014x13975035526383>.
- ANDA, Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Principais indicadores do setor de fertilizantes**. p. 1, 2020. Disponível em: <<http://anda.org.br/estatisticas/>>.
- ANDRADE, L. H. et al. Integration of two-stage nanofiltration with arsenic and calcium intermediate chemical precipitation for gold mining effluent treatment. **Environmental Technology** (United Kingdom), v. 40, n. 13, p. 1644–1656, 2019. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1432692>.
- ANM, Agência Nacional de Mineração. **Informe mineral 2º/2019**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/informes/informe-mineral-2019-2o-semester>>.
- ANM, Agência Nacional de Mineração - **Sumário Mineral 2017**. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral_2017>.
- ARIENZO, M. et al. A review of the fate of potassium in the soil-plant system after land application of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 415–422, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.095>.
- ARIENZO, M. et al. The relative effects of sodium and potassium on soil hydraulic conductivity and implications for winery wastewater management. **Geoderma**, v. 173–174, p. 303–310, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.012>.
- BARBOSA, E. A. A. et al. Cana-de-açúcar fertirrigada com vinhaça e adubos minerais via irrigação por gotejamento subsuperficial: ciclo da cana-planta. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 9, p. 952–958, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662012000900005>.
- BARROS, L. B. M., BRASIL, Y. L., SILVA, A. F. R., et al. Potassium recovery from vinasse by integrated electro dialysis – precipitation

process: Effect of the electrolyte solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104238, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104238>

BARROS, L.B.M., et al. Investigation of electrodialysis configurations for vinasse desalting and potassium recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 229, n. July, p. 115797, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115797>.

BASSO, C. J. et al. Vinhaça como fonte de potássio: Resposta da sucessão aveia-preta/milho silagem/milho safrinha e alterações químicas do solo na Região Noroeste do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 43, n. 4, p. 596–602, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782013000400006>.

BELER BAYKAL, B. et al. The effect of initial loading on the removal of ammonium and potassium from source-separated human urine via clinoptilolite. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 10, p. 2515–2520, 2009. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.614>.

BENNETT, A. M. **Potential for Potassium Recovery as K-Struvite**. 2015. 99 f. 2015. <https://doi.org/10.14288/1.0166487>.

BISSCHOPS, I. et al. Integrated nutrient recovery from source-separated domestic wastewaters for application as fertilisers. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, Wageningen, v. 40, n. 730285, p. 7–13, jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.co-sust.2019.06.010>.

BRASIL. **O potássio da bacia do Amazonas: avanços na pesquisa e perspectivas quem somos**. p. 41, 2016. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/24305693-O-potassio-da-bacia-do-amazonas-avancos-na-pesquisa-e-perspectivas-simexmin-maio-2016.html>>. Acesso em: 15 jan. 2020.

BRASIL. Lei 12.890, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 11 dez. 2013. Seção 1, p.3. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2013/Lei/L12890.htm#art2. Acesso em: 15 jan. 2020

CANDIDO, C.; LOMBARDI, A. T. Growth of *Chlorella vulgaris* in treated conventional and biodigested vinasses. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, n. 1, p. 45–53, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0940-2>.

CETESB. **Vinhaça - Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, p. 1–12, 2006. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2020.

CETESB. **Vinhaça - Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. 3ª edição, fevereiro de 2015, 2ª versão. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, p. 1–12, 2015. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2013/11/P4.231_Vinha%C3%A7a_-Crit%C3%A9rios-e-procedimentos-para-aplica%C3%A7%C3%A3o-no-solo-agr%C3%ADcola

-3%C2%AA-Ed-2%C2%AA-VERS%C3%830.pdf. Acesso em: 15 jan. 2020.

CHAUDHARY, R.; TONG, Y. W.; DIKSHIT, A. K. Kinetic study of nutrients removal from municipal wastewater by *Chlorella vulgaris* in photobioreactor supplied with CO₂-enriched air. **Environmental Technology** (United Kingdom), Mumbai, v. 41, n. 5, p. 617–626, ago. 2020. DOI: 10.1080/09593330.2018.1508250.

CHEN, W. et al. Life cycle assessment of potash fertilizer production in China. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 138, n. July, p. 238–245, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.07.028>.

COPAM, N. Deliberação Normativa COPAM no 164, de 30 de março de 2011. Estabelece normas complementares para usinas de açúcar e destilarias de álcool, referentes ao armazenamento e aplicação de vinhaça e águas residuárias no solo agrícola. 2011. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=142793>. Acesso em: 11 de jan. de 2020.

DE JESUS, G. C.; BASTOS, R. G.; DA SILVA, M. Production and characterization of alginate beads for growth of immobilized *Desmodesmus subspicatus* and its potential to remove potassium, carbon and nitrogen from sugarcane vinasse. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, n. September, p. 101438, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101438>.

CASAROTTO FILHO, N. **Elaboração de Projetos Empresariais: Análise Estratégica, Estudo de Viabilidade e Plano de Negócio**. 1 ed. São Paulo: Atlas, p. 248, 2011.

FERSI, C.; DHAHBI, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. **Desalination**, v. 222, n. 1–3, p. 263–271, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.171>.

FILHO, NELSON CASAROTTO. **Elaboração de Projetos Empresariais: Análise Estratégica, Estudo de Viabilidade e Plano de Negócio**. **LabSAD** Ano II-Número2- Julho de 2013, p. 248, 2013. Disponível em: <<https://labsad.ufsc.br/files/2015/09/Seminário-Planejamento-Industrial-2013.1-rev5.pdf>>.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 210–229, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.003>.

FUESS, L. T.; RODRIGUES, I. J.; GARCIA, M. L. Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 52, n. 11, p. 1063–1072, 2017. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1338892>.

GAO, Y. et al. An experimental study on the recovery of potassium (K) and phosphorous (P) from synthetic urine by crystallization of magnesium potassium phosphate. **Chemical Engineering Jour-**

- nal, v. 337, n. September 2017, p. 19–29, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.077>.
- GERARDO, Michael L. et al. Moving towards sustainable resources: Recovery and fractionation of nutrients from dairy manure digestate using membranes. **Water Research**, v. 80, p. 80–89, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.016>.
- GONÇALVES, Y. S. **Fontes e doses de potássio na produtividade e qualidade da mandioca de mesa**. 2018. 59 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://uenf.br/posgraduacao/producao-vegetal/wp-content/uploads/sites/10/2018/05/ygor-dissertac%CC%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 15 de jan. de 2020.
- HU, L. et al. Simultaneous recovery of ammonium, potassium and magnesium from produced water by struvite precipitation. **Chemical Engineering Journal**, Las Cruces, v. 382, p. 123001, set. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123001>.
- HUANG, H. et al. Alleviating Na⁺ effect on phosphate and potassium recovery from synthetic urine by K-struvite crystallization using different magnesium sources. **Science of the Total Environment**, Dongguan, v. 655, p. 211–219, nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.259>.
- JAGTAP, N. S., BOYER, T. H. Urine collection in a multi-story building and opportunities for onsite recovery of nutrients and non-potable water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103964, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103964>.
- KHUMALO, N. et al. Water recovery from hydrolysed human urine samples via direct contact membrane distillation using PVDF/PTFE membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 610–617, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.035>.
- KINPARA, D. I. **A importância estratégica do potássio para o Brasil**. Planaltina, DF, Embrapa Cerrados, p. 27, dez. 2003. ISSN 1517-5111.
- LANZERSTORFER, C. Potential of industrial de-dusting residues as a source of potassium for fertilizer production – A mini review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 143, n. September 2018, p. 68–76, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.12.013>.
- LE, V. G., VU, C. T., SHIH, Y. J. et al. Phosphorus and potassium recovery from human urine using a fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC) process. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123282, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123282>.
- LEBRON, Y. A. R. et al. Vinasse treatment using hybrid tannin-based Coagulation-Microfiltration-Nanofiltration processes: Potential energy recovery, technical and economic feasibility assessment. **Separation and Purification Technology**, v. 248, n. April, p. 117152, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117152>.
- LI, J. S. et al. Renewable resource for agricultural ecosystem in China: Ecological benefit for biogas by-product for planting. **Ecological Informatics**, Pequim, v. 12, p. 101–110, jun. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.02.023>.
- LI, X. et al. Recovery of potassium from landfill leachate concentrates using a combination of cation-exchange membrane electrolysis and magnesium potassium phosphate crystallization. **Separation and Purification Technology**, v. 144, p. 1–7, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.035>.
- LIMA, F. A. et al. Revisão sobre a toxicidade e impactos ambientais relacionados à vinhaça, efluente da indústria sucroalcooleira. **CADERNOS UniFOA**, n. 32, p. 27–34, 2016. Disponível em: <<http://revistas.unifoa.edu.br/index.php/cadernos/article/view/465>>.
- LIU, J. et al. A green method for the simultaneous recovery of phosphate and potassium from hydrolyzed urine as value-added fertilizer using wood waste. **Resources, Conservation and Recycling**, Pequim, v. 157, p. 104793, fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104793>.
- LIU, Y. et al. Overview of recent developments of resource recovery from wastewater via electrochemistry-based technologies. **Science of the Total Environment**, Chongqing, v. 757, p. 143901, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143901>.
- LUIZ, A. et al. Potential upgrading of bio-refinery streams by electrodialysis. **Desalination**, v. 415, n. February, p. 20–28, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.02.023>.
- MAGALHÃES, N. C. et al. Role of nanofiltration or reverse osmosis integrated to ultrafiltration-anaerobic membrane bioreactor treating vinasse for the conservation of water and nutrients in the ethanol industry. **Journal of Water Process Engineering**, Belo Horizonte, v. 36, p. 101338, maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101338>.
- MEHTA, C. M. et al. Technologies to recover nutrients from waste streams: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Queensland, v. 45, n. 4, p. 385–427, maio 2015. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866621>.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. Instrução Normativa nº 5, de 10 de março de 2016. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 14 mar. 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-5-de-10-3-16-remineralizadores-e-substratos-para-plantas.pdf>. Acesso em: 11 de jan. de 2020.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura. Instrução Normativa nº 61, de 08 de julho de 2020. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 15 jul. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insu>

mos-agropecuários/insumos-agrícolas/fertilizantes/legislacao/in-61-de-8-7-2020-organicos-e-biofertilizantes-dou-15-7-20.pdf. Acesso em: 11 de jan. de 2020.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. Instrução Normativa nº 39, de 08 de agosto de 2018. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 10 ago. 2018. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuários/insumos-agrícolas/fertilizantes/legislacao/in-39-2018-fert-minerais-versao-publicada-dou-10-8-18.pdf/view>. Acesso em: 11 de jan. de 2020.

MOTA, S. et al. Utilização de Nutrientes de Esgoto Tratado na Piscicultura. In: VON SPERLING, M.; MOTA, F. S. B. **Esgoto: nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Fortaleza: PROSAB, 2009. Cap. 5. p. 148-174.

NAKAO, S.; NISHIO, T.; KANJO, Y. Simultaneous recovery of phosphorus and potassium as magnesium potassium phosphate from synthetic sewage sludge effluent. **Environmental Technology** (United Kingdom), v. 38, n. 19, p. 2416–2426, 2017. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1264485>.

PATEL, A.; MUNGRAY, A. A.; MUNGRAY, A. K. Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review. **Chemosphere**, Surat, p. 127372, jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127372>.

PIVELI, R. P. et al. Utilização de Esgoto Tratado na Agricultura: Aporte de Água e Nutrientes. In: VON SPERLING, M.; MOTA, F. S. B. **Esgoto: nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Fortaleza: PROSAB, 2009. Cap. 3. p. 53-119.

REETZ, H. F. **Fertilizers and their Efficient Use**. IFA. Paris, France, 1 ed., p. 114, v. 53, maio 2016.

RICHETTI, P. **Tendências da produção de fertilizantes no Brasil. Cenário Agro, 2018**. Disponível em: <http://www.cenarioagro.com.br/tendencias-da-producao-de-fertilizantes-no-brasil/>. Acesso em: 02 jun. 2021.

ROLIM, M. M. et al. Influência de uma lagoa de distribuição de vinhaça na qualidade da água freática. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>.

RÖMHELD, Volker; KIRKBY, Ernest A. Research on potassium in agriculture: Needs and prospects. **Plant and Soil**, v. 335, n. 1, p. 155–180, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11104-010-0520-1>.

SANTOS, N. J. R. **Resposta de Cedrela fissilis Vell à potássio e cloreto**. 2020. 73 f. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias). Programa de Pós-Graduação em Agronomia Tropical, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2020. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/7895/3/Tese%20-%20Nonato%20Junior%20Santos.pdf>. Acesso em: 17 out. 2022.

SANTOS, F. S. et al. Sugarcane vinasse treatment by two-stage anaerobic membrane bioreactor: Effect of hydraulic retention time on changes in efficiency, biogas production and membrane fouling. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 342–350, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.126>.

SAWADOGO, B. et al. Brewery wastewater treatment using MBR coupled with nanofiltration or electro dialysis: Biomass acclimation and treatment efficiency. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 11, p. 2624–2634, 2018. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.232>.

SCHNEIDER, F. L. **Fontes de carbono orgânico sobre o desempenho agrônomo da cultura da soja e teores de fósforo e potássio no solo**. 2020. 52 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Departamento Acadêmico de Ciências Agrárias, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5022/1/carbonoorganicosojateoresfosforo.pdf> Acesso em: 17 out. 2022.

SELVAMURUGAN, M. et al. High rate anaerobic treatment of coffee processing wastewater using upflow anaerobic hybrid reactor. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 7, n. 2, p. 129–136, 2010.

SHI, W. et al. Berlin green-based battery deionization-highly selective potassium recovery in seawater. **Electrochimica Acta**, v. 310, p. 104–112, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.122>.

SILVA, A. F. R. et al. Effect of electrolyte solution recycling on the potassium recovery from vinasse by integrated electro dialysis and K-struvite precipitation processes. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 450, p. 137975, dez. 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137975.

SILVA, A. F. R. et al. Dissolved hydrogen sulfide removal from anaerobic bioreactor permeate by modified direct contact membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, Belo Horizonte, v. 233, p. 116036, set. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116036>.

SILVA, A. et al. Resposta da cultura do milho à aplicação de vinhaça como fonte de potássio. **Revista Ciências Exatas e da Terra e Ciências Agrárias**, v. 14, n. 1, p. 40–46, 2019. DOI: ISSN 1981-092X.

SILVA, S. C. da, MORAVIA, M. C. S. A., COUTO, C. F. Combined Process of Ultrafiltration and Nanofiltration for Vinasse Treatment With and Without Pre-Coagulation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. May, p. 101326, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101326>.

SIVALOGANATHAN, P. et al. Effect of dilution of treated distillery effluent (TDE) on soil properties and yield of sugarcane. **American Journal of Plant Sciences**, Trichira-palli, v. 04, n. 09, p. 1811–1814, ago. 2013. <https://doi.org/10.4236/ajps.2013.49222>.

SPARENBERG, M. C.; SALMÓN, I. R.; LUIS, P. Economic evaluation of salt recovery from wastewater via membrane distillation-crys-

tallization. **Separation and Purification Technology**, Louvain-la-Neuve, v. 235, p. 116075, set. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116075>.

TUCKER, R. et al. **Beef cattle feedlots: waste management and utilisation**. Meat & Livestock Australia Ltd, Sydney, set. 2015. ISBN 9781741919172.

UYEDA, C. A. et al. Influence of vinasse application in hydraulic conductivity of three soils. **Engenharia Agrícola**, v. 33, n. 4, p. 689–698, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162013000400008>.

WANG, Y. et al. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, Pequim, v. 229–230, p. 115–121, jun. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.108>.

XU, K. et al. Water reduction and nutrient reconcentration of hydrolyzed urine via direct-contact membrane distillation: ammonia loss and its control. **Journal of Environmental Engineering**, Pequim, v. 145, n. 3, p. 04018144, dez. 2019. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001496](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001496).

XU, K. et al. 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, 2017. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.494>.

ZHANG, P. J. et al. Using strong acid-cation exchange resin to reduce potassium level in molasses vinasses. Guangzhou, **Desalination**, v. 286, p. 210–216, dez. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.024>.

ZHANG, P. J. et al. Using strong acid-cation exchange resin to reduce potassium level in molasses vinasses. **Desalination**, v. 286, p. 210–216, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.024>.

ZHANG, C. et al. Recovery of Phosphorus and Potassium from Source-Separated Urine Using a Fluidized Bed Reactor: Optimization Operation and Mechanism Modeling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 11, p. 3033–3039, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04819>.

ZHOU, W. et al. Extraction and retrieval of potassium from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 226–231, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.011>.