

Precipitação de Estruvita em Lixiviado de Compostagem para uso como Fertilizante

Struvite Precipitation in Composting Leachate for Use as Fertilizer

Caio de Teves Inácio,^{a,b,*} Aolibama da Silva de Moraes,^b David Villas Boas de Campos,^a Diego Macedo Veneu,^c Ioná Rech,^d Marco Antônio de Almeida Leal^e

^a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, Gávea, CEP 22460-000, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Agrícola e Ambiental, Rodovia BR 465, Km 07, s/n, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon 900, Cidade Universitária, CEP 21941-908, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^d Rech Instrutora Agrícola, Rua João Pessoa 880, CEP 85501-120, Pato Branco-PR, Brasil.

^e Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Agrobiologia, Rodovia BR 465, Km 07, s/n, CEP 23890-970, Seropédica-RJ, Brasil.

*E-mail: caio.teves@embrapa.br

Recebido em: 20 de Agosto de 2021

Aceito em: 13 de Dezembro de 2021

Publicado online: 4 de Abril de 2022

Nutrient recovery from agro-industrial effluents as precipitate minerals for use as fertilizers in agriculture is a promising strategy to reach sustainability. Struvite precipitation ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) is one of the most studied methods for phosphorus (P) recovery from waste waters; its use as a slow-release fertilizer has been often tested. This method also allowed the potassium (K) recovery as K-struvite ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$). The leachate has been considered as a major threat of composting facilities to the environment – due to its high biochemical oxygen demand and nutrient content (K, N e P). The leachate from a composting of horse bedding manure and left vegetables from an agro-processing industry showed high content of K ($2,256 \text{ mg L}^{-1}$), and low levels of ammoniacal nitrogen (217 mg L^{-1}) and P (83 mg L^{-1}). Adding soluble sources of phosphorus (H_3PO_4) and magnesium ($MgCl_2$) followed by pH adjusting (8 to 10), we reached the simultaneous formation of NH_4 -struvite and K-struvite, as evidenced by X-ray diffraction. Besides composting leachate, struvite precipitation might be a feasible route to other agro-industrial waste waters with high K and N.

Keywords: Phosphate minerals; nutrient recovery; animal manure; compost

1. Introdução

Efluentes agroindustriais são uma relevante fonte de lançamento de nutrientes para o meio ambiente, como o nitrogênio (N) e fósforo (P), representando um fator relevante de desequilíbrio ambiental. Por isso, fechar o ciclo de nutrientes recuperando-os para o agroecossistema é essencial para a sustentabilidade, já que resulta na redução do uso de fertilizantes minerais (ex. fosfatados e potássicos), recursos não renováveis.¹ Um desses efluentes é o lixiviado de compostagem de resíduos orgânicos. Pelas suas características físico-químicas (ex. elevada concentração de demanda química de oxigênio - DQO, nutrientes e sólidos suspensos totais - SST), o lixiviado é considerado um efluente com potencial poluidor quando não tratado de forma correta, podendo causar relevante impacto ambiental em corpos d'água.^{4,5}

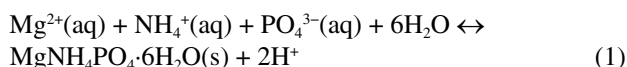
A compostagem é uma técnica reconhecida e aplicada para o gerenciamento de resíduos sólidos agroindustriais (ex. esterco de animais) e resíduos orgânicos de origem urbana, sendo apontada como uma estratégia promissora do posto de vista de ganhos ambientais, tanto em relação à redução da poluição hídrica como pela mitigação de gases de efeito estufa.^{2,3} Seu produto final, o composto orgânico, é mais estável biologicamente e não fitotóxico, e com elevada capacidade de troca de cátions, característica agrônômica extremamente desejável para a melhoria da fertilidade dos solos. No entanto, a compostagem é um bioprocessamento aeróbico e termófilo de degradação de resíduos orgânicos e, como tal, gera água resultante da quebra das moléculas orgânicas, que somada a própria água contida nos resíduos orgânicos (ex. 60 a 80% de umidade), vai formar o lixiviado que é liberado durante o processo de compostagem.

O lixiviado da compostagem se caracteriza como um líquido de coloração escura, alto conteúdo de carbono oxidável, presença de ácidos fúlvicos e húmicos, teores elevados de nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio, metais e microrganismos. As características do lixiviado são dependentes da composição do resíduo orgânico e do manejo do processo. Por exemplo, o pH do lixiviado pode variar de ácido (ex. 5,1) a alcalino (ex. 8,9) dependendo das condições predominantes de anaerobiose (e anóxicas) ou aerobiose, respectivamente,^{6,7} o que, por conseguinte, interfere nos níveis de elementos traço percolados.⁵ A literatura também cita o potencial uso do lixiviado para fertirrigação devido aos seus níveis de nutrientes (notadamente nitrogênio, fósforo e potássio). No entanto, outros íons dissolvidos que compõem o lixiviado, como sódio (Na^+), cloreto (Cl^-), dentre outros, podem contribuir de forma negativa para o uso direto deste tipo de efluente no solo.^{5,6} Sendo assim, o uso desse efluente em fertirrigação

depararia de um atento controle de qualidade que envolveria medição constante desses íons e uso de técnicas de eliminação ou redução dos teores na água de fertirrigação (ex. diluição).

Os níveis de nutrientes no lixiviado podem variar fortemente em função das características dos resíduos orgânicos compostados. Por exemplo, o nitrogênio total (N) pode se destacar com concentrações médias perto de 416 mg L⁻¹ e 740 mg L⁻¹,^{4,7} ou mais elevadas, perto de 3.000 mg L⁻¹,⁶ sendo sempre a maior fração na forma amoniacal (NH₄⁺). Roy *et al.* (2018)⁵ reportaram valores extremos de 18.000 mg L⁻¹. O potássio total (K) aparece também em destaque, com concentrações médias reportadas de 4.580 mg L⁻¹ e 6.420 mg L⁻¹.^{6,7} Já o fósforo total (P) apresenta níveis comparativamente mais baixos, na faixa de 0,52 a 485 mg L⁻¹.⁵ Brown *et al.* (2013)⁶ também encontraram valores elevados no lixiviado para cálcio (Ca) (6.310 mg L⁻¹) e magnésio (Mg) (1.020 mg L⁻¹).

Recuperar certos nutrientes (ex. N, P e K) em formas minerais, a partir do lixiviado da compostagem, para uso como fertilizantes agrícolas (um novo produto), pode ser uma estratégia promissora em comparação com o uso direto na agricultura por fertirrigação. A formação de estruvita-NH₄ (MgNH₄PO₄·6H₂O) é um dos métodos mais estudados para recuperação de N e P de efluentes.⁸ Destaca-se que a estruvita, por se tratar de um produto sólido e purificado, apresenta maior facilidade de armazenamento, transporte, comercialização e aplicação que o lixiviado por fertirrigação. Sendo a reação de formação de estruvita (fosfato de magnésio monoamônico) descrita como abaixo.



A cristalização de estruvita como uma via de recuperação de nutrientes tem sido estudada e aplicada em uma grande variedade de efluentes, desde águas residuárias da suinocultura e da bovinocultura, lixiviados de aterros sanitários, sobrenadantes de digestores anaeróbios, urina, esterco de aviário, e outras atividades agroindustriais.^{1,9} Os níveis de recuperação de P variam (ex. 50 a > 90%), além de envolver a recuperação de N. O Mg costuma ser o elemento limitante para formação da estruvita, e este é adicionado aos efluentes para se atingir o produto de solubilidade de [Mg²⁺], [NH₄⁺] e [PO₄³⁻]. A cristalização da estruvita é fortemente dependente do pH, com condições ótimas que se aproximam do pH = 9 e razão molar 1:1:1 entre [Mg²⁺], [NH₄⁺] e [PO₄³⁻]; sendo intensificada com razões molares com excesso de Mg (ex. 1.6:1:1), como demonstrado por Nelson (2003).¹⁰

Porém, a presença de alguns íons como Ca²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e K⁺ pode limitar a formação de estruvita.^{1,11} Todavia, efluentes agroindustriais com elevada concentração de K como, por exemplo, a vinhaça oriunda das usinas sucroalcooleiras, com faixas de concentração entre 1.000 a 3.000 mg L⁻¹,^{12,13} poderiam ter este nutriente recuperado pela indução da formação de estruvita-K (MgKPO₄·6H₂O).¹⁴

Do ponto de vista agrônomo, a estruvita tem características relevantes para uso como fertilizante em solos brasileiros, em geral mais ácidos e pobres em P. Além de ser fonte de macronutrientes vegetais (N, P e Mg, ou ainda K), a estruvita libera esses nutrientes em pH < 7 e de forma mais lenta (baixa solubilidade em água) que fertilizantes minerais solúveis (ex. superfosfato-tríplo) mas mantendo a eficiência de suprimento à planta.¹⁵ Essa característica de fertilizante de liberação lenta reduz perdas por lixiviação e gasosas, e os impactos negativos correlatos.⁹

Esta rota de recuperação de nutrientes de efluentes agroindustriais permitiria o uso com maior eficiência agrônoma na forma de fertilizante sólido, e com menor custo de transporte, atingindo maiores distâncias de utilização (distribuição) do ponto gerador (concentrador). Assim, se evitaria problemas ambientais e agrônômicos resultantes da aplicação em excesso desses efluentes em lavouras apenas próximas ao ponto gerador. Porém, a redução de custos via o uso de fontes alternativas de Mg²⁺ (ex. subprodutos) é algo a ser considerado para a viabilidade econômica da tecnologia.

Este estudo objetivou avaliar a composição de nutrientes do lixiviado da compostagem de esterco de cavalo e sobras de hortaliças de uma agroindústria de processamento mínimo e o potencial para a recuperação de nitrogênio amoniacal (NH₄⁺) e potássio (K) na forma de estruvita em condições de laboratório.

2. Material e Métodos

2.1 Área de coleta do lixiviado

O lixiviado de compostagem (LC) foi coletado na agroindústria de processamento mínimo de hortaliças Rancho SFP LTDA, localizada no município de Teresópolis-RJ, região serrana do estado do Rio de Janeiro, sob as coordenadas geográficas 22°18'11" SE 42°52'33" W. A agroindústria fornece seus produtos para estabelecimentos da cidade do Rio de Janeiro (RJ). A quantidade média de resíduos gerados durante o processamento mínimo das hortaliças da agroindústria é de 2,5 t d⁻¹, principalmente hortaliças folhosas. A compostagem foi realizada misturando esses resíduos à cama de cavalo (esterco e urina de cavalo misturado à aparas de madeira), na proporção de 2,5 m³ de sobras de hortaliças e 2,0 m³ de cama de equino. Em massa fresca, essa mistura representou uma proporção de 37% de sobras de hortaliças para 63% de cama de cavalo. Em massa seca (descontando-se a umidade dos resíduos) a mistura correspondeu a 10% de sobras de hortaliças e 90% de cama de cavalo.¹⁶ As leiras de compostagem compreendiam dimensões de 1,2-1,5 m × 1,5-2,0 m × 20-30 m (altura × largura × comprimento) cada, mais uma camada de 30 cm de palha. O método de compostagem adotado foi o de Leiras Estáticas com Aeração Passiva com recarga de resíduos.¹⁷ A produção anual de composto

orgânico foi estimada em 324 t, considerando um período de compostagem em maturação de 4 meses, em uma área aproximada de 3.000 m², sem cobertura, reservada exclusivamente para o tratamento dos resíduos gerados no processamento mínimo de hortaliças, com infraestrutura de captação de lixiviado, e coleta de águas pluviais.¹⁶

Foram coletados 5,0 L de lixiviado da compostagem que estava armazenado em tanque de armazenagem de 15.000 L, após homogeneização do lixiviado. As amostras ficaram armazenadas refrigeradas por 48 horas antes das análises no laboratório.

2.2 Caracterização do lixiviado de compostagem

Os teores elementares dos macronutrientes Ca e Mg foram determinados, após digestão ácida (solução extratora Mehlich 1, em bloco digestor), por absorção atômica (Shimadzu, AA 6800, calibração em cinco pontos, limite de detecção = 0,006 ppm), os teores de K por fotometria de chama (Digimed D63, calibração em cinco pontos, faixa de leitura 0 a 100 ppm), e o teor de P por colorimetria (Genesys 10S UV-vis, calibração em cinco pontos, leitura em 660 nm, exatidão = 0,5 nm), de acordo com Nogueira e Souza (2005)¹⁸. A determinação de amônio livre no lixiviado de compostagem foi realizada de acordo com o método Kjeldhal, adaptado de Balieiro e Alves¹⁹ em que a amostra de LC foi passada em destilador FOSS 8200, o N destilado foi coletado em solução com ácido bórico 4% e posteriormente titulada com ácido clorídrico padronizado em titulador (Metrohm, Dosimat Plus). A determinação de sólidos totais (ST) foi realizada de acordo com a metodologia 2540 C descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.²⁰ Todas as análises foram conduzidas com três repetições de laboratório.

2.3 Precipitação de estruvita

Com base nos teores de amônio livre, Mg e P encontrados no lixiviado de compostagem, observou-se que o amônio apresentava o maior teor (217 mg L⁻¹), sendo assim optou-se por elevar os teores de Mg e P para atingir as proporções estequiométricas 1,5:1:1 (Mg:NH₄:PO₄) através de soluções concentradas de MgCl₂ (Vetec) e H₃PO₄ (Synth), respectivamente, para garantir a precipitação.

Usando três béqueres de 1 L, foram adicionados 500 mL do lixiviado de compostagem em cada bequer, e foi feito um ajuste para atingir os pHs 8,0, 9,0 e 10,0 respectivamente, usando soluções de HCl 10% (Vetec) e NaOH 25% (Dinâmica). Em seguida, os três béqueres foram postos em agitadores mecânicos, modelo Fisatom 754 e TECNAL modelo TE-085, a 100 rpm de velocidade, sendo adicionadas alíquotas das soluções concentradas de Mg e P para atingir a relação estequiométrica, sendo aferido e devidamente corrigido o pH. As amostras foram mantidas em agitação por 1 h, seguindo de repouso por mais 1 h. Posteriormente, os sólidos precipitados foram separados

do sobrenadante através de uma centrifuga modelo 206 BL Fanem por 8 min, com uma velocidade de rotação de 3.500 rpm, sendo o sobrenadante descartado, e o sólido precipitado levado para secagem em estufa de ventilação forçada Tecnal à 40 °C, até obter massa constante, após 72 h.

Após a secagem dos precipitados, os mesmos foram devidamente homogeneizados, e cerca de 1,0 g de cada precipitado foram encaminhados para preparação das lâminas para análise por difratometria de raio X (DRX) em equipamento SEIFERT-FPM/XRD-7. Os difratogramas com os picos dos minerais que constituíam as amostras de precipitados foram interpretados, por distanciamento interplanares, conforme o banco de dados da Sociedade Mineralógica da América e Associação Mineralógica do Canadá,²¹ e também por meio do programa Match versão 2.4.5.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização físico-química do lixiviado de compostagem

Na Tabela 1 pode-se observar alguns parâmetros físico-químicos do lixiviado de compostagem (LC). A concentração de SST foi de 1390 mg L⁻¹, valor relativamente baixo quando comparado aos valores obtidos por Moravia (2010)²², que encontrou teores de 8.800 mg L⁻¹ em lixiviado de aterro sanitário, bem como os alcançados por Gorgati (2001)²³, correspondendo a 8.200 mg L⁻¹ em lixiviado de compostagem de resíduos urbanos.

Como descrito anteriormente, em termos de massa seca, a mistura inicial da compostagem compreendeu 90% de cama de esterco de cavalo (uma mistura de esterco + urina + aparas de madeira). Os sólidos podem variar expressivamente no lixiviado de compostagem devido ao tamanho das partículas e sistema de coleta.⁵ O baixo teor de sólidos encontrado no lixiviado pode ser devido a presença de aparas de madeira na mistura, que funcionaram como meio absorvedor e/ou filtro, retendo particulados do lixiviado.²⁴

Com relação aos íons Mg²⁺, NH₄⁺ e PO₄³⁻ que estão diretamente ligados a composição elementar dos precipitados de estruvita, pode-se observar que a concentração de Mg²⁺ (84 mg L⁻¹) e de PO₄³⁻ (36 mg L⁻¹) são bem menores que a observada para NH₄⁺ (217 mg L⁻¹), o que justifica a adição de Mg e PO₄ para alcançar a relação estequiométrica desejável. Além destes, os íons Ca²⁺ (83 mg L⁻¹) desempenham um papel negativo na formação de cristais de estruvita, devido a competição do mesmo com os íons Mg²⁺, sendo assim, é desejável que a concentração deste seja baixa no LC.²⁵

De forma geral, era de se esperar concentrações mais baixas de PO₄³⁻, Ca²⁺ e Mg²⁺ no LC uma vez que estes encontram-se nas formas menos solúveis nos esterco animais, como o próprio esterco de cavalo. A maior parte do PO₄³⁻ se encontra ligado a matéria orgânica ou como

fosfato de cálcio (ex. apatita; $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$), o próprio Ca^{2+} , pode formar cristais de calcita (CaCO_3). Até mesmo cristais de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são esperados, mas sua formação é limitada pela concentração de Mg^{2+} , geralmente baixa nos esterco animais.²⁶

Tabela 1. Valores de alguns parâmetros físico-químicos do lixiviado de compostagem de cama de cavalo e sobras de hortaliças.

Parâmetros	Lixiviado	
	(mg L^{-1})	(mMol L^{-1})
NH_4^+	217	12,06
PO_4^{3-}	36	1,17
K^+	2.256	57,85
Mg^{2+}	84	3,45
Ca^{2+}	83	2,08
ST	1.390	--
pH	8,2	--

O valor de K^+ obtido no LC foi o mais significativo quando comparado aos demais íons, correspondendo a concentração de 2.256 mg L^{-1} . Os íons NH_4^+ e o K^+ estão normalmente presentes em maiores teores na fração líquida do que na fração sólida do esterco suíno³ e, espera-se que esses íons tenham o mesmo comportamento na matriz da compostagem de qualquer esterco animal. De acordo com Huang et al. (2019)²⁷, devido ao ciclo biogeoquímico do N, a recuperação deste elemento não tem a mesma urgência de recursos que a recuperação do P. Portanto, a possibilidade de recuperação de K e P simultaneamente através da formação de estruvita-K ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é desejável pelas características do LC. Estruvita-K é um análogo isomorfo da estruvita que também serve como fertilizante de liberação lenta²⁸.

O pH desempenha um papel importante durante o processo de precipitação da estruvita. De acordo com Hao et al. (2008)²⁹ a estruvita pode ser precipitada em uma ampla faixa de pH (7,0-11,5), mas o pH adequado varia entre 7,5 a 9,0. Na Tabela 1 pode-se observar que o pH do LC foi de 8,2 mostrando-se promissor uma vez que encontra-se na faixa adequada para o processo de precipitação de estruvita. No entanto, Nelson et al. (2003)¹⁰ trabalhando com lagoas anaeróbias de águas residuárias da suinocultura encontraram que a redução de $\text{PO}_4\text{-P}$ seguiu uma cinética de decaimento de primeira ordem como evidência da formação de estruvita ($r^2 > 0.95$), com a constante cinética k (h^{-1} , de 3.7 a 12.3) aumentando com o a elevação do pH de 8.4 a 9.0. Por exemplo, a concentração de $\text{PO}_4\text{-P}$ decresceu de 50 mg L^{-1} para uma concentração estável de 19.4 mg L^{-1} a pH 8.4 (60 min.), e para 7.6 mg L^{-1} a pH 9.0 (20 min.).

3.2 Precipitados obtidos do lixiviado de compostagem

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os difratogramas das amostras obtidas dos precipitados nos experimentos de

bancada nos valores de pH de 8, 9 e 10, respectivamente. Em todas os difratogramas (Figuras 1, 2 e 3) percebe-se a presença de picos característicos de estruvita- NH_4 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). No entanto, devem ser consideradas as evidências da formação de estruvita-K ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) devido a alta concentração de K na solução de formação do precipitado, além de que, este mineral é análogo a estruvita- NH_4 e apresenta regiões interplanares similares em pH 10 (Figura 3).

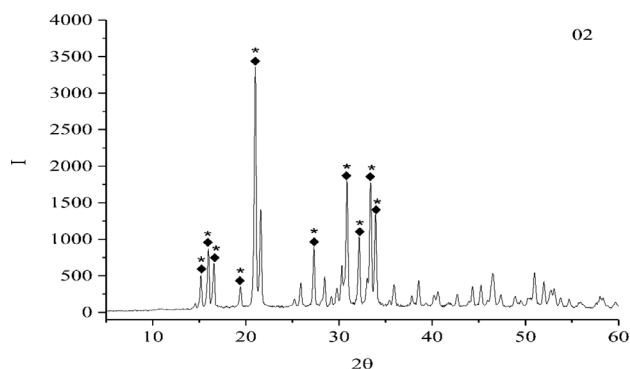


Figura 1. Difratograma de raio-X da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem a pH 8. (* estruvita; ◆ estruvita-K)

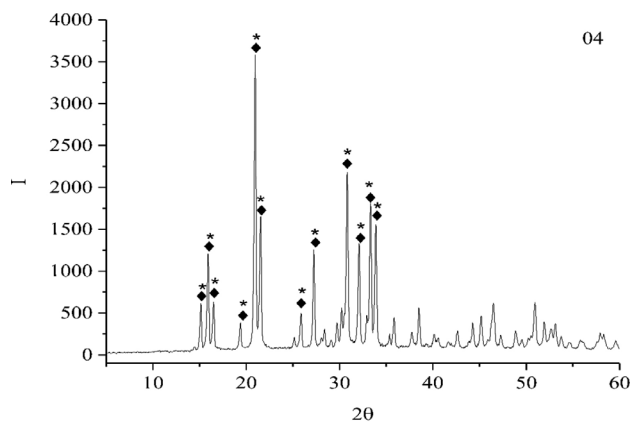


Figura 2. Difratograma de raio-X da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem a pH 9. (* estruvita; ◆ estruvita-K)

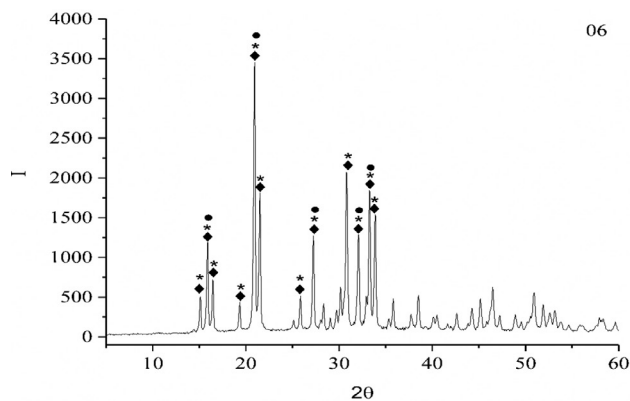


Figura 3. Difratograma de raio-X da amostra de minerais formados a partir de lixiviado de compostagem em pH 10 (* estruvita; ◆ estruvita-K e ● hazenita)

O mineral estruvita-K identificado nas amostras se justifica pelo teor elevado de K^+ no lixiviado (Tabela 1), por ser um análogo a estruvita- NH_4^+ e por competir com os íons NH_4^+ na formação dos precipitados.¹⁴ A concentração mais elevada de K^+ em relação ao NH_4^+ no lixiviado favoreceu claramente a formação de estruvita-K. A estruvita- NH_4^+ tende a precipitar antes da estruvita-K que também tem sua formação ocorrendo em faixa de pH mais elevada, em torno de 9 a 11^{30,31} enquanto a estruvita- NH_4^+ tem sua formação favorecida numa faixa de pH de 7,5 a 9,5, com seu ponto ótimo em pH 9.¹⁰

Sabe-se que acima de pH 9,5 o nitrogênio na forma de NH_3 é predominante em solução (equilíbrio NH_4^+/NH_3) e, conseqüentemente, há uma limitação nas condições de equilíbrio mantendo a solução não-saturada (menor $[Mg^{2+}]$), diminuindo a formação de estruvita. Segundo Xu *et al.* (2015)³⁰ a co-precipitação da estruvita-K e estruvita é possível em determinadas condições de excesso de Mg^{2+} e PO_4^{3-} em solução, baixa concentração de nitrogênio, principalmente na forma NH_4^+ , seja este consumido na formação de estruvita, ou através da elavação do pH.

A estruvita-K é um cristal isomórfico onde houve a troca do NH_4^+ (1/4 1,48 Å) por um íon menor de K^+ (1/4 1,33 Å). Com características físico-químicas similares, os cristais de estruvita-K são um pouco mais densos (1.864 g cm⁻³) quando comparados aos da estruvita (1.711 g cm⁻³).¹⁴

No entanto, foi observada também a presença do mineral hazenita ($KNaMg_2(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$) nos precipitados em pH 10, sugerindo que a introdução do íon Na^+ através da solução de NaOH para ajuste do pH pode influenciar a formação desta fase mineral nestas condições. Esta competição de formação de hazenita e estruvita-K é esperada numa faixa de pH de 9 a 11, desde que haja a presença em excesso do íon Na^+ .³⁰

A sequência da adição dos reagentes pode influenciar na formação de estruvita.^{32,33} A fonte de fosfato foi adicionada preliminarmente, seguindo do magnésio e posterior ajuste do pH. Houve a adição do reagente H_3PO_4 , seguido do ajuste do pH com a solução de NaOH para posteriormente adição de $MgCl_2$. Foi observado o decaimento do pH logo após a formação dos precipitados, confirmando o comportamento de redução do pH durante o processo de formação de estruvita através da liberação de H^+ . As proporções e ordem de adição de reagentes seguiu o estudo de Diniz, D. (2010).³³

A relação estequiométrica de 1,5:1:1 ($Mg:NH_4:PO_4$) pode ter influenciado a formação da fase estruvita-K, uma vez que o excesso de Mg^{2+} , ou seja, que não reagiu na formação de estruvita, pode ter participado de uma reação secundária a partir da faixa de pH 9,5, favorecida pela formação de espécies como $MgOH^+$.³⁴ Fatores como pH mais elevado (pH > 9,5) e elevada concentração de íon Na^+ pode ter favorecido a formação de hazenita, além de outras espécies insolúveis como $Mg(OH)_2$ e Mg_3PO_4 , o que resulta em maior ruído nos padrões de difração de raio-X com perda de intensidade e deslocamento de posição dos picos.⁹

O lixiviado apresentou uma relação $Ca:PO_4$ e $Ca:Mg$ de 2,3 e 0,98, respectivamente. O Ca^{2+} é um interferente importante na formação de estruvita tendo forte afinidade pelo PO_4^{3-} , resultando em diferentes formas de fosfato de cálcio e também na qualidade dos cristais de estruvita (pureza e tamanho).³⁴ A relação molar de $[Ca^{2+}]:[Mg^{2+}]$ original no lixiviado era suficiente para interferir na formação de estruvita. Relações molares $[Ca^{2+}]:[Mg^{2+}] > 0.5$ resultam em interferência do Ca^{2+} na formação da estruvita por este preferencialmente reagir com o íon PO_4^{3-} . Assim, a adição de uma fonte de Mg^{2+} foi essencial para promover a formação de estruvita. A literatura aponta também, em geral, a necessidade de excesso de $[Mg^{2+}]$ em relação à $[PO_4^{3-}]$ para a formação de estruvita, por ex. 1,2:1.⁹

Os resultados obtidos apontam para uma alternativa técnica promissora para recuperação de N e K de lixiviados de compostagem. A estruvita-K pode apresentar características para ser utilizada como fertilizante de liberação lenta em solos brasileiros, especialmente para os solos ácidos. Ressaltamos que a técnica de formação de estruvita e estruvita-K pode ser promissora na recuperação de nutrientes contidos em diferentes efluentes agroindustriais, como a vinhaça sucroalcooleira, bovinocultura, suinocultura, dentre outros. Os estudos com formação de estruvita em vinhaça sucroalcooleira ainda são muito escassos, resumindo-se praticamente, para o nosso conhecimento, ao estudo de Arslanoglu e Tümen (2021)³⁵ com vinhaça de usinas de beterraba açucareira. Esses autores pirolisaram vinhaça concentrada ($K > 66.000 \text{ mg kg}^{-1}$) com bagaço de uva (produção de vinho) para extração do potássio e posterior produção de estruvita-K (11% de K_2O e 2% de solubilidade).

A cristalização de estruvita em um lixiviado de composto foi estudada por Zhang *et al.* (2020).³⁶ Esses autores ressaltaram o elevado custo com o uso de fontes de PO_4^{3-} e Mg^{2+} para recuperação de NH_4^+ neste tipo de lixiviado, e propuseram um pré-tratamento térmico para liberar o nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal e aumentar a eficiência de recuperação de N (até 98%) e uma redução de custo alegada de 59%. No entanto, esses autores ignoraram a presença do potássio, em geral com teores mais elevados, no lixiviado de compostagem estudado. De fato, pré-tratamentos que promovam a liberação das formas orgânicas de N e P no lixiviado podem aumentar a eficiência de recuperação via formação de estruvita. Da mesma forma, a procura por fontes de Mg^{2+} de baixo custo vem sendo estudada, como a Magnesita ($MgCO_3$) pirolisada³⁷ e a hidratação de magnésia industrial (80% de MgO).³⁸ No mesmo sentido, algumas fontes alternativas de PO_4^{3-} poderiam ser testadas, como os próprios fertilizantes fosfatos comerciais ou fosfatos biossolubilizados.³⁹

De fato, vislumbra-se uma nova rota de recuperação de nutrientes para o lixiviado de compostagem de resíduos orgânicos por precipitação de estruvita-K, que pode ser utilizado diretamente como fertilizante ou matéria-prima em novas formulações. Esta mesma rota tem potencial para

ser aplicada à vinhaça sucroalcooleira, um efluente de alta relevância ambiental e agrônômica no Brasil.

4. Conclusão

A composição do lixiviado da compostagem com elevado teor de potássio (K) e menor teor de nitrogênio amoniacal, numa relação 10,4:1 favoreceu a formação concomitante de estruvita-NH₄ e estruvita-K, como evidenciado pelos difratogramas. Houve formação de ambas estruvitas na faixa de pH estudada (8 a 10). Porém, houve evidência de co-precipitação de hazenita com a adição de NaOH para correção do pH acima de 9. Os teores originais de cálcio apresentaram-se suficientes para interferir na formação de estruvita, com relação molar 1:1 em relação ao magnésio. E, o nível muito baixo de fósforo foi também um limitante. A adição de fontes de magnésio (Mg²⁺) e fósforo (PO₄³⁻) foram essenciais para formação de ambas estruvitas (de nitrogênio e de potássio) e a recuperação do NH₄⁺ (aq.) e do K⁺ (aq.) do lixiviado. A formação de estruvita-K e -N pode ser uma rota promissora para recuperação de N amoniacal e potássio de efluentes industriais com teores altos desses dois nutrientes; por exemplo, a vinhaça, subproduto da indústria sucroalcooleira com alto teor de potássio. A obtenção da estruvita-K pode ser preferencial para os efluentes citados em valores de pH mais elevados do que os valores ótimos para formação da estruvita-NH₄⁺. Como a formação de ambas estruvitas é concorrente, estudos futuros podem contemplar a indução à formação desses minerais em duas etapas em sequência, em valores de pH diferentes.

Agradecimentos

À Instituição CAPES, pelo fomento para o desenvolvimento do estudo de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- Muhmood, A.; Lu, J.; Dong, R.; Wu, S.; Formation of struvite from agricultural wastewaters and its reuse on farmlands: Status and hindrances to closing the nutrient loop. *Journal of environmental management* **2019**, *230*, 1. [Crossref]
- Andersen, J. K.; Boldrin, A.; Christensen, T. H.; Scheutz, C.; Home composting as an alternative treatment option for organic household waste in Denmark: An environmental assessment using life cycle assessment-modelling. *Waste management* **2012**, *32*, 31. [Crossref]
- Vanotti, M. B.; Szogi, A. A.; Millner, P. D.; Loughrin, J. H.; Development of a second-generation environmentally superior technology for treatment of swine manure in the USA. *Bioresource technology* **2009**, *100*, 5406. [Crossref]
- Mirghorayshi, M.; Zinatizadeh, Al. A.; Van Loosdrevht, M.; Simultaneous biodegradability enhancement and high-efficient nitrogen removal in an innovative single stage anaerobic/anoxic/aerobic hybrid airlift bioreactor (HALBR) for composting leachate treatment: Process modeling and optimization. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *407*, 127019. [Crossref]
- Roy, D.; Azais, A.; Benkaraache, S.; Drogui, P.; Tyagi, R. D.; Composting leachate: characterization, treatment, and future perspectives. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology* **2018**, *17*, 323. [Crossref]
- Brown, K.; Ghoshdastidar, A. J.; Hanmore, J.; Frazee, J.; Tong, A. Z.; Membrane bioreactor technology: a novel approach to the treatment of compost leachate. *Waste management* **2013**, *33*, 2188. [Crossref]
- Andersen, J. K.; Boldrin, A.; Christensen, T. H.; & Scheutz, C.; Mass balances and life cycle inventory of home composting of organic waste. *Waste management* **2011**, *31*, 1934. [Crossref]
- Li, B.; Boiarkina, I.; Yu, W.; Huang, H. M.; Munir, T.; Wang, G. Q.; Young, B. R.; Phosphorous recovery through struvite crystallization: challenges for future design. *Science of the total Environment* **2019**, *648*, 1244, 2019. [Crossref]
- Rahman, M. M.; Salleh, M. A. M.; Rashid, U.; Ahsan, A.; Hossain, M. M.; Ra, C. S.; Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization—A review. *Arabian journal of chemistry* **2014**, *7*, 139. [Crossref]
- Nelson, N. O.; Mikkelsen, R. L.; Hesterberg, D. L.; Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg: P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technology* **2003**, *89*, 229. [Crossref]
- Li, B.; Boiarkina, I.; Young, B.; Yu, W.; Quantification and mitigation of the negative impact of calcium on struvite purity. *Advanced Powder Technology* **2016**, *27*, 2354. [Crossref]
- Costa, M. S.; Rolim, M. M.; Silva, G. F. D.; Simões, D. E.; Santos, J. A.; Silva, Ê. F. D. F.; Respostas biométricas da cana-de-açúcar sob altas doses de vinhaça. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2021**, *25*, 641. [Crossref]
- Lyra, M. R. C. C.; Rolim, M. M.; Silva, J. A.; Topossequência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2003**, *7*, 525. [Link]
- Shih, K.; Yan, H.; Em *Environmental Materials and Waste*. Prasad, M.N.V., Shih, K., eds.; Academic Press, 2016, cap. 26. [Crossref]
- Rech, I.; Withers, P. J.; Jones, D. L.; Pavinato, P. S.; Solubility, diffusion and crop uptake of phosphorus in three different struvites. *Sustainability* **2019**, *11*, 1. [Crossref]
- Gaspar, L. M. R.; Inácio, C. D. T.; Quintaes, B. R.; Carvalho, L. D. S. Q.; Peres, A. A. D. C.; Análise econômico-financeira do gerenciamento dos resíduos sólidos orgânicos em uma agroindústria de processamento mínimo de hortaliças. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2020**, *25*, 477. [Crossref]
- Inácio, C. de T.; Miller, P. R. M.; *Compostagem: ciência e prática para a gestão de resíduos orgânicos*. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 2009. [Link]
- Nogueira, A. R. A.; Souza, G. B.; *Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos*. 1. ed. Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, 2005 [Link]

19. Balieiro, F. de C.; Alves, B. J. R.; Em *Nitrogênio total: Kjeldahl*. Teixeira, P. C.; Donagemma, G. K.; Fontana, A.; Teixeira, W. G., eds.; 3. ed. rev. e ampl. Embrapa, Brasília, 2017, cap.2. [\[Link\]](#)
20. APHA - American Public Health Association; American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF); *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd edition edited by Rice, E. W.; Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Clesceri, L. S. Washington, D.C., USA, 2012.
21. Downs, R. T.; Hall-Wallace, M.; The American Mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist* **2003**, *88*, 247 [\[Link\]](#)
22. Moravia, W. G.; *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais*, 2010. [\[Link\]](#)
23. Gorgati, C. Q.; *Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista*, 2001. [\[Link\]](#)
24. Marques, A. de S.; Pinheiro, É. F. M.; Oliveira, A. P. de S.; Campos, D. V. B. de; Oliveira, R. S. de; Silva, R. M. da; Matos, C. F.; Tratamento da água residuária da bovinocultura utilizando resíduos agroflorestais: retenção de poluentes ambientais. *Revista Virtual de Química* **2020**, *12*, 335. [\[Link\]](#)
25. Kabdasli, I.; Parsons, S. A.; Tünay, O.; Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croatica Chemica Acta* **2006**, *79*, 243. [\[Link\]](#)
26. Sommer, S. G.; Christensen, M. L.; Schmidt, T.; Jensen, L. S.; *Animal manure recycling: Treatment and management*. John Wiley & Sons, 2013. [\[Link\]](#)
27. Huang, H.; Li, J.; Li, B.; Zhang, D.; Zhao, N.; Tang, S.; Comparison of different K-struvite crystallization processes for simultaneous potassium and phosphate recovery from source separated urine. *Science of the Total Environment* **2019**, *651*, 787. [\[Crossref\]](#)
28. Larsen, T. A.; Udert, K. M.; Lienert, J.; *Source Separation and Decentralization for Wastewater Management*. IWA Publishing, London, U.K, 2013. [\[Crossref\]](#)
29. Hao, X. D.; Wang, C. C.; Lan, L.; Von Loosdrecht, M. C. M.; Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺. *Water Science & Technology* **2008**, *58*, 1687. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
30. Xu, K.; Li, J.; Zheng, M.; Zhang, C.; Xie, T.; Wang, C.; The precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate for P and K recovery from synthetic urine. *Water Research* **2015**, *80*, 71. [\[Crossref\]](#)
31. Xu, K.; Zhang, C.; Li, J.; Cheng, X.; Wang, C.; Removal and recovery of N, P and K from urine via ammonia stripping and precipitations of struvite and struvite-K. *Water Science and Technology* **2017**, *75*, 155. [\[Crossref\]](#)
32. Kim, D.; Ryu, H. D.; Kim, M. S.; Kim, J.; Lee, S. I.; Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous materials* **2007**, *146*, 81. [\[Crossref\]](#)
33. Diniz, D. T. L.; *Tese de Doutorado, Universidade de Brasília*, 2010. [\[Link\]](#)
34. Morita, D. M.; Avila, R. de L.; Aidar, F. N.; Nucleação na formação de estruvita: estado da arte. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2019**, *24*, 637. [\[Crossref\]](#)
35. ArslanĖlu, H.; TŪmen, F.; Potassium struvite (slow release fertilizer) and activated carbon production: Resource recovery from vinasse and grape marc organic waste using thermal processing. *Process Safety and Environmental Protection* **2021**, *147*, 1077. [\[Crossref\]](#)
36. Zhang, T.; Wu, X.; Li, H.; Tsang, D. C.; Li, G.; Ren, H.; Struvite pyrolysate cycling technology assisted by thermal hydrolysis pretreatment to recover ammonium nitrogen from composting leachate. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *242*, 118442. [\[Crossref\]](#)
37. Yu, R.; Ren, H.; Wu, J.; Zhang, X.; A novel treatment processes of struvite with pretreated magnesite as a source of low-cost magnesium. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 22204. [\[Crossref\]](#)
38. Castro, S. R.; Crutchik, D.; Garrido, J. M.; Lange, L. C.; Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leiteo fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2015**, *20*, 259. [\[Crossref\]](#)
39. Stamford, N. P.; Santos, P. R.; Santos, C. E. S.; Freitas, A. D. S.; Dias, S. H. L.; Lira Jr, M. A.; Agronomic effectiveness of biofertilizers with phosphate rock, sulphur and *Acidithiobacillus* for yam bean grown on a Brazilian tableland acidic soil. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1311. [\[Crossref\]](#)