Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Estruvita: síntese, caracterização e avaliação para uso agrícola

Ioná Rech

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2017

Ioná Rech
Engenheira Agrônoma

Estruvita: síntese, caracterização e avaliação para uso agrícola

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **PAULO SERGIO PAVINATO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Rech, Ioná

Estruvita: síntese, caracterização e avaliação para uso agrícola / Ioná Rech. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

81 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Recuperação de fósforo 2. Síntese de estruvita 3. Solubilização de estruvita 4. Liberação lenta de fósforo 5. Avaliação agronômica 6. Difusão de fósforo no solo I. Título

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,
Hercílio e Lizete,
Que sempre estão ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos se tornam difíceis de escrever, não pela dificuldade do ato de agradecer, mas sim pela busca das palavras certas para expressar toda gratidão àqueles que acompanharam nossa jornada.

Assim quero agradecer a todos que de alguma forma fizeram parte desta empreitada:

Quero agradecer meus pais Hercílio e Lizete, meu irmão Homero e sua esposa Franciele, meu avô Gabriel, que sempre estarão vibrando com minhas conquistas.

Agradecer aquela pessoa especial ao meu lado, que faz cada dia ser mais leve... José Ricardo, obrigada por fazer parte desta jornada com todo seu apoio e compreensão.

Agradecer aos amigos, aos que conhecem nossas batalhas, nos ajudam a ser mais fortes, seja por meio de uma palavra, um sorriso, um abraço...aqueles que sentiremos saudades da companhia. Aos colegas de pós-graduação Wil, Bruna, Marcos, Ana, Martha, Thaís, Flávio, Lucélia, Elcio, Janine.

Quero agradecer ao meu orientador Dr. Paulo Sergio Pavinato, pela orientação, apoio na condução dos estudos da tese e conhecimentos que adquiri com sua experiência.

Aos professores Dr. Marcos Kamogawa e Dr. Marcelo Alves do Departamento de Ciências Exatas, pelas inúmeras discussões geradas no decorrer do desenvolvimento dos estudos, além da concessão de espaço físico para realização dos ensaios. À laboratorista Lenita do laboratório de Química do departamento de Ciências Exatas pela grande ajuda nas metodologias de análise.

À Universidade de Bangor (UK) ao Centro de Pesquisa e Meio Ambiente do País de Gales - ECW (UK), pela oportunidade de realizar o doutorado sandwich em suas depedênncias e aos professores Paul Withers e Davey Jones do ECW, pela orientação no período do doutorado sandwich o qual considero um período de grande crescimento não só profissional, mas também pessoal. Aos técnicos do ECW, Jonathan, Sarah e Gordon que colaboraram com meu aprendizado no laboratório.

Quero gradecer aos colegas, Efke, Sioned, John, Relena e Marteen, que me receberam em Bangor e pelos momentos de plena felicidade além dos lugares inesquecíveis que conheci no País de Gales.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ/USP, ao departamento de Ciência do Solo e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade e infraestrutura.

Ao CNPQq pela bolsa de estudos concedida e a CAPES pela bolsa concedida para realização de parte dos estudos no País de Gales.

EPÍGRAFE

"Sempre que houver alternativas, tenha cuidado.
Não opte pelo conveniente, pelo confortável,
Pelo respeitável, pelo socialmente aceitável, pelo honroso.
Opte pelo que faz o seu coração vibrar.
Opte pelo que gostaria de fazer, apesar de todas as consequências. "

Osho

SUMÁRIO

RESUMO 9
ABSTRACT 10
1 INTRODUÇÃO 11
REFERÊNCIAS 12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13
2.1 FÓSFORO 13
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS EXCRETAS DE AVES DE POSTURA 13
2.3 RECICLAGEM DE FÓSFORO EM DEJETOS POR MEIO DA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA 15
2.4 HIPÓTESES 17
2.5 OBJETIVOS GERAIS 17
2.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17
REFERÊNCIAS 18
3 RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM EXCRETAS DE AVES DE POSTURA PARA A SÍNTESE DE ESTRUVITA 23
RESUMO 23
ABSTRACT 23
3.1 INTRODUÇÃO 24
3.2 MATERIAL E MÉTODOS 25
3.2.1 MATERIA PRIMA 25
3.2.2 PREPARO DA MATÉRIA PRIMA 25
3.2.3 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS DA MATÉRIA PRIMA 26
3.2.3.1 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM MEIO AQUOSO 26
3.2.3.2 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM MEIO ÁCIDO 26
3.2.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DOS ELEMENTOS EXTRAÍDOS EM MEIO AQUOSO E EM MEIO ÁCIDO 27
3.2.5 SÍNTESE DA ESTRUVITA 27
3.2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 28
3.2.6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 29
3.2.6.2 IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS – RAIO-X 29
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 29
3.3.1 ESTUDO DA MATÉRIA PRIMA 29
3.3.2 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM MEIO AQUOSO 31

3.3.3 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM MEIO ÁCIDO 31
3.3.4 PRECIPITAÇÃO DA ESTRUVITA 33
3.3.5 IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS – RAIO-X 35
3.4 CONCLUSÕES 37
REFERÊNCIAS 37
4 SOLUBILIZAÇÃO DE ESTRUVITA EM SOLUÇÕES COM DIFERENTES VALORES DE pH E DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS 43
RESUMO 43
ABSTRACT 43
4.1 INTRODUÇÃO 44
4.2 MATERIAL E MÉTODOS 45
4.2.1 ENSAIO DE SOLUBILIDADE DAS ESTRUVITAS 45
4.2.2 ESPECIAÇÃO DA ESTRUVITA 46
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 47
4.3.1 SOLUBILIDEDE DAS ESTRUVITAS EM DIFERENTES VALORES DE pH 47
4.3.1.1 ESTRUVITA PRECIPITADA 47
4.3.1.2 ESTRUVITA CRYSTAL GREEN® 48
4.3.1.3 ESTRUVITA NATURAL 50
4.3.2 ESPECIAÇÃO DA ESTRUVITA 51
4.3.3 SOLUBILIDADE DAS ESTRUVITA EM ÁCIDOS ORGÂNICOS 53
4.3.3.1 ESTRUVITA PRECIPITADA 53
4.3.3.2 ESTRUVITA CRYSTAL GREEN® 54
4.3.3.3 ESTRUVITA NATURAL 56
4.3.4 PORCENTAGEM DE SOLUBILIZAÇÃO DAS ESTRUVITAS EM DIFERENTES VALORES DE pH E ÁCIDOS ORGÂNICOS 57
4.4 CONCLUSÕES 59
REFERÊNCIAS 59
5 DIFUSÃO DE FÓSFORO E SOLUBILIZAÇÃO DE ESTRUVITA SOB CULTIVO DE TRIGO E SOJA 63
RESUMO 63
ABSTRACT 63
5.1 INTRODUÇÃO 64
5.2 MATERIAL E MÉTODOS 65
5.2.1 FERTILIZANTES 66

5.2.2 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO E AVALIAÇÃO AGRONÔMICA 67
5.2.3 DIFUSÃO DE FÓSFORO NO SOLO DA ESTRUVITA 69
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 72
5.3.1 SOLUBILIZAÇÃO DE P E AVALIAÇÃO AGRONÔMICA 72
5.3.2 DIFUSÃO DE FÓSFORO NO PERFIL DO SOLO 75
5.4 CONCLUSÕES 77
REFERÊNCIAS 77
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 81

RESUMO

Estruvita: síntese, caracterização e avaliação para uso agrícola

Um fertilizante que pode ser obtido a partir de dejetos de animais é o mineral estruvita ($NH_4PO_4Mg.6H_2O$). O objetivo deste estudo foi sintetizar estruvita a partir da recuperação de P em excretas de aves de postura, por meio de um processo termo-químico e precipitação alcalina. A recuperação de P das excretas foi realizada através de incineração a 550ºC, e extração ácida. A solução obtida foi caracterizada quimicamente sendo, em seguida, submetida a uma modelagem no software Visual MINTEQ 3.1, onde se definiu a concentração ideal de Mg para a síntese da estruvita (EP), considerando um valor de pH de 8,5. A EP foi caracterizada quanto a composição química e mineralógica, seguindo mesmo procedimento para uma estruvita formada naturalmente (EN) e uma estruvita comercial - Crystal Green® (CG). Foram realizados ensaios de solubilização das estruvitas EP, EN e CG, com sistema de fluxo intermintente de soluções com uma bomba peristáltica durante 8 horas. Foram preparadas 5 soluções com diferentes valores de pH (4, 5, 6, 7, 8) e 4 soluções com pH ajustado a 6, compostas por diferentes ácidos orgânicos: citrato tri-potássico, ácido oxálico, ácido ácetico, ácido málico, e ácido cítrico em pH natural de 3,9. A avaliação agronômica foi realizada em casa de vegetação, sob o cultivo de trigo e soja por 38 dias, em vasos contendo amostras de um Cambissolo Eutrófico. Neste estudo foi avaliado a solubilização das estruvitas de EP, EN e CG, comparadas com Superfosfato triplo (TSP), aplicadas a uma dose de 25 mg de P por vaso. A avaliação da solubilização foi feita por meio da coleta da solução do solo com o auxílio dos dispositivos Rhizons®. Ao final, foi avaliada a produção de massa seca, teor acumulado de P nos tecidos das plantas, além da eficiência relativa das estruvitas em relação ao TSP. Com o objetivo de avaliar a difusão de P no solo foi realizada marcação isotópica com ^{33}P na estruvita (^{33}ST) e no TSP (^{33}TSP). A ^{33}ST e o ^{33}TSP foram aplicados em uma massa equivalente de 0,25 g em micropotes preenchidos com solo acondicionados em uma câmara com umidade relativa de 100% durante 21 dias. As coletas de solo dos micropotes foram realizadas aos 1º, 7º, 14º e 21º dias após a adubação, sendo coletadas amostras a cada 1 mm até a profundidade de 10 mm e, a partir desta, a cada 5 mm até a profundidade de 30 mm. O P foi extraído do solo e determinada a intensidade de ^{33}P. A recuperação de P das excretas de aves de postura por meio do tratamento termo-químico foi de 75% do P total. As estruvitas EP, EN e CG apresentaram maior solubilidade em soluções com valores de pH ácido. Os ácidos orgânicos não apresentaram influência na solubilização das estruvitas. O TSP apresentou os maiores teores de P na planta e maior massa seca em comparação às estruvitas.A estruvita precipitada apresentou 80% de eficiencia em relação ao TSP. O TSP apresentou maior movimentação de P no solo em comparação a estruvita.

Palavras-chave: Recuperação de fósforo; Precipitação de estruvita; Solubilização de fertilizante fosfatado; Liberação lenta de fósforo; Avaliação agronômica; Difusão de fósforo no solo

ABSTRACT

Struvite: synthesis, characterization and evaluation for agricultural use

A fertilizer that can be obtained from animal wastes is the mineral struvite ($NH_4PO_4Mg.6H_2O$).The objective of this study was to synthesize struvite from P recovery in chicken manure through the thermochemical process and alkaline precipitation. The recovery of P from chicken manure was carried out with the incineration at 550°C, and acid extraction. The solution obtained was chemically characterized and then subjected to a modelling in Visual MINTEQ 3.1 software, where the ideal concentration of Mg for the synthesis of struvite (PS) was defined, considering a pH value of 8.5. The PS was characterized in terms of the concentration of elements and mineralogical composition following procedure for a natural struvite (NS) and a commercial struvite – Crystal Green® (CG). Were carried out solubilization assays using a intermittent solutions flow system on the samples PS, NS and CG with a peristaltic pump during 8 hours. Was prepared 5 solutions with different pH (4, 5, 6, 7, 8) and 4 solutions with pH adjusted to 6 composed of different organic acids: tri-potassium citrate, oxalic acid, acetic acid, malic acid, besides citric acid at natural pH equivalent to 3.9. The agonomic evaluation was carried out in a greenhouse under wheat and soybean cultivation for 38 days, in pots containing samples of an Eutrophic Cambisol. In this study the solubilization of struvites PS, NS and CG was compared to a Triple Superphosphate (TSP) applied at 25 mg of P per pot. The solubilization evaluation was done by means of the soil solution sampling with the devices Rhizons®. At the end, dry matter production, accumulated P content in the plant tissues and the relative efficiency of the struvite were evaluated in relation to TSP. With the objective of evaluating P diffusion has done the labeleing with a ^{33}P in the struvite(^{33}ST) and in the TSP (^{33}TSP). The ^{33}ST and ^{33}TSP were applied an equivalent mass of 0.25 g in micro-pots containing soil and then packed in a chamber at 100% relative humidity for 21 days. Soil samples were collected at 1st, 7th, 14th and 21st days after fertilization sampling every 1 mm to a depth of 10 mm and from this, every 5 mm to a depth of 30 mm. The P was extracted and being analyzed the ^{33}P intensity. The recovery of P from chicken manure by the thermochemical treatment was 75% of total P. The struvites PS, NS and CG showed higher solubility in solutions with acidic pH. Organic acids had no influence on struvite solubilization. The TSP fertilizer showed the highest tissue P levels and higher dry mass in comparison to struvites. The synthesized struvite showed 80% efficiency in relation to TSP. The TSP presented greater movement of P in the soil in comparison to struvite.

Keywords: Phosphorus recovery; Struvite precipitation; Phosphate fertilizer solubilisation; Slow release of phosphorus; Agronomic evaluation; Phosphorus diffusion in soil

1 INTRODUÇÃO

A produção de fertilizantes fosfatados é oriunda de reservas minerais não renováveis que, por sua vez, podem se exaurir. Neste sentido, a redução da dependência de fertilizantes produzidos a partir de tais fontes se torna uma questão estratégica, uma vez que são poucos os países que possuem reservas de rochas fosfáticas e a pressão do mercado pode ser um sério entrave para a sustentabilidade de sistemas agrícolas.

Além da preocupação com as fontes de fósforo (P) para produção de fertilizantes, existe a preocupação em melhorar a eficiência de uso deste nutriente pelas culturas. As fontes de P utilizadas na agricultura apresentam baixa eficiência de uso pelas plantas devido a sua interação com o solo, envolvendo as reações de adsorção e precipitação (Novais et al., 2007, Karathanasis e Shumaker, 2009, Gustafsson et al., 2012). Desta forma o P, um elemento essencial para a nutrição das culturas agrícolas, pode ser um fator limitante na produtividade mesmo com a aplicação deste na forma de fertilizantes. Com base nisso, a pesquisa tem buscado fertilizantes fosfatados com menor solubilidade em água com o objetivo de reduzir as reações entre o P e a fração argila do solo, comparado aos fertilizantes fosfatados altamente solúveis encontrado no mercado como, por exemplo, o superfosfato triplo, superfosfato simples, entre outros.

A reciclagem de P a partir de dejetos de animais domésticos e até de humanos torna-se uma alternativa interessante para a produção de fertilizantes fosfatados (Cordel et al., 2009, Cabeza et al., 2011). Em países desenvolvidos, a preocupação com os impactos ambientais devido a aplicação destes destes resíduos na garicultura, bem como a correta destinação é constante. Neste sentido, países europeus, tem incentivado o desenvolvimento de técnicas que permita a recuperação dos elementos em dejetos para a obtenção de produtos com potencial uso na fertilização das culturas agrícolas, contribuindo para a redução dos problemas ambientais causados pelo uso indiscriminado e sem controle de dejetos de animais quando aplicados no solo.

No Brasil, a técnica adotada para o reaproveitamento do P e do N, contidos em dejetos animais na agricultura, é a aplicação direta nos campos de produção. Entretanto, tal prática tem demonstrado ser onerosa devido a dificuldade de aplicação e transporte, por se tratar de material com alto teor de água, além de comprometer o ambiente em que é aplicado, uma vez que é vasto na literatura relatos de problemas de contaminação por meio da eutrofização de lagos, contaminação de cursos d´agua, lençol freático e também conter compostos fitotóxicos.

Para contornar esse problema, existem na literatura procedimentos metodológicos baseados em tratamento químico e de precipitação de minerais fosfatados, aplicados em dejetos de animais e águas residuárias, que possibilitam a recuperação do P, por meio da obtenção do mineral estruvita ($NH_4PO_4Mg.6H_2O$). Este mineral precipita naturalmente em áreas com elevados teores de matéria orgânica, que apresentam pH alcalino associado a presença dos íons fosfato, magnésio e amônio.

Dados apresentados pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2012) mostram que o rebanho de aves de postura no Brasil é superior a 200 milhões de cabeças que produzem, anualmente, cerca de 11 milhões de toneladas de material fresco, o que evidencia o grande potencial deste sistema no que se refere a reciclagem de P e também de N.

A recuperação de P de excretas de aves para a produção de estruvita pode ser atrativa, por se tratar de uma técnica alternativa de uso deste material. A estruvita apresenta um potencial de uso na gricultura devido a sua característica de baixa solubilidade em água, liberando o P para o solo lentamente, o que pode favorecer o maior aproveitamento deste nutriente pelas plantas.

REFERÊNCIAS

Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W. and Claassen, N. (2011) Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. Nutrient Cycling in Agroecosystems 91(2), 173.

Cordell, D., Drangert, J.O. and White, S. (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions 19(2), 292-305.

Gustafsson, J.P., Mwamila, L.B., Kergoat, K. (2012) The pH dependence of phosphate sorption and desorption in Swedish agricultural soils. Geoderma 189(190), 304-311.

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (2012). Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. Relatório de Pesquisa. IPEA, 2012.

Karathanasis, A.D., Shumaker, P.D. (2009) Organic and inorganic phosphate interactions with soil hydroxy-interlayered minerals. Journal of Soils and Sediments 9(5), 501-510.

Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, N. F. Fósforo. In: Novais, R.F.; Alvarez, V.H.A.V.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 8. p. 472–550.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fósforo

O P é considerado o nutriente mais limitante na produção agrícola brasileira, devido à baixa disponibilidade natural bem como sua complexa dinâmica no solo. Na maioria dos solos brasileiros as concentrações de P em solução são muito baixas, inferior a 0,1 mg L^{-1}, em função da mineralogia constituinte destes solos e da força de ligação com os minerais (Novais et al., 2007). A disponibilidade de P para as plantas é afetada pelas características do solo como a capacidade de sorção do solo, que é dependente do conteúdo de matéria orgânica e argila, mineralogia das argilas, concentração de alumínio (Al), ferro (Fe) e cálcio (Ca) além do pH (Novais et al., 2007, Karathanasis e Shumaker, 2009, Gustafsson et al., 2012). A forte fixação de P em óxidos e hidróxidos de Fe e Al reduz a disponibilidade de P na solução do solo e assim afeta a nutrição das plantas (Vogel et al., 2017).

Desta forma, para a obtenção de altas produtividades agrícolas, além da utilização de fertilizantes fosfatados, se faz necessária a adoção de um manejo adequado da adubação fosfatada, bem como a busca por fontes alternativas de P que sejam mais eficientes quanto ao aproveitamento deste nutriente pelas culturas.

De acordo com dados do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, 2009) ao nível de produção de rochas fosfáticas, as reservas apresentam longevidade estimada em 291 anos. No entanto, segundo Cordell et al. (2009), as reservas de rochas fosfáticas podem se exaurir dentro de 70 a 100 anos. De acordo com estes dados, pode-se dizer que há divergências no que se diz respeito ao esgotamento das reservas fosfatadas, no entanto, mesmo considerando que as reservas de rochas fosfatadas para a produção de fertilizantes estão longe de se esgotar, não é possível negligenciar que são fontes naturais não renováveis. Portanto, é necessário reduzir a dependência da produção de fertilizantes fosfatados provenientes destas fontes, o que pode ser alcançado por meio da reciclagem de P, proveniente de fontes alternativas como dejetos de animais.

O P também é um elemento essencial para a nutrição de animais, porém, parte dos elementos digeridos não são absorvidos pelo organismo do animal, sendo excretado nos seus dejetos (Dhakal, 2008). Com base nisso, é visto a possibilidade de reciclar o P proveniente de dejetos animais, utilizando estes como fertilizante fosfatado alternativo (Cordel et al., 2009), ou ainda agregar valor por meio da adoção de processos de extração de nutrientes para posterior precipitação de minerais fosfatados, como fosfato de cálcio e estruvita, para uso como fertilizantes de solubilidade mais lenta (Cabeza et al., 2011, Antonini et al., 2012).

Segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2012), o rebanho de aves de postura no Brasil é de 208.871.491 cabeças e a geração de resíduos decorrente destes animais é de 11.782.568 t ano^{-1} de material fresco (in natura). Ainda, de acordo com IPEA, os rebanhos mais representativos estão nas regiões Sudeste, Sul e Nordeste. Estes dejetos produzidos são passíveis de serem utilizados como fertilizantes, porém não podem ser aplicados diretamente ao solo sem controle ou sem algum tratamento.

2.2 Composição Química das Excretas de Aves de Postura

Os dejetos de aves de postura são constituídos por substratos complexos, contendo matéria orgânica particulada e dissolvida como polissacarídeos, lipídios, proteínas, ácidos graxos voláteis e elevado número de componentes inorgânicos. Esta composição pode variar de acordo com alimentação, idade das aves, bem como o tempo de exposição e armazenamento do esterco, além do teor de água (Schnitzer et al., 2010, Mendes et al., 2012,

Dai et al., 2016, He et al., 2016). Conhecidos pelos elevados teores de N e P, estes dejetos podem ser utilizados para suprir as necessidades nutricionais das plantas por meio da aplicação direta ao solo.

As recomendações de adubação com esterco de aves são realizadas principalmente para suprir as exigências em N e P das culturas. Os teores de N podem variar de 41 a 55 g kg^{-1} e de P de 8,6 a 30,4 g kg^{-1} (Pagliari e Laboski, 2012, Ksheem et al., 2015, Dai et al., 2016, He et al., 2016, Woli et al., 2016). Porém, outros nutrientes como, potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), além do elemento carbono (C), podem ser fornecidos. Estes elementos geralmente se encontram na faixa de concentração de, 28-31 g kg^{-1}, 23-56 g kg^{-1}, 3-4 g kg^{-1}, 304-359 g kg^{-1} respectivamente (Pagliari e Laboski, 2012). O enxofre (S) pode ser encontrado em menor concentração, 0,8 g kg^{-1} (Schnitzer et al., 2010).

Devido às proporções dos elementos na composição das excretas, principalmente referente as taxas de N e P nesses materiais, pode ocorrer um suprimento acima do adequado para um dado nutriente e/ou abaixo para outro (He et al., 2016, Moore et al., 1995), o que pode acarretar em problemas ambientais com o excesso aplicado. Na literatura são relatados inconvenientes resultados da aplicação direta de dejetos de animais ao solo, como contaminação de ambientes aquáticos, seja por lixiviação de nutrientes no perfil do solo ou escoamento superficial (Kingery et al., 1994, Bitzer e Sims, 1988), incidência de patógenos como bactérias (*Salmonella spp. e Escherichia coli)* e fungos *(Aspergillus spp., Fusarium spp., Penicillium spp.)* (Litterick et al., 2004, Fijalkowski et al., 2017), efeitos indesejáveis aos cultivos devido a presença de compostos fitotóxicos como os poluentes orgânicos persistentes (POP's) (Kelleher, 2002, Fijalkowski et al., 2017) e acúmulo de metais no solo (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd Cr e Hg) que podem ser transferidos para a cadeia alimentar (Tabatabaei et al., 2012).

O P presente nas excretas de aves poedeiras pode ser dividido basicamente em duas frações, P orgânico (Po) e P inorgânico (Pi). O Pi, é caracterizado por uma larga variedade de compostos formados com os elementos Ca, ferro (Fe) e alumínio (Al), e que apresentam solubilidades distintas no solo (Brod et al., 2015). A solubilidade de fosfatos de Ca diminui com o aumento do pH, enquanto que a solubilidade de P ligado ao Al e Fe diminui com a redução do pH (Lindsay, 1979). O Po corresponde em média de 40 a 50% do P total em excretas de aves poedeiras (Brod et al., 2015), predominantemente nas formas de inositol fosfatos, fosfatos de açúcar, ácidos nucleicos, fosfolipídeos e monoester (Ajiboye et al., 2007, Dai et al., 2016). O P proveniente de esterco apresenta um efeito lento para a disponibilidade para as plantas, pois há o predomínio das formas orgânicas que precisam ser decompostas para a assimilação, e assim nem todo o P será disponibilizado em um primeiro ciclo de cultivo em culturas anuais.

O N nas excretas de aves é encontrado em formas inorgânicas e orgânicas. A forma inorgânica é encontrada principalmente no estado ionizado de amônio (NH_4^+), que é solúvel em água, e pode ser convertido para formas oxidadas como, nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) por meio da ação de microrganismos (Kelleher, 2002). A concentração de NH_4^+ pode ser encontrada na faixa de 4 a 35 g kg^{-1} nos estercos de aves (Pagliari e Laboski, 2012). Alguma fração de N na forma de NH_3 pode ser excretada pelas aves (Goldstein e Skadhauge, 2000), esta pode permanecer no esterco na forma livre $NH_3(aq)$, da mesma forma que os íons de NH_4^+, porém, ambas se mantêm em um equilíbrio, dependente do pH (Hafner et al., 2013). Desta forma, em condições de pH ácido, o íon NH_4^+ é a espécie predominante no esterco. Em condições alcalinas ou neutras os íons de NH_4^+ podem ser convertidos rapidamente para forma gasosa NH_3 e, desta forma, ser volatizado para a atmosfera (Hafner et al., 2013).

Cerca de 60 a 80% do N de estercos frescos é encontrado na forma orgânica (Kelleher, 2002, Rothrock et al., 2010). De forma geral, o N que não é metabolizado em proteína animal nas aves, é excretado principalmente na forma de ácido úrico ($C_5H_4N_4O_3$), e em menores concentrações como ureia $(NH_2)_2CO$) (Goldstein e Skadhauge,

2000). Quando a ureia está presente nos dejetos, seja por excreção direta ou pela conversão a partir do ácido úrico, ocorre a hidrólise mediada pela enzima urease, liberando o N na forma de NH_4^+. Parte do NH_4^+ presente nas excretas é utilizado pelo metabolismo microbiano, no entanto, algum excesso permanece no esterco (Miola et al., 2014).

Também podem ser encontrados metais pesados nos dejetos de animais, como zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr), por meio da introdução na dieta involuntariamente através de rações contaminadas ou voluntariamente por meio de aditivos alimentares utilizados para suprir as exigências nutricionais dos animais. Em maiores proporções estes elementos podem ser introduzidos por meio de medicamentos de uso veterinário e também em promotores de crescimento (Zhang et al., 2014).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 375/2006 (Conama, 2006), estabelece as normas sobre as especificações, garantias e tolerâncias dos resíduos orgânicos a serem utilizados na agricultura. A legislação atual do Brasil, não apresenta referência de teores de metais pesados na composição dos dejetos de animais permitidos para a utilização como fertilizante, a legislação existente, definida pelo CONAMA, é referente à disposição de lodo de esgoto. Na tabela 1, estão apresentados os teores limites de metais pesados aceitos em lodo de esgotos de acordo com a legislação Brasileira, representada pelo CONAMA sob a resolução 375/2006 (Conama, 2006) e de acordo com a legislação americana representada pela USEPA 503 (USEPA, 1993).

Tabela 1. Teores limites de metais pesados aceitos em lodo de esgotos para uso agrícola como fertilizantes orgânicos

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cr
			mg Kg^{-1}		
USEPA 503	2800	1500	420	300	3000
CONAMA	2800	1500	420	300	1000

A dose aplicada de lodo em áreas agrícolas é calculada principalmente de acordo com os teores de N presente no lodo e com a necessidade deste elemento pela cultura, da mesma forma como é feita a recomendação de adubação com dejetos de animais. No entanto, esta técnica de aplicação direta de lodo de esgoto bem como dejetos de animais pode favorecer o acúmulo de metais pesados no solo. As repetidas aplicações de esterco de aves ou de suínos para fertilização das culturas agrícolas podem causar principalmente o acúmulo excessivo de Zn e Cu no solo, ao contrário do que acontece com a excessiva aplicação de N, os elementos Zn e Cu permanecem ligados à fração argila do solo e não migram para os meios aquáticos, exceto durante as ocorrências de erosão do solo (Nahm, 2007).

2.3 Reciclagem de Fósforo em Dejetos por meio da Precipitação de Estruvita

O desenvolvimento de tecnologias para recuperação de P a partir de águas residuais iniciou-se em 1950, dada à necessidade de se reduzir os níveis de P nas águas superficiais, responsável pelo processo de eutrofização em regiões de clima temperado (Morse et al., 1998). O P recuperado destas fontes tem um grande potencial fertilizante, sendo sua recuperação economicamente viável e ambientalmente correta.

A precipitação química é a principal tecnologia adotada hoje com a finalidade de remoção de P destes resíduos. Este processo consiste de uma reação físico-química, compreendendo a adição de um sal metálico divalente ou trivalente em águas residuais, causando a precipitação de metal-fosfato, como o fosfato de amônio e magnésio (estruvita), que apresenta baixa solubilidade em água (Morse et al., 1998), e alto potencial de utilização como fertilizante na agricultura. Este mineral, raramente ocorre na natureza, porém, tem sido encontrado associado à decomposição de matéria orgânica, depósito de guano, dejetos de animais ricos em matéria orgânica (Donovan et al.,

2005) e é frequentemente produzido em águas residuais de tratamento de esgotos industriais ou de animais, causando muitas vezes o bloqueio de tubulações, prejudicando a eficiência dos sistemas de tratamento (Uludag-Demirer et al., 2005).

A estruvita é uma substância cristalina branca constituída de Mg, NH_4, PO_4 formada de acordo com a equação geral apresentada abaixo (Doyle e Parsons, 2002, Yilmazel e Demirer, 2011):

$$Mg^{+2} + NH_4^{+} + PO_4^{-3} + 6H_2O \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$

Um dos compostos análagos deste mineral é a estruvita de potássio, em que pode ocorrer a precipitação com o elemento potássio (K) em sua estrutura ($MgKPO_4.6H_2O$), outros análagos podem ser formados na presença dos elementos titânio (Ti) e rubídio (Rb) (Chauhan et al., 2011; Suryawanshi e Chaudhari, 2014).

A precipitação de estruvita é afetada pelo pH da solução, relação estequiométrica dos íons Mg^{+2}, NH_4^{+}, PO_4^{-3} e presença de íons interferentes como Ca^{+2} (Stratful et al., 2001, Doyle e Parsons, 2002, Schuiling e Andrade, 2010). O valor de pH para a precipitação de estruvita é entre 8 e 10,7 (Stratful et al., 2001, Warmadewanthi, 2009). A estequiometria de formação é 1:1:1 ($Mg:NH_4:PO_4$), no entanto, a concentração de Mg^{+2} deve exceder a concentração de PO_4^{-3} para que ocorra a remoção eficiente do íon fosfato da solução (Chimenos et al., 2003, Warmadewanthi, 2009).

O uso de softwares para predizer as condições ideais de precipitação de íons em solução bem como a quantidade de minerais a serem formados tem sido estudada por meio de programas como PHREEQC e MINTEQ. Estes podem auxiliar no ajuste de pH, bem como concentração ideal dos íons para promover a máxima precipitação do mineral desejado (Çelen et al., 2007, Ye et al., 2011).

Atualmente, a produção de estruvita a partir da recuperação de P tem se expandido, partindo dos estudos iniciais em águas residuárias e lodos industriais para o uso em dejetos de animais (Kaikake et al., 2009, Achat et al., 2010, Cabeza et al., 2011, Xu et al., 2012, He et al., 2016, Lee e Oa, 2016,). A recuperação de P a partir de excretas de aves para a precipitação de estruvita pode ser uma técnica viável devido ao elevado teor deste elemento em sua composição (8,6 a 30,4 g kg^{-1}), bem como a presença dos íons NH_4^{+} e Mg^{+2}, em que associados ao pH alcalino favorecem a precipitação de estruvita.

A incineração do esterco de animais tem sido adotada em larga escala comercial principalmente na Europa, com o objetivo de resolver problemas referentes às deposições sem controle destes materiais no ambiente (Kaikake et al., 2009). Desta forma, as cinzas podem se tornar um produto mais atrativo para utilização como fertilizante, pois a incineração do esterco concentra os nutrientes devido a redução da massa do substrato original (Kim et al., 2009) e também facilita a aplicação no solo, devido a remoção da umidade. Alguns estudos mostram que a partir das cinzas, é possível proceder com a recuperação do P, com o objetivo de produzir um produto com potencial fertilizante de valor agregado. Segundo Kaikake et al. (2009), o procedimento mais viável economicamente para a recuperação do P nas cinzas é por meio da utilização de ácido clorídrico, obtendo desta forma o P em solução e a partir da alcalinização desta solução, os íons fosfato podem precipitar com outros íons, formando minerais fosfatados, como fosfato de cálcio e/ou estruvita. O ácido clorídrico é utilizado para dissolver fosfatos, carbonatos, além de outros compostos e pode ser considerado um extrator mais eficiente que outros ácidos oxidantes (Costa et al., 2010).

A obtenção de fertilizantes minerais por meio da reciclagem de dejetos de animais, feita através do processo de precipitação química, pode conter de 7 a 12% de P, com a possibilidade de se obter um produto com

quantidades próximas ao fertilizante superfosfato triplo e rochas fosfatadas (Cabeza et al., 2011, Antonini et al., 2012).

A estruvita apresenta característica de um fertilizante de liberação lenta devido a sua baixa solubilidade em água, podendo ser da ordem de 0,23 g L^{-1} (Weast, 1970). Esta característica de baixa solubilidade pode reduzir a quantidade de P do fertilizante a ser adsorvido nas frações argila do solo, desta forma, promover maior rendimento das culturas agrícolas (Talboys et al., 2016). De maneira geral, a estruvita é pouco solúvel em ambientes com pH mais alcalino e sua maior solubilidade é obtida em ambientes ácidos (Bhuiyan et al., 2007), no entanto, pouco se sabe sobre a solubilidade e liberação do P deste mineral no solo (Degryse et al., 2016).

Os estudos para adequação da extração dos nutrientes que compõe as excretas das aves de postura, para posterior precipitação da estruvita, pode ser a chave para a maior eficiência do processo de uso e aplicação destes dejetos ao solo, uma vez que o produto manipulado/precipitado apresenta alta concentração de nutrientes, além de baixo teor de água e assim facilita o transporte do mesmo para regiões mais distantes de onde os dejetos são produzidos.

2.4 Hipóteses

É possível recuperar o P presente em excretas de aves de postura a partir da precipitação da estruvita ($NH_4PO_4Mg.6H_2O$), utilizando um processo de extração termo-químico, seguido do ajuste estequiométrico da solução por meio da modelagem geoquímica.

Estruvitas de diferentes fontes diferem em relação a solubilizadade em diferentes condições de pH e presença de ácidos organicos.

A estruvita é eficiente no fornecimento de P para o desenvolvimento das culturas de trigo e soja.

2.5 Objetivos Gerais

Viabilizar a recuperação de P em excretas de aves de postura por meio da produção de um fertilizante fosfatado alternativo de liberação lenta, além de tornar sustentável a utilização de esterco na produção agrícola.

2.6 Objetivos Específicos

Os objetivos do presente estudo foram: (a) recuperar P em excretas de aves de postura através de um procedimento termo-químico e da precipitação alcalina da estruvita (EP) ($NH_4PO_4Mg.6H_2O$); Caracterizar quimicamente e mineralogicamente a EP e compará-la com uma estruvita comercial denominada de Crystal Green® (CG) e uma estruvita natural formada em rede de tratamento de esgoto de suínos (EN); (b) avaliar a solubilização das estruvitas EP, CG e EN em diferentes valores de pH e na presença de diferentes ácidos orgânicos; (c) avaliar a solubilização das estruvitas EP, CG e EN no solo, bem como, seu potencial de uso como fertilizante nas culturas do trigo e soja, em comparação com fertilizante de alta solubilidade (superfosfato triplo). Avaliar a difusão de P no solo proveniente da estruvita e do superfosfato triplo com marcação isotópica.

REFERÊNCIAS

Achat, D.L., Bakker, M.R., Saur, E., Pellerin, S., Augusto, L., Morel, C. (2010) Quantifying gross mineralisation of P in dead soil organic matter: Testing an isotopic dilution method. Geoderma 158(3-4), 163-172.

Ajiboye, B., Akinremi, O.O., Hu, Y., Flaten, D.N. (2007) Phosphorus speciation of sequential extracts of organic amendments using nuclear magnetic resonance and X-ray absorption near-edge structure spectroscopies. Journal of Environmental Quality 36(6), 1563-1576.

Antonini, S., Arias, M.A., Eichert, T., Clemens, J. (2012) Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants. Chemosphere 89(10), 1202-1210.

Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S. e Beckie, R.D. (2007) A solubility and thermodinamic study of struvite. Environmental Technology 28(9), - 1015-1026.

Bitzer, C.C., Sims, J.T. (1988) Estimating the Availability of Nitrogen in Poultry Manure through Laboratory and Field Studies. Journal Environmental Quality 17(1), 47-54.

Conselho Nacional Ambiental - CONAMA. (2006). Resolução Nº 375 de 29 de agosto de 2006. Fornece critérios e procedimentos para o uso agrícola de lamas de esgoto produzidas em sanitários planta de tratamento de lamas e seus derivados. Disponível em: <http: // www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506> Acesso: 15 dez. 2016.

Brod, E., Ogaard, A.F., Hansen, E., Wragg, D., Haraldsen, T.K., Krogstad, T. (2015) Waste products as alternative phosphorus fertilisers part I: inorganic P species affect fertilisation effects depending on soil pH. Nutrient Cycling in Agroecosystems 103(2), 167-185.

Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W., Claassen, N. (2011) Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. Nutrient Cycling in Agroecosystems 91(2), 173.

Chauhan, C.K., Vyas, P.M., Joshi, M.J. (2011) Growth and characterization of Struvite K crystals. Crystal Research and Technology, 46, 187–194.

Chimenos, J.M., Fernandez, A.I., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Artaza, B., Espiell, F. (2003) Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. Water Research 37(7), 1601-1607.

Cordell, D., Drangert, J.O., White, S. (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions 19(2), 292-305.

Dai, L., Li, H., Tan, F., Zhu, N., He, M., Hu, G. (2016) Biochar: a potential route for recycling of phosphorus in agricultural residues. Global Change Biology Bioenergy 8(5), 852-858.

Degryse, F., Baird, R., da Silva, R.C., McLaughlin, M.J. (2016) Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess. Plant and Soil, 410(1), 139-152.

Dhakal, S. (2008). A laboratory study of struvite precipitation for phosphorus removal from concentrated animal feeding operation wastewater. (Master's Thesis) Department of Civil Engineering, Missouri University of Science and Technology, USA.

Donovan, J., Grimm, E. C., Mueller, P., Clarck, J., Almendinger, J. E., Engstrom, D. R., Fritz, S., Ito, E., Smith, A. J. (2005) Paleohydrological significance of struvite occurence in mid-Holocene sediments of kettle-lake, western North Dakota. Geological Society of American Abstracts with Program 37(7), 243. Salt Lake City Annual Meeting, 105-111.

Doyle, J.D., Parsons, S.A. (2002) Struvite formation, control and recovery. Water Research 36(16), 3925-3940.

Fijalkowski, K., Rorat, A., Grobelak, A., Kacprzak, J.M. (2017) The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. Journal of Environmental Management, 1-11.

Goldstein, D.L., Skadhauge, E. (2000) Renal and extrarenal regulation of body fluid composition. In: G.C. Whittow (ed.) Sturkie's avian physiology. p 265–297. Academic Press, San Diego, California.

Gustafsson, J.P., Mwamila, L.B., Kergoat, K. (2012) The pH dependence of phosphate sorption and desorption in Swedish agricultural soils. Geoderma 189(190), 304-311.

Hafner, S.D., Montes, F., Alan Rotz, C. (2013) The role of carbon dioxide in emission of ammonia from manure. Atmospheric Environment 66, 63-71.

He, Z., Pagliari, P.H., Waldrip, H.M. (2016) Applied and Environmental Chemistry of Animal Manure: A Review. Pedosphere 26(6), 779-816.

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (2012). Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. Relatório de Pesquisa. IPEA, 2012.

Kaikake, K., Sekito, T., Dote, Y. (2009) Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash. Waste Management 29(3), 1084-1088.

Karathanasis, A.D., Shumaker, P.D. (2009) Organic and inorganic phosphate interactions with soil hydroxy-interlayered minerals. Journal of Soils and Sediments 9(5), 501-510.

Kelleher, B.P., Leahy, J.J., Henihan, A.M., O'Dwyer, T.F., Sutton, D., Leahy, M.J. (2002) Advances in poultry litter disposal technology – a review. Bioresource Technology 83(1), 27–36.

Kim, S.-S., Agblevor, F.A., Lim, J. (2009) Fast pyrolysis of chicken litter and turkey litter in a fluidized bed reactor. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15(2), 247-252.

Kingery, W.L., Wood, C.W., Delaney, D.P., Williams, J.C., Mullins, G.L. (1994) Impact of Long-Term Land Application of Broiler Litter on Environmentally Related Soil Properties. Journal Environmental Quality 23(1), 139-147.

Costa, A.C.S., Krug, F.J., Oliveira, E., Nóbrega, J.A., Matias, T.B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: Krug, F.J. (2007) Métodos de preparo de amostras 1, 141-168.

Ksheem, A.M., Bennett, J.M., Antille, D.L., Raine, S.R. (2015) Towards a method for optimized extraction of soluble nutrients from fresh and composted chicken manures. Waste Management 45, 76-90.

Lee, Y., Oa, S.W. (2016) Resource-recovery processes from animal waste as best available technology. Journal of Material Cycles and Waste Management 18(2), 201-207.

Lindsay, W.L. (1979) Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York, 449.

Mendes, L.B., Xin, H., Li, H. (2012) Ammonia Emissions of Pullets and Laying Hens as Affected by Stocking Density and Manure Accumulation Time. Transactions of the ASABE 55(3), 1067-1075.

Miola, E.C.C., Rochette, P., Chantigny, M.H., Angers, D.A., Aita, C., Gasser, M.O., Pelster, D.E., Bertrand, N. (2014) Ammonia Volatilization after Surface Application of Laying-Hen and Broiler-Chicken Manures. Journal of Environmental Quality 43(6), 1864-1872.

Moore, P.A., Daniel, T.C., Sharpley, A.N., Wood, C.W. (1995) Poultry manure management: Environmentally sound options. 50(5), 321-322.

Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N. (1998) Review: Phosphorus removal and recovery technologies. Science of The Total Environment 212(1), 69-81.

Nahm, K.H. (2007) Feed formulations to reduce N excretion and ammonia emission from poultry manure. Bioresource Technology 98(12), 2282-2300.

Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, N. F. Fósforo. In: Novais, R.F.; Alvarez, V.H.A.V.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. (2007) Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 472–550.

Pagliari, P.H., Laboski, C.A. (2012) Investigation of the inorganic and organic phosphorus forms in animal manure. Journal Environmental Quality 41(3), 901-910.

Rothrock, M.J., Jr., Cook, K.L., Warren, J.G., Eiteman, M.A., Sistani, K. (2010) Microbial mineralization of organic nitrogen forms in poultry litters. Journal Environmental Quality 39(5), 1848-1857.

Schnitzer, M.I., Monreal, C.M., Facey, G.A., Fransham, P.B. (2010) The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analyses of chicken manure, biooils and char by 13C and 1H NMR and FTIR spectrophotometry. 42(1), 71-77.

Schuiling, R. D., Andrade, A. (2010). Recovery of Struvite from Calf Manure. Environmental Technology, 20(7), 765-768.

Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. (2001) Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. Water Research 35(17), 4191-4199.

Suryawanshi, V.B., Chaudhari, R.T. (2014) Synthesis and Characterization of Struvite-k Crystals by Agar Gel. Journal of Crystallization Process and Technology 4(4), 212-224.

Tabatabaei, S.-H., Najafi, P., Mirzaei, S.M.J., Nazem, Z., Heidarpour, M., Hajrasoliha, S., Afyuni, M., Harchegani, H.B., Landi, E., Akasheh, L., Zamanian, M., Barani, M., Amini, H. (2012) Compost' leachate recycling through land treatment and application of natural Zeolite. International Journal Of Recycling of Organic Waste in Agriculture 1(2), 1-7.

Talboys, P.J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J.R., Jones, D.L., Withers, P.J.A. (2016) Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? Plant and Soil 401(1-2), 109-123.

Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Chen, S. (2005) Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. Process Biochemistry 40(12), 3667-3674.

United States Environmental Protection Agency - US EPA (1993). Part 503 — standards for the use or disposal of sewage sludge. Federal Register, 58, 9387–404.

United States Geological Survey – USGS (2009) Phosphate rock. Mineral Commodity Summaries. Reston. Disponível em: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/mcs> Acesso: 21 jun. 2017.

Vogel, T., Kruse, J., Siebers, N., Nelles, M., Eichler-Lobermann, B. (2017) Recycled Products from Municipal Wastewater: Composition and Effects on Phosphorus Mobility in a Sandy Soil. Journal of Environmental Quality 46(2), 443-451.

Warmadewanthi, J.C.L., (2009) Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater. Separation and Purification Technology 64(3), 368-373.

Weast, R. (1970) CRC handbook of chemistry and physics. Press, Cleveland. Ed. 51 – 2364.

Woli, K.P., Ruiz-Diaz, D.A., Kaiser, D.E., Mallarino, A.P., Sawyer, J.E. (2016) Field-scale evaluation of poultry manure as a combined nutrient resource for corn production. Agronomy Journal 107(5), 1789-1800.

Yilmazel, Y.D., Demirer, G.N. (2011) Removal and recovery of nutrients as struvite from anaerobic digestion residues of poultry manure. Environmental Technology 32(7-8), 783-794.

Zhang, T., Li, P., Fang, C., Jiang, R.F. (2014) Phosphate recovery from animal manure wastewater by struvite crystallization and CO2 degasification reactor. Ecological Chemistry and Engineering S 21(1), 89-99.

Çelen, I., Buchanan, J.R., Burns, R.T., Bruce Robinson, R.., Raj Raman, D. (2007) Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. Water Research 41(8), 1689-1696.

3 RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM EXCRETAS DE AVES DE POSTURA PARA A SÍNTESE DE ESTRUVITA

Resumo

Dejetos de animais são fontes importantes de nutrientes para produção de fertilizantes minerais. Neste estudo foram utilizadas excretas de aves de postura como matéria prima (MP) para recuperar P e sintetizar estruvita ($NH_4PO_4Mg.6H_2O$). A MP foi coletada em granja de aves de postura na Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ. Inicialmente, a extração dos elementos da MP foi realizada em meio aquoso (água). Em seguida, a solução foi centrifugada e filtrada, sendo o material sólido submetido a um tratamento termo-químico que consistiu em: incineração da fase sólida e acidificação das cinzas. Para avaliar a melhor forma de extração de P por meio da utilização de ácidos, foram conduzidos ensaios com as cinzas, em que estas foram acidificadas com soluções contendo ácido clorídrico em diferentes concentrações, além de um ensaio com ácido sulfúrico concentrado. A MP, as cinzas obtidas após a incineração da MP e o resíduo das cinzas obtidas após a extração dos elementos com ácido foram caracterizadas quanto aos teores totais de carbono (C) e nitrogênio (N) através de um analisador elementar, demais macronutrientes em espectrômetro por fluorescência de raio-X e micronutrientes por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A síntese de estruvita foi feita adicionando a solução inicial, obtida na extração em água das excretas in natura, á solução obtida por meio da extração ácida das cinzas. Os teores de NH_4^+ da solução final foi obtida por análise de injeção em fluxo, os teores de NO_3^- por um método espectrofotométrico para determinação de nitrato em água, P pelo método colorimétrico amarelo de molibdênio, os demais macro e micronutrientes foram obtidos por meio ICP-OES. A precipitação de estruvita foi realizada a partir da suplementação de Mg na solução final, com estequiometria definida por meio de modelagem geoquímica com o software Visual MINTEQ 3.1. O pH da solução foi elevado para 8,5 por meio da adição de uma solução de KOH 10 mol L^{-1}. Após um período de agitação e repouso desta solução, se obteve a formação de um precipitado - estruvita (EP). Em seguida, a EP, juntamente com a estruvita comercial Crystal Green® (CG) e uma estruvita natural (EN) foram caracterizadas quanto aos teores dos macro e micronutrientes por ICP-OES. No entanto, o P foi determinado de acordo com os métodos oficiais de análises de fertilizantes do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento e o C e N por analisador elementar. A caracterização mineralógica das estruvitas foi realizada por meio de raio-X. A extração de P das excretas de aves foi mais eficiente com a utilização com H_2SO_4 concentrado em que foi possível obter a remoção de 75% deste elemento. O produto obtido pelo processo de extração termo-químico e precipitação alcalina apresentou em sua composição estruvita e sulfato de potássio (K_2SO_4). O procedimento adotado proporcionou maior concentração de macronutrientes (P, K, Mg, S) e redução do teor de micronutrientes e metais no produto precipitado, quando comparados aos teores iniciais das excretas das aves utilizadas como MP.

Palavras-chave: Fertilizante fosfatado; Reciclagem de fósforo; Precipitação de mineral fosfatado; Caracterização mineralógica de estruvita

Abstract

Animal waste can be an important source of nutrients for the production of mineral fertilizers. In this study chicken manure was used as raw material (RM) to recover P and synthesize struvite ($NH_4PO_4Mg.6H_2O$). The RM was collected in poultry farm at the "Luiz de Queiroz" School of Agriculture - ESALQ. Initially, the extraction of elements of RM was performed in aqueous medium (water). Then the solution was centrifuged and filtered, the solid material being subjected to a thermochemical treatment consisting of: solid phase incineration and ashes acidification. In order to evaluate the best way of extracting P through the use of acids, tests were carried out with the ashes, which were acidified with solutions containing hydrochloric acid in different concentrations, as well as a concentrated sulfuric acid. The RM, the ashes obtained after the incineration of the RM and the residue of the ashes obtained after the extraction of the elements with the acids, were characterized for the total carbon (C) and nitrogen (N) contents by means of an elemental analyzer, other macronutrients in Spectrometer by X-ray fluorescence and micronutrients by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). The synthesis of struvite was done by adding the initial solution, obtained in the water extraction of the chicken manure in natura, to the solution obtained by means of the acid extraction of the ashes. The NH_4^+ contents of the final solution were obtained by flow injection analysis, the NO_3^- by a spectrophotometric method for determination of nitrate in water and P by the yellow colorimetric method of molybdenum, the other macro and micronutrients were obtained by means of ICP-OES. The precipitation of struvite was performed from the supplementation of Mg in the final solution, with stoichiometric defined by means of geochemical modelling with the software Visual MINTEQ 3.1.

The pH of the solution was raised to 8.5 by the addition of 10 mol L^{-1} KOH solution. After a period of stirring and resting of this solution a precipitate struvite (PS) was formed. Then, the PS, commercial struvite commercial Crystal Green® (CG) and a natural struvite (NS) were characterized for the contents of macro and micronutrients by ICP-OES. However, the P was determined according to the official fertilizer analysis methods of the Ministry of Agriculture Livestock and Supply and C and N by elementary analyzer. The mineralogical characterization of the struvites were performed by X-ray. The recovery of P from chicken manure by the thermochemical treatment was 75% of total P. The product obtained by the thermochemical extraction and alkaline precipitation presented in its composition struvite and potassium sulphate (K_2SO_4). The procedure adopted provided a higher concentration of macronutrients (P, K, Mg, S) and reduction of the micronutrients and metals content in the precipitated product, when compared to the initial levels of the chicken manure used as RM.

Keywords: Phosphate fertilizer; Phosphorus recycling; Mineral phosphate precipitation; Mineralogical characterization of struvite

3.1 Introdução

Dejetos de animais, como de aves de postura, podem ser uma fonte alternativa de nutrientes para uso na produção de fertilizantes. No Brasil, a produção anual destes dejetos chegam a 11.782.568 t ano^{-1} de material fresco (IPEA, 2012). As excretas de aves se tornam um produto atrativo para a reciclagem de nutrientes principalmente devido aos teores de N e P, que podem chegar a 55 g kg^{-1} e 30,4 g kg^{-1} respectivamente (Pagliari e Laboski, 2012, Ksheem et al., 2015, Dai et al., 2016, He et al., 2016, Woli et al., 2016).

A aplicação direta destes resíduos no solo pode implicar em problemas ambientais sérios, tais como, a contaminação do solo com metais pesados ou com compostos orgânicos nocivos de origem antropogênica como antibióticos, hormônios e patógenos para plantas e humanos (Adam et al., 2009). Em virtude do avanço das pesquisas envolvendo a contaminação ambiental e da pressão social e governamental por um ambiente mais limpo, a prática de aplicação direta de dejetos em solos agrícolas tem declinado em países Europeus (Nanzer et al., 2014).

O P pode ser recuperado de cinzas obtidas com a incineração de dejetos. De acordo com Kaikake et al. (2009), com a incineração do esterco de aves é possível obter 84,5 g kg^{-1} de P e por meio da dissolução ácida das cinzas e precipitação alcalina é possível sintetizar minerais fosfatados. O procedimento de incineração de dejetos de animais tem sido adotado com o objetivo de resolver problemas referente às deposições sem controle destes materiais no ambiente (Kaikake et al., 2009). Desta forma, as cinzas podem se tornar um produto mais atrativo para utilização como fertilizante, pois a incineração do esterco concentra os nutrientes devido a redução da massa do substrato original (Kim et al., 2009) e também facilita a aplicação no solo, devido a remoção da umidade.

Em países Europeus muitos processos para a recuperação de P têm sido testados. Um dos processos mais importantes adotados para a recuperação do P é a precipitação deste na forma de estruvita (Gunther et al., 2008, Phan et al., 2009) e fosfato de cálcio (Ehbrecht et al., 2009), que podem ser alcançados por meio de um processo termo-químico, como incineração e dissolução ácida das cinzas de lodo de esgoto ou dejetos de animais (Adam et al., 2009). A estruvita é um mineral constituído de Mg, NH_4, PO_4 e apresenta baixa solubilidade em água (Morse et al., 1998), desta forma possui um potencial para liberar lentamente o nutriente P. A precipitação de estruvita é uma boa estratégia para a recuperação de nutrientes para a produção de fertilizante fosfatado de liberação lenta (Lee e Ao, 2016).

Produtos reciclados obtidos por meio de processos termo-químicos apresentam conteúdo de P variável na faixa de 6 a 12% dependendo da fonte utilizada, como diferentes dejetos de animais ou lodos de esgotos (Cabeza et al., 2011, Degryse et al., 2016, Talboys et al., 2016).

O procedimento de precipitação de mineral por meio da recuperação de nutrientes em dejetos de animais pode apresentar vantagens em relação ao uso direto, uma vez que o produto final obtido se apresenta na forma sólida e seca, o que facilita o transporte e aplicação, pode apresentar maior concentração de nutrientes e redução do teor de micronutrientes e metais que estão presentes nos dejetos, além da eliminação de patógenos.

O principal objetivo deste trabalho foi estudar técnicas de extração dos nutrientes das excretas com um processo termo-químico, visando a recuperação do P por meio da precipitação alcalina de estruvita. Em seguida, proceder com a caracterização química e mineralógica desta estruvita precipitada (EP) e comparada com duas outras estruvitas: uma estruvita comercial Crystal Green® (CG) e uma estruvita natural formada em rede de tratamento de esgoto de suínos (EN). Também foram caracterizados quanto à composição química e mineralógica, a matéria prima (MP) e os produtos intermediários formados durante o processo de extração termoquímica, sendo estes produtos: cinzas obtidas após a incineração da matéria prima (C) e o resíduo das cinzas obtidas após a extração dos elementos com H_2SO_4 (CR).

3.2 Material e Métodos

O estudo foi desenvolvido na Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo (ESALQ-USP), situada na cidade de Piracicaba-SP no Brasil. A matéria prima (MP) utilizada foi excreta de aves de postura, coletada em uma granja de produção de ovos com aves confinadas em gaiolas, pertencente ao projeto Frango Feliz do Departamento de Genética da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ-USP) em Piracicaba-SP. Com a finalidade de comparar a composição da química e mineralógica da estruvita precipitada a partir de excretas de aves de postura (EP), foram caracterizadas juntamente uma estruvita formada naturalmente em rede de tratamento de dejetos em granja de suínos (EN), fornecida pela Embrapa Aves e Suínos de Concórdia-SC, e uma estruvita comercial denominada de Crystal Green® (CG), fornecida pela empresa Ostara.

3.2.1 Materia Prima

Para as coletas das excretas foram utilizadas lonas plásticas posicionadas sob as gaiolas, abrangendo um total de 80 aves. Foram realizadas três coletas, em um intervalo de três dias cada, totalizando 33,6 kg de material fresco. Este intervalo de coleta foi adotado para evitar proliferação de larvas e também evitar maiores perdas de N na forma de NH_3. As amostras coletadas continham além dos dejetos, restos de ração, ovos e penas. A cada coleta as lonas foram posicionadas em locais diferentes com o objetivo de obter amostragem representativa e reduzir a influência de possíveis microclimas formados no interior da granja.

A determinação do teor de água da MP foi feita por diferença de massa de esterco úmido e esterco seco a temperatura de 105 ^{o}C. Após a secagem, o pH em água foi determinado utilizando 10 g de esterco em 50 mL de água.

3.2.2 Preparo da Matéria Prima

Inicialmente, com o objetivo de otimizar a recuperação do N amoniacal (NH_4^+) e estimar as perdas deste pelo processo de secagem das excretas, foram realizados ensaios visando identificar a melhor forma de preparo da MP. Desta forma, uma amostra de 2 kg de MP in natura foi dividida em duas frações. As frações de estudo foram: 1) MP seca em estufa com ventilação forçada a uma temperatura de 40°C; e 2) e MP in natura (sem secagem). Cada

ensaio foi feito em três repetições. A MP seca foi moída em moinho de facas para facilitar a homogeneização. A MP in natura foi homogeneizada e armazenada em freezer -7ºC até o momento da análise. O teor de N total foi determinado pelo método de extração por digestão sulfúrica (Tedesco et al., 1995), os teores de NO_3^- e NH_4^+ foram determinados nas amostras pelo método de extração em ácido tricloroacético (Kedrowski, 1983), no Laboratório de Química Analítica Aplicada do Departamento de Ciências Exatas da ESALQ-USP. As leituras de N total e NH_4^+ foram realizadas pelo método de análise por injeção em fluxo (FIA) de acordo com Kamogawa e Teixeira (2009) e de NO_3^- pelo método colorimétrico de acordo com Yang et al. (1998).

3.2.3 Extração dos Elementos da Matéria Prima

3.2.3.1 Extração dos elementos em meio aquoso

O preparo do extrato para a precipitação foi feito apenas com a MP in natura. Este procedimento foi adotado com base no estudo de preparo da MP pois, de acordo com os resultados deste estudo, foi possível observar que com a secagem ocorre redução significativa do teor de NH_4^+ na amostra, uma vez que este elemento pode ser convertido para a forma gasosa NH_3 e ser perdido por volatilização.

Desta forma, com a finalidade de inicialmente extrair o íon NH_4^+ da MP, o ensaio foi conduzido em triplicatas, em que a massa de 0,6 kg de excreta in natura foi acondicionada em um Becker com capacidade de 1 litro e em sequência completado o volume com água destilada, sendo utilizado em torno de 300 mL. O extrato de cada triplicata foi acondicionado em 2 frascos de centrifuga compatível com rotor de modelo SH-3000. Estas porções permaneceram sob agitação durante um período de 24h em uma incubadora refrigerada (Tecnal TE-421), com agitação de 150 rpm e temperatura constante de 10ºC.

Após o período de agitação, o extrato foi centrifugado (centrífuga modelo Sorvall® RC 5C), por 20 minutos a uma rotação de 10,000 rpm, em seguida a solução centrifugada foi filtrada com auxílio de bomba de vácuo em filtro faixa azul. O volume do sobrenadante gerado em cada triplicata foi de 400 mL. A fração sólida residual desse procedimento foi seca em estufa a 100ºC, gerando uma massa seca de em torno de 100 g em cada triplicata.

3.2.3.2 Extração dos Elementos em Meio Ácido

A massa de esterco residual gerada na extração em meio aquoso (seca a 100ºC), foi utilizada em ensaios com o objetivo de recuperar o restante dos nutrientes, com ênfase na recuperação de P. Desta forma, foram conduzidos ensaios para otimizar a extração de P através da decomposição da matéria orgânica por via seca, em mufla a 550ºC e posterior dissolução ácida das cinzas. Estes ensaios foram conduzidos em triplicatas, cada uma contendo 10 g de esterco seco. Com o procedimento de incineração, cada 10 g de esterco gerou, em média, 3 g de cinzas. Os ensaios foram realizados conforme descrito abaixo:

Ensaio 1: 10 g de esterco incinerado em mufla por 3 horas seguido da solubilização das cinzas com adição de 50 mL de HCl 0,1 mol L^{-1}, aquecimento até a fervura e posterior filtração com auxílio de bomba de vácuo e filtro faixa azul.

Ensaio 2: 10 g de esterco incinerado em mufla por 3 horas, seguido da solubilização das cinzas seguindo padrão proposto por Mattiazzo-Prezotto e Glória (1990), com modificação no volume dos ácidos adicionados de

acordo com a quantidade de massa utilizada. Foram adicionados 50 mL de HCl 1:1 (ácido:água), após a fervura em banho até secagem total. Em seguida, foram adicionados 10 ml de HCl concentrado e novamente levado à fervura até secagem. Ao final foram adicionados mais 50 mL de HCl 1:9 (ácido: água), seguido de aquecimento até a fervura e posterior filtração com auxílio de bomba de vácuo e filtro faixa azul.

Ensaio 3: 10 g de esterco incinerado em mufla por 3 horas, seguido da solubilização das cinzas com adição de 3 mL de H_2SO_4 concentrado e aquecimento em chapa até início da fervura. Após, foi adicionado água destilada, realizada filtração e lavagem com auxílio de bomba de vácuo e filtro faixa azul.

3.2.4 Determinação dos Teores dos Elementos Extraídos em Meio Aquoso e em Meio Ácido

Os extratos provenientes da extração dos elementos em meio aquoso e nos ensaios de extração em meio ácido, foram caracterizados quanto aos teores dos elementos em solução, para fins da avaliação da recuperação destes em cada procedimento. Desta forma, foram determinados nos respectivos extratos o teor de NH_4^+ pelo FIA (Kamogawa e Teixeira, 2009) e NO_3^- pelo método colorimétrico (Yang et al., 1998), o teor total de P na forma de íons fosfato ($H_2PO_4^-$ e HPO_4^{-2}) disponível na solução, determinado pelo método colorimétrico amarelo de molibdênio (Mattiazzo-Prezotto e Glória, 1990). Os teores dos demais elementos, magnésio (Mg), cálcio (Ca), potássio (K), enxofre (S), manganês (Mn), zinco (Zn), alumínio (Al), ferro (Fe), cobre (Cu), silício (Si), bário (Ba), níquel (Ni), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), foram determinados por meio de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), no laboratório de análises químicas do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP. O teor de P não foi determinado no ICP-OES uma vez que este quantifica teor de P total e não apenas o P na forma iônica ($H_2PO_4^-$ e HPO_4^{-2}).

3.2.5 Síntese da Estruvita

Inicialmente, o preparo do extrato foi realizado em meio aquoso seguindo a extração dos nutrientes da MP, visando a recuperação do N amoniacal. Desta forma, o extrato foi preparado em 5 frações contendo 1,2 kg de MP fresca cada. A massa de cada fração foi acondicionada em um Becker com capacidade de 2 L e completado o volume com água destilada, sendo utilizado em torno de 600 mL. Este extrato foi acondicionado em frascos de centrifuga e, desta forma, permaneceu sob agitação durante um período de 24 h em uma incubadora refrigerada (Tecnal TE-421), com agitação de 150 rpm e temperatura de 10°C. Após o procedimento de agitação foi realizada a centrifugação (Sorvall® RC 5C), por 20 minutos a uma rotação de 10,000 rpm e filtração com auxílio de bomba de vácuo com filtro de filtração lenta. Cada fração gerou em média 800 mL de sobrenadante e o volume total gerado foi de aproximadamente 4,4 L, sendo que este permaneceu armazenado em freezer -7 °C até o momento do preparo final do extrato. A massa média de esterco seco total resultante deste procedimento de separação do sobrenadante foi de 1,15 kg.

A recuperação de P proveniente do esterco residual foi realizada adotando o procedimento de extração descrito no Ensaio 3 do item 3.2.3.2, com os ajustes correspondentes à quantidade de esterco e ácido utilizados em cada batelada. Desta forma, o esterco seco foi dividido em frações de 100 g, acondicionado em cápsulas de porcelana e incinerado em forno tipo mufla por 3 horas a uma temperatura de 550°C, para decomposição da matéria orgânica.

Cada 100 g de esterco seco gerou em média 30 g de cinzas e estas foram reumedecidas com 20 mL da solução gerada no passo anterior, em meio aquoso. Em seguida, foram adicionados cerca de 30 mL de H_2SO_4 concentrado e então realizado aquecimento em chapa à 100ºC até início da fervura. O conteúdo de duas cápsulas, correspondente a 60 g de cinzas tratadas com ácido, foram adicionados diretamente aos 800 mL do sobrenadante obtido na extração dos elementos em meio aquoso do esterco, procedendo com a lavagem da capsula com o próprio extrato. Ao final deste procedimento, a solução obtida foi centrifugada (Sorvall® RC 5C), por 20 minutos a uma rotação de 10,000 rpm, e em sequência, filtrada com auxílio de bomba de vácuo com filtro de filtração lenta. O extrato final obtido para a precipitação de estruvita, foi caracterizado de acordo com o item 3.2.4.

Com base nos teores dos elementos na solução preparada para a precipitação, foi observado baixo teor de Mg^{+2}, desta forma, para otimizar a formação de estruvita foi necessário a suplementação da solução com este elemento através da adição de cloreto de magnésio anidro ($MgCl_2$). Para determinar a concentração ideal de Mg^{+2} a ser adicionada para a formação de estruvita, foi utilizado o software Visual MINTEQ 3.1. (Gustafsson, 2015). Na entrada de dados deste software foi adicionado os elementos que apresentaram teores acima de 0,0001 mol L^{-1} e o pH foi fixado em 8,5. De acordo com a literatura, o pH de formação da estruvita fica entre 8 e 10,7 (Stratful et al., 2001, Warmadewanthi, 2009).

Inicialmente, a modelagem foi realizada apenas com o teor absoluto de Mg^{+2}, sem a complementação deste elemento na solução, para obter uma prévia de quais minerais podem ser formados bem como as respectivas concentrações. Em sequência, foi realizada a modelagem em etapas, simulando a adição de 0,01 mol L^{-1} de Mg^{+2} até encontrar a concentração máxima deste elemento a ser suplementado na solução para promover a máxima precipitação de estruvita.

Após a modelagem, foi realizada a síntetise da estruvita com volume da solução correspondente a 1 L, acondicionada em Becker com capacidade de 2 L, em que a concentração de Mg^{+2} foi elevada para 0,09mol L^{-1}, através da adição de 0,03 mol L^{-1} de $MgCl_2$, de acordo com dados obtidos pelo software Visual MINTEQ 3.1. Após completa solubilização do $MgCl_2$, a solução foi mantida sob agitação com auxílio de um agitador magnético e, desta forma, foi adicionado lentamente uma solução de KOH, aferindo o pH a cada adição, até atingir o valor de 8,5, para tal, foram utilizados aproximadamente 200 mL de KOH 10 mol L^{-1}. Esta solução com a concentração de Mg e pH ajustados, permaneceu sob agitação por um período de 1 h e em seguida permaneceu em repouso por 4 h em incubadora (Marconi BOD MA415), à temperatura de 27ºC.

Após o período de repouso, o sobrenadante foi separado da fração sólida precipitada por meio de centrifugação (Sorvall® RC 5C) por 20 minutos a uma rotação de 10,000 rpm. O produto precipitado foi congelado em ultra freezer (ColdLab CL580-86V) a uma temperatura de -80ºC por duas horas e em seguida levado para secagem em liofilizador (Liotop L101) durante um período de dois dias.

3.2.6 Caracterização das Amostras

A matéria prima - excreta de aves de postura (MP), as cinzas obtidas após a incineração da matéria prima (C) e o resíduo das cinzas obtidas após a extração dos elementos com H_2SO_4 (CR), foram caracterizadas juntamente com as amostras de estruvita precipitada em laboratório por meio da reciclagem de P das excretas de aves de postura (EP), estruvita formada naturalmente em esgoto de granja de suínos (EN) e estruvita comercial Crystal Green® (CG), quanto a composição química e identificação dos minerais por meio de raio-X.

3.2.6.1 Caracterização Química

A determinação dos teores dos macronutrientes, P, K, Ca, Mg e S, foram determinados por análise semiquantitativa (standardless) em espectrômetro por fluorescência de raio-X (WDS), modelo AXIOS (Panalytical), no Laboratório de Fluorescência de raio-X do Centro de Tecnologia Mineral no Rio de Janeiro-RJ (CETEM). Nas estruvitas EP, EN e CG, o teor de P foi determinado de acordo com os métodos oficiais de análises de fertilizantes do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2007), desta forma foram obtidos o teor de P total, o P solúvel em ácido cítrico, o P solúvel em citrato neutro de amônio e água (CNA+H_2O) e o P solúvel em água, além do pH em $CaCl_2$ e índice salino dos precipitados. A determinação de C e N foi feita em todas as amostras através de um analisador elementar de modelo FlashEA 1112 Elemental Analyzer, com detector de condutividade térmica (TCD). Os teores dos micronutrientes e metais: Mn, Zn, Cu, Fe, Al, Na, B, Mo, Si, Ba, Ni, Co, Cr, Cd e Pb, foram determinados por meio da técnica de extração EPA 3051 (USEPA, 2007) e análise em equipamento de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP- OES). Todas estas determinações foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP.

3.2.6.2 Identificação dos Minerais – Raio-X

Os difratogramas das amostras foram obtidos pela técnica de Raio-X, empregando varredura de 3 a 90 $^{o}2\theta$, com intervalo de leitura de 0,02 $^{o}2\theta$, por meio do preparo de lâminas em pó preparadas e analisadas no laboratório do Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL) ESALQ-USP.

A identificação dos minerais presentes nestas amostras, foi realizada por meio da interpretação dos valores de distância interplanares de acordo com o banco de dados mantido pela Sociedade Mineralógica da América e Associação Mineralógica do Canadá (Downs e Hall-Wallace, 2003), e também com o auxílio do programa Match! Versão 2.4.5. (Putz e Brandenburg, 2015).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Estudo da Matéria Prima

Os teores dos micronutrientes e metais (Mn, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr, Si) apresentam-se baixos na MP (Tabela 2) e são considerados adequados para o uso na agricultura, pois estão abaixo da concentração permitida proposta pela resolução CONAMA 375/2006 (Conama, 2006) e USEPA 503 (USEPA, 1993). Os teores dos macronutrientes N, P, K, Ca, Mg, S, além do C, são coerentes com os encontrados por outros autores (Schnitzer et al., 2010, Pagliari e Laboski, 2012, Ksheem et al., 2015, Dai et al., 2016, He et al., 2016, Woli et al., 2016).

Tabela 2. Composição química da matéria prima (*)

P	**Mg**	**Ca**	**K**	**S**	**N**	**C**
---g kg^{-1}---						
30,23 ± 0,33	10,82 ± 0,31	82,95 ± 3,40	25,76 ± 1,01	6,31 ± 0,02	46,86 ± 0,92	329,90 ± 6,17
Mn	**Zn**	**Cu**	**Fe**	**Ni**	**Cr**	**Si**
---mg kg^{-1}---						
200,74 ± 4,89	400,57 ± 4,15	40,25 ± 1,25	1500,26 ± 98,30	4,32 ± 0,84	5,10 ± 0,81	500, 61 ± 35,81

(*) B, Mo, Cl, Co, Al, Na, Ba, Cd, e Pb, permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento ICP-OES.
± Desvio Padrão; n=3

As coletas da MP foram realizadas em intervalos de 3 dias para evitar proliferação de larvas e também evitar maiores perdas de N na forma de NH_3. Segundo procedimento descrito por Mendes et al. (2012), sobre volatilização de N, com captação de NH_3 por câmaras fechadas com fluxo de ar controlado por bomba de diafragma, estes autores mostraram que a área superficial exposta das excretas de aves, bem como o tempo de acúmulo das excretas influenciam nas perdas de N-NH_3. Estes autores, relatam baixas taxas de volatilização nos três primeiros dias de acúmulo das excretas, sendo estas taxas equivalentes a 0,1, 0,2 e 2 mg NH_3 ave^{-1} dia^{-1}, respectivamente e, ao 6º dia de acúmulo as perdas de N chegaram a 30 mg NH_3 ave^{-1} dia^{-1}.

A MP apresentou elevado teor de P (Tabela 2), o que torna esse material atrativo para a adoção da técnica de reciclagem P por meio da precipitação do mineral estruvita. Entretanto, um dos principais desafios deste estudo foi extrair eficientemente o P da matéria prima. O Mg também é um elemento fundamental na formação de estruvita, e foi encontrado na MP em baixa concentração (Tabela 2), o que remete a necessidade da suplementação desse elemento no processo de síntese do mineral.

Os resultados do estudo referente a forma de preparo da MP para a produção do extrato de precipitação mostram que com o procedimento de secagem ocorre pouca variação no teor total de N na composição do esterco (Tabela 3). Porém, em relação ao teor de NH_4^+, foi possível observar alta redução, que se deve às perdas por volatilização de N quando a MP foi seca. A concentração de NO_3^- na MP foi muito baixa, mas foi possível observar aumento no teor quando o esterco foi seco.

Tabela 3. Teor de N-total, N-NH_4^+ e N-NO_3^- na matéria prima in natura (sem secagem) e seca

Forma da excreta	**N total**	**NH_4^+**	**NO_3^-**
	----------g kg^{-1}----------		
*In natura	46,86 ± 0,92	17,08 ± 0,60	0,016 ± 0,25
**Seco	37,03 ± 0,44	4,22 ± 0,48	0,083 ± 0,4

*Excreta sem procedimento de secagem. **Excreta seca em estufa com ventilação forçada a uma temperatura de 40ºC. ± Desvio Padrão; n=3

A elevada redução do teor de NH_4^+ (75%), quando foi adotado o procedimento de secagem (Tabela 3), pode ser explicada pelas possíveis reações químicas que ocorrem com o N presente nas excretas, uma vez que o N excretado pelas aves está, em sua maior parte, na forma de ácido úrico (Goldstein e Skadhauge, 2000). Por meio de reações mediadas por microrganismos, o ácido úrico é convertido à ureia, esta, por meio da ação da enzima urease, é degradada liberando o N na forma de NH_4^+, em que pode ser convertido para gás NH_3 (Miola et al., 2014). A volatilização de amônia em excretas de aves é afetada pelo pH, conteúdo de N total, umidade do esterco, temperatura e disponibilidade de oxigênio, sendo que todos estes fatores contribuem para a atividade microbiana e consequente mineralização e liberação N das excretas (Wu et al., 2012, Hafner et al., 2013, Salim et al., 2014).

O teor de água das excretas foi de 77,6% e o pH determinado em base seca foi equivalente a 8,2. Desta forma, a elevada umidade da matéria prima, bem como o alto valor de pH, combinadas com a temperatura de secagem (40ºC) e aeração, pode ter favorecido as perdas de N por volatilização. Com isto, pode-se afirmar que é inviável a secagem da MP para utilizar no preparo do extrato de precipitação devido às perdas que ocorrem de NH_4^+, uma vez que esse íon é fundamental na formação do mineral estruvita. Com base nesses resultados, foi definido que o extrato de esterco para a precipitação deve ser preparado apenas com esterco in natura, visando a conservação do amônio em solução.

3.3.2 Extração dos Elementos em Meio Aquoso

Com a omissão da secagem, a fração NH_4^+ foi praticamente toda removida em meio aquoso (90,5%) por meio de agitação da MP com água em um período de 24h (Tabela 4), uma vez que boa parte do N inorgânico encontrado na excreta de aves está na forma iônica NH_4^+ solúvel (Kelleher, 2002).

Tabela 4. Teores solúveis em água dos elementos presentes na matéria prima após 24h de agitação do extrato (*)

Elemento	mg L^{-1}	Elemento	mg L^{-1}
P	153,60 ± 1,40	Mn	0,59 ± 0,02
Mg	62,19 ± 0,52	Zn	0,86 ± 0,02
NH_4^+	1940,90 ± 18,45	Fe	15,60 ± 0,40
NO_3^-	6,30 ± 0,11	Cu	0,09 ± 0,01
Ca	301,50 ± 1,59	Si	1,31 ± 0,54
S	53,30 ± 0,09	Ni	0,23 ± 0,01
K	559,90 ± 1,90	Cr	0,02 ± 0,01

(*) B, Mo, Cl, Co, Al, Na, Ba, Cd, e Pb, permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento ICP-OES.
± Desvio Padrão; n=3

Não foi possível remover o teor total de N da MP neste processo pois cerca de 60 a 80% do N de estercos frescos é encontrado na forma orgânica (Kelleher, 2002, Rothrock et al., 2010), desta forma, foi removida apenas a fração N amoniacal que se encontra livre na solução. Isto também explica o fato do teor total de N ser pouco afetado pela secagem do esterco (Tabela 3), pois estes compostos orgânicos precisam ser degradados para então liberar o N na forma inorgânica (Wu et al., 2012, Hafner et al., 2013, Miola et al., 2014, Salim et al., 2014).

A recuperação de P em água é muito baixa, assim como para os demais elementos. A baixa extração de P em água é devido a este elemento ser encontrado associado a elementos como Ca, Fe e Al (Brod et al., 2015) que apresentam solubilidade distintas (Lindsay, 1979), bem como, cerca de 40 a 50% do P presente nas excretas está na forma orgânica (Ajiboye et al., 2007, Brod et al., 2015, Dai et al., 2016).

3.3.3 Extração dos Elementos em Meio Ácido

Como consequência da incineração da MP, foi possível observar maior teor dos elementos quando comparada ao estado original das excretas (Tabela 5), exceto para o teor de N e C, em que parte destes podem ter sido perdidos na forma de gás. O comportamento em relação ao aumento do teor dos elementos é esperado uma vez que ocorre a redução da massa por meio da incineração (Kim et al., 2009).

Tabela 5. Composição química das cinzas obtidas pela incineração da matéria prima (*)

P	Mg	Ca	K	S	N	C
----------g kg^{-1}----------						
77,85 ± 2,22	22,84 ± 0,87	290,33 ± 15,17	37,41 ± 1,87	6,73 ± 0,02	20,47 ± 1,12	121,16 ± 5,23
Mn	**Zn**	**Cu**	**Fe**	**Ni**	**Cr**	**Si**
----------mg kg^{-1}----------						
1400,23 ± 86,75	1200,45 ± 60,09	200,17 ± 24,66	11300,31 ± 220,54	9,53 ± 0,04	30,25 ± 1,37	1600,46 ± 59,97

(*) B, Mo, Cl, Co, Al, Na, Ba, Cd, e Pb, permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento ICP-OES.
± Desvio Padrão; n=3

No ensaio 1, em que as cinzas foram solubilizadas com HCl 0,1 mol L^{-1}, a extração dos elementos foi pouco eficiente (Tabela 6). Com base neste resultado, nota-se a necessidade de extrair os elementos com ácido mais concentrado.

O ensaio 2, seguindo extração com HCl adaptada da metodologia proposta por Mattiazzo-Prezotto e Glória (1990), para quantificação do teor dos elementos, apresentou maior extração comparado ao ensaio 1, mas a extração de P não foi eficiente (Tabela 6). Não se obteve a extração total dos elementos por esse método (Ensaio 2), provavelmente devido ao baixo volume de ácido utilizado no procedimento. Neste ensaio foi possível observar maior recuperação de Ca do esterco. No entanto, não é favorável obter alta concentração de Ca na solução, pois os íons de Ca^{+2} podem competir juntamente com os íons de NH_4^+ e Mg^{+2} pelos íons fosfato, e assim reduzir o potencial de formação da estruvita. De acordo com Bauer et al. (2007), os íons de Ca competem com os íons de Mg para formar fosfato de cálcio ($Ca_3(PO_4)_2$) e Hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$).

Com o procedimento realizado por meio do ensaio 3 foi possível recuperar com maior eficiência o conteúdo de P total presente no esterco (Tabela 6), este método também proporcionou maior extração de todos elementos, com exceção para o Ca, o que é um resultado satisfatório para os objetivos do presente estudo. Com a dissociação do H_2SO_4 tem-se íons SO_4^{-2} em solução que podem precipitar com os íons de Ca^{+2}, formando sulfato de cálcio ($CaSO_4$) (Rodella, 2006), impedido desta forma que os íons Ca^{+2} permaneçam livres na solução. Desta forma, a redução do teor de Ca em solução por meio do processo adotado no ensaio 3 pode ser explicada pela formação de $CaSO_4$. De acordo com Costa et al. (2010), os sulfatos de metais geralmente são solúveis em água, exceto o sulfato de cálcio que apresenta baixa solubilidade (<2g L^-).

Com base nos ensaios realizados, visando a otimização da recuperação de P, foi possível observar que as cinzas obtidas por meio da decomposição da matéria orgânica do esterco em forno tipo mufla devem ser solubilizadas com ácido forte (Tabela 6), conforme descrito no ensaio 3, e visando a formação de estruvita, deve-se optar pela solubilização com H_2SO_4.

Tabela 6. Extração dos elementos das cinzas por diferentes procedimentos para o preparo do extrato de precipitação

	Elementos Extraídos				
Ensaio	**P**	**Mg**	**Ca**	**K**	**S**
			------g kg^{-1}------		
1	0,12 ± 0,01	1,68 ± 0,01	3,70 ± 0,15	6,17 ± 0,58	0,33 ± 0,09
2	15,95 ± 0,50	4,26 ± 0,58	25,22 ± 1,00	7,31 ± 0,28	0,60 ± 0,07
3	22,80 ± 0,19	4,41 ± 0,39	4,95 ± 0,13	12,96 ± 0,43	55,69 ± 0,85
	Recuperação				
Ensaio	**P***	**Mg***	**Ca***	**K***	**S***
			----------%----------		
1	0,3	15,2	4,5	23,7	4,5
2	52,6	40,0	30,4	28,4	9,0
3	75,5	41,9	5,9	50,2	829,9

Ensaio 1: solubilização das cinzas em HCl 0,1 mol L^{-1}; Ensaio 2: solubilização das cinzas pelo método adaptado de Mattiazzo-Prezotto e Glória (1990); Ensaio 3: solubilização das cinzas com H_2SO_4 concentrado.
±DP: Desvio Padrão; n=3
*% de recuperação com base no conteúdo dos elementos em g kg^{-1} apresentados na tabela 2 referente a caracterização da composição químicadas excretas das aves.

Na tabela 7, são apresentados os teores dos elementos presentes no resíduo da precipitação, correspondente as cinzas após o ataque com H_2SO_4 (CR), uma vez que foi o procedimento mais eficiente na remoção dos elementos.

O teor dos elementos P, Mg, K, C, N, Mn, Zn, Fe, Si, no resíduo das cinzas (CR) são menores quando comparados ás cinzas (C) (Tabela 5), evidenciando a extração destes por meio do ataque ácido (Tabela 7). Os demais

metais e micronutrientes não foram detectados na análise. O teor de S determinado no CR (Tabela 7) foi encontrado em quantidade superior ao encontrado nas cinzas (C) antes do ataque ácido (Tabela 5), devido a utilização de ácido sulfúrico na extração dos elementos neste material.

Tabela 7. Composição química do resíduo das cinzas obtidas após a extração dos elementos com H_2SO_4 (*)

P	Mg	Ca	K	S	C	N
			g kg^{-1}			
8,13 ± 0,12	1,57 ± 0,01	232,72 ± 23,67	11,88 ± 1,29	79,43 ± 3,68	3,39 ± 0,15	0,75 ± 0,001

Mn	Zn	Fe	Si
	mg kg^{-1}		
200,34 ± 12,48	100,97 ± 17,92	1000,11 ± 56,44	13000,22 ± 216,98

(*) B, Mo, Cl, Co, Al, Na, Ba, Cd, e Pb, permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento ICP-OES.

3.3.4 Precipitação da estruvita

A caracterização do extrato quanto aos teores dos elementos presentes para a precipitação de estruvita, cujos dados foram inseridos no software Visual MINTEQ 3.1, encontram-se na tabela 8. Nesta, apresentam-se apenas os elementos com teores acima de 0,0001mol L^{-1}.

Tabela 8. Teores de elementos no extrato para precipitação de estruvita (*)

Elemento	mol L^{-1}	Elemento	mol L^{-1}
PO_4^{-3}	0,0694	SO_4^{-2}	0,0895
Mg^{+2}	0,0648	Cl^-	0,0608
NH_4^+	0,1673	Fe^{+2}	0,0062
K^+	1,8738	Zn^{+2}	0,0003
Ca^{+2}	0,0231	NO_3^-	0,0001

(*) B, Mo, Cl, Co, Al, Na, Ba, Cd, e Pb, permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento ICP-OES.

A concentração de Cl^- apresentada na tabela é proveniente da adição de $MgCl_2$ para a suplementação de Mg^{+2}. A concentração de K^+ é considerando a adição de 174 mL de KOH 10 mol L^{-1} para a elevação do pH da solução para 8,5. Importante ressaltar que o pH inicial da solução era de 0,7.

Os dados dos teores solúveis dos elementos determinados no extrato foram inseridos no software Visual MINTEQ 3.1 com pH fixo em 8,5 e, desta forma, feito o estudo dos possíveis minerais a serem formados, visando principalmente a de formação de estruvita. Assim, foi possível obter uma prévia dos minerais que podem ser formados, bem como suas respectivas concentrações (Tabela 9).

Tabela 9. Modelagem geoquímica para estudo da formação de estruvita através do software Visual MINTEQ 3.1*

Mg (mol L^{-1})	Mineral Formado	g L^{-1}
0,0	Hidroxiapatita	9,99
	Dolomita	10,91
	Calcita	2,97
0,01	Hidroxiapatita	2,00
	Estruvita	13,79
	Magnesite	0,31
0,02	Hidroxiapatita	2,00
	Estruvita	13,79
	Magnesita	1,15
0,03	Hidroxiapatita	2,00
	Estruvita	13,81
	Magnesita	1,99
0,04	Hidroxiapatita	2,00
	Estruvita	13,81
	Magnesita	0,3

*Resultados obtidos a partir dos dados de caracterização do extrato de precipitação da tabela 8.

De acordo com a modelagem, a ausência da suplementação de $MgCl_2$ na solução inviabiliza a formação de estruvita. Estudos realizados por Çelen et al. (2007), utilizando o software Visual MINTEQ 2.23, afirmam que excesso de Mg^{+2} em solução proporciona pequeno aumento na remoção de P, o que pode ser constatado nos resultados da modelagem (Tabela 9). Porém, outros autores afirmam que a concentração de Mg deve exceder a concentração dos íons PO_4^{-3} para promover a eficiente remoção do P em solução (Chimenos et al., 2003, Warmadewanthi, 2009). A melhor relação apresentada através do software foi de 1,5:1 (Mg:P), outros estudos também apresentam esta relação como a ideal para a precipitação da estruvita (Rahman et al., 2014).

A massa total de produto precipitado neste estudo foi de 302 g, uma média de 60 g por litro de solução preparada, valor superior ao encontrado por meio da modelagem. A massa produzida no processo de precipitação representa uma redução de 20 vezes na massa das excretas de aves (in natura) utilizadas no processo para a obtenção do precipitado. Este procedimento, além da redução da massa, proporcionou a concentração do teor de P no produto final (Tabela 10), que chega a ser aproximadamente 3 vezes maior que o teor encontrado na MP, uma vez que esta, possui 3% de P em base seca (Tabela 2). Além disso, possui alta concentração de outros nutrientes considerados essenciais para as plantas (Mg, K, S), com valores superiores ao da MP, o que sugere que o procedimento adotado agrega valor ao produto final obtido.

Tabela 10. Caracterização das amostras de estruvita EP, EN e CG quanto ao valor de pH, índice salino e composição química (*)

Estruvita	**pH $CaCl_2$**	**Indice Salino**	**Total**	**Ácido Cítrico**	**NAC+H_2O**	**H_2O**
	0,01M	μScm^{-1}		P_2O_5 %		
EP	7,2	60,6	17,5	17,4	17,5	3,8
EN	7,8	10,2	29,1	28,4	28,9	2,0
CG	7,6	10,4	29,3	29,1	28,8	2,5
	Mg	**Ca**	**K**	**S**	**N**	**C**
				g kg^{-1}		
EP	71,0	20,0	173,5	65,2	18,1	14,0
EN	113,0	3,5	<0,1	<0,1	59,0	10,0
CG	116,4	<0,1	<0,1	<0,1	58,0	9,0
	Mn	**Zn**	**Cu**	**Fe**	**Al**	**Na**
				mg kg^{-1}		
EP	1450	20	47	3900	1610	3580
EN	2200	40	20	800	100	20
CG	50	3	5	400	20	0

(*) B, Mo, Cl, Co, Ba, Cd, Pb, Si, Ni, Cr, Cl permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento ICP-OES.

Outra vantagem importante alcançada com o processo adotado foi a menor concentração de micronutrientes em relação ao teor encontrado na MP, além da eliminação de metais indesejáveis (Tabela 10). A concentração dos micronutrientes Zn e Cu, encontram-se em valores abaixo do máximo especificado pela resolução CONAMA 375/2006 (Conama, 2006) e USEPA 503 (USEPA, 1993), que é 2800 e 1500 mg kg^{-1} para os elementos Zn e Cu, respectivamente.

A estruvita pura contém cerca de 12% de P, enquanto estruvitas obtidas por meio da reciclagem de P em dejetos de animais e rede de esgotos, podem conter entre 6 a 12% de P (Cabeza et al., 2011, Degryse et al., 2016, Talboys et al., 2016). Os teores de P obtidos na caracterização das estruvitas neste estudo, foram similares aos encontrados por esses autores citados. As estruvitas CG e EN, apresentam maior teor de P provavelmente por serem amostras puras (Tabela 10). Estas amostras também apresentam teores reduzidos de outros elementos que não são constituintes da estruvita (Ca, K e S).

A composição de um produto precipitado está relacionada ao material utilizado, ao processo de extração, além dos reagentes utilizados tanto para extração como para a precipitação da estruvita (Cabeza et al., 2011). O alto teor de S da EP é proveniente da utilização do reagente H_2SO_4 utilizado na extração de P e o elevado teor de K é proveniente da utilização de KOH para elevar o pH da solução no processo de precipitação (Tabela 10). O índice salino do produto precipitado determinado foi similar ao do fertilizante monoamonio fosfato de acordo com Jackson (1958), em que para o monoamonio fosfato o valor de índice salino foi de 61,1 μScm^{-1}.

3.3.5 Identificação dos Minerais – Raio-X

No difratograma da MP (Figura 1 A) ocorrem evidências da presença de minerais do grupo da apatita e calcita. A identificação de minerais do grupo apatita é coerente pois o Pi encontrado em excretas é caracterizado pela presença de compostos formados com o elemento Ca (Brod et al., 2015). A apatita e calcita possuem valores interplanares similares (30 $^o2\theta$), desta forma, não é possível discriminar a presença de ambos na amostra, levando em consideração a presença do elemento Ca na MP (Tabela 2).

Na amostra C, obtida após a incineração da MP, se observa a região da distância interplanar correspondente aos mesmos minerais encontrados na MP (Figura 1 B): calcita e minerais do grupo da apatita, porém com maior intensidade. Também foi possível identificar a presença de quartzo, o que é aceitável uma vez que a mostra possui Si em sua composição. Em um estudo de caracterização das cinzas obtidas por meio da incineração de dejetos de animais, outros autores também encontraram difração padrão desses mesmo minerais (Koutcheiko et al., 2007).

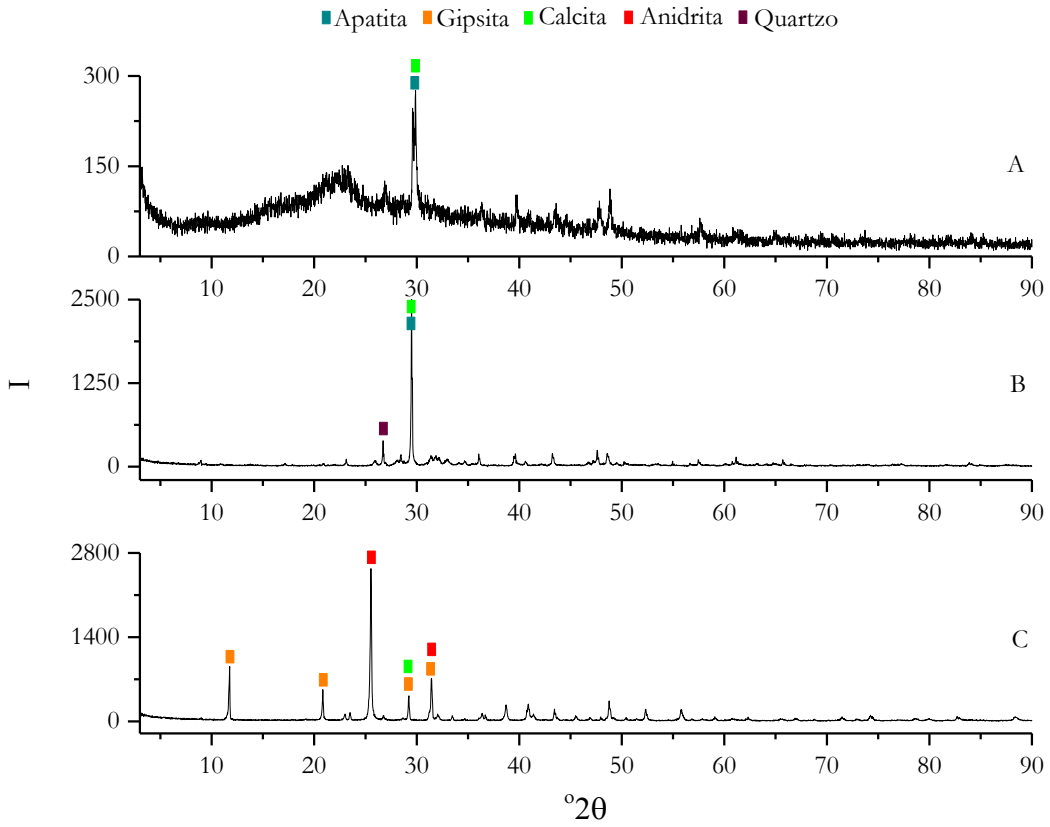


Figura 1. Difratogramas de Raio-X das amostras: A: Matéria prima (MP); B: Cinzas (C); C: Resíduo das cinzas (CR)

A amostra CR, obtida após tratamento com ácido sulfúrico concentrado, utilizado para extrair os nutrientes das cinzas (Figura 1 C), observa-se a presença de anidrita e gipsita (sulfato de cálcio desidratado e hidratado, respectivamente). A ocorrência destes minerais após o ataque ácido nas cinzas é compreensível, devido a utilização do H_2SO_4 para extração dos elementos. A alta concentração de Ca na amostra de cinza (Tabela 5) combinada com íons SO_4^{-2} provenientes da dissociação do ácido, favorecem a formação de $CaSO_4$, como a gipsita e anidrita. As regiões que evidenciam a presença de quartzo e minerais do grupo apatita, não foram identificadas na amostra CR com auxílio do software Match! Versão 2.4.5, isto se deve a extração dos elementos que compõem esses minerais por meio do procedimento adotado com H_2SO_4.

Os difratogramas apresentados na Figura 2 são referentes as amostras EP, EN e CG. Na amostra EP foi possível observar a ocorrência de picos com intensidades definidas nas regiões interplanares que evidenciam a presença de estruvita, sulfato de potássio, carbonato hidroxiapatita. A formação de K_2SO_4 em conjunto com a estruvita foi devido a presença dos íons de SO_4^{-2} e K^+, provenientes da utilização do H_2SO_4 para a extração dos elementos nas cinzas e do KOH para a alcalinizar a solução de precipitação respectivamente. A presença de Ca em solução, mesmo que em baixa concentração, se mostrou suficiente para formar carbonato hidroxiapatita (Figura 2 A). Nesta mesma amostra EP há evidencias da formação de estruvita de potássio ($MgKPO_4.6H_2O$ – estruvita-K), mineral análogo à estruvita de amônio ($MgNH_4PO_4.6H_2O$). A estruvita-K pode estar presente no produto precipitado uma vez que foi utilizado KOH para alcalinizar a solução para a precipitação, desta forma, o íon de K^+ encontrava-se presente na solução em alta concentração (Tabela 8) e assim disponível na solução para competir com os íons de NH_4^+ na formação da estruvita.

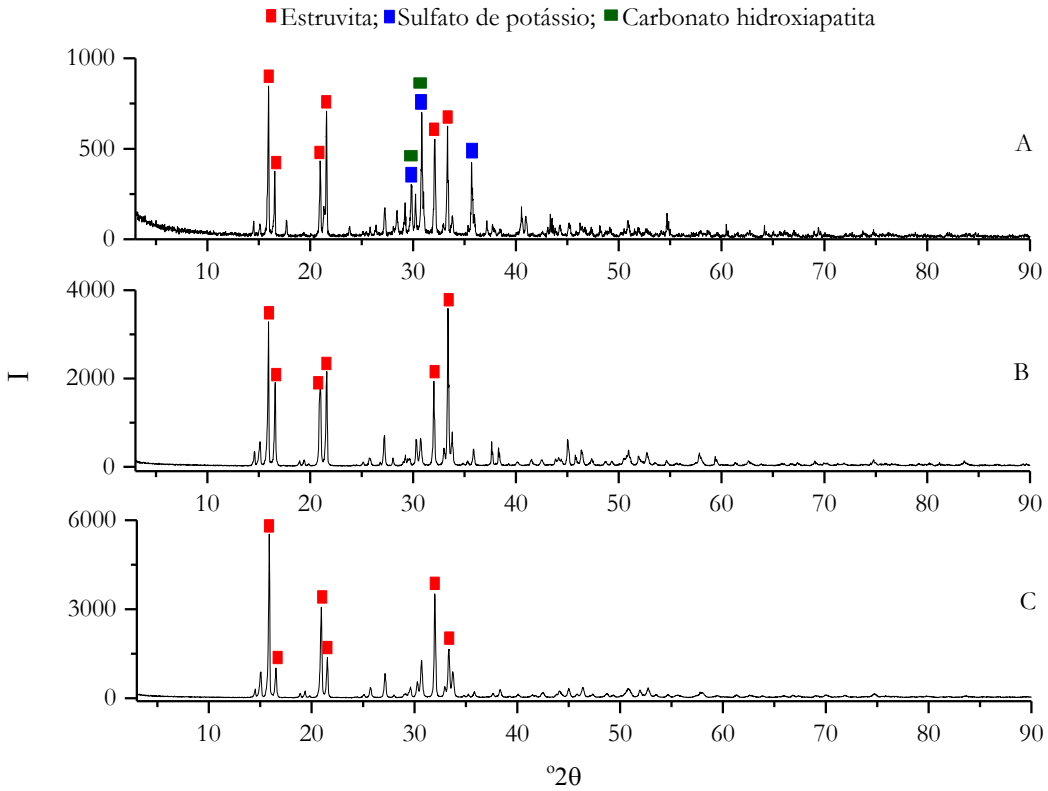


Figura 2. Difratogramas com identificação da composição mineralógica das amostras A: Estruvita precipitada em laboratório a partir de excretas de aves de postura (EP), B: estruvita formada naturalmente em esgoto de granja de suínos (EN) e C: estruvita comercial Crystal Green® (CG)

Os difratogramas das figuras 2B e 2C, são referentes as amostras EN e CG respectivamente, nestas amostras foi identificado apenas o mineral estruvita nas regiões interplanares de maior intensidade apresentadas. Nestas amostras, pode-se descartar a presença de estruvita de potássio uma vez que a concentração de K foi menor que 0,1 g Kg^{-1}.

A presença de estruvita nas amostras apresentadas nos difratogramas da Figura 2 é coerente com o apresentado pelo banco de dados da Sociedade Mineralógica da América e Associação Mineralógica do Canadá (Downs e Hall-Wallace, 2003), por meio dos dados expostos pelos autores Ferraris et al. (1986) para o mineral estruvita de amônio. No entanto, os autores Mathew e Schoroeder (1979) e Graeses et al. (2008), apresentam dados referente ao mineral estruvita de potássio, em que as maiores intensidades para a estruvita de potássio são encontradas nas regiões interplanares de 15, 20 e 33 $^{o}2\theta$. Estes valores de $^{o}2\theta$ também são atribuídos a estruvita de amônio, desta forma, não é possível discriminar a presença de ambas estruvitas na amostra EP, uma vez que esta apresenta K em sua composição na ordem de 173,5 g kg^{-1}. Assim, pode-se afirmar que a amostra EP é composta basicamente por estruvita de amônio e estruvita de potássio, além de sulfato de potássio.

3.4 Conclusões

O melhor método para a extração de P foi incineração das excretas, seguida de acidificação com H_2SO_4 concentrado. Este procedimento permitiu extração de 75% de P.

Por meio da modelagem geoquímica foi possível fazer o ajuste estequiométrico da solução de forma a viabilizar a máxima precipitação de estruvita.

O produto precipitado obtido no estudo se assemelha mineralógicamente as estruvitas CG e EN, no entanto, além da estruvita, este possui outros precipitados como K_2SO_4 e carbonato hidroxiapatita.

O procedimento de extração termo-químico da MP e precipitação alcalina, gerou um produto com elevados teores de macronutrientes (P, K, Mg e S) e menor teor de micronutrientes quando comparados a matéria prima (excretas), além de baixos teores de alguns metais.

REFERÊNCIAS

Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G., Simon, F.G. (2009) Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. Waste Management. 29 (3), 1122–1128.

Ajiboye, B., Akinremi, O.O., Hu, Y., Flaten, D.N. (2007) Phosphorus speciation of sequential extracts of organic amendments using nuclear magnetic resonance and X-ray absorption near-edge structure spectroscopies. Journal of Environmental Quality 36(6), 1563-1576.

Alcarde, J.C., Guidolin, J.A., Lopes A.S. (1998) Os adubos e a eficiência das adubações. Associação Nacional para a difusão de adubos, ANDA, Boletim Tecnic, 3, 1-35.

Bauer PJ, Szogi AA, Vanotti MB (2007) Agronomic effectiveness of calcium phosphate recovered from liquid swine manure. Agronomy Journal 99, 1352–1356.

Bitzer, C.C. and Sims, J.T. (1988) Estimating the Availability of Nitrogen in Poultry Manure through Laboratory and Field Studies. Journal Environmental Quality 17(1), 47-54.

Brasil (2007). Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Brasília, 141.

Brod, E., Ogaard, A.F., Hansen, E., Wragg, D., Haraldsen, T.K., Krogstad, T. (2015) Waste products as alternative phosphorus fertilisers part I: inorganic P species affect fertilisation effects depending on soil pH. Nutrient Cycling in Agroecosystems 103(2), 167-185.

Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W., Claassen, N. (2011) Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. Nutrient Cycling in Agroecosystems 91(2), 173.

Chimenos, J.M., Fernandez, A.I., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Artaza, B. and Espiell, F. (2003) Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. Water Research 37(7), 1601-1607.

Conselho Nacional Ambiental - CONAMA. (2006). Resolução Nº 375 de 29 de agosto de 2006. Fornece critérios e procedimentos para o uso agrícola de lamas de esgoto produzidas em sanitários planta de tratamento de lamas e seus derivados. Disponível em: <http: // www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506> Acesso: 15 dez. 2016.

Cordell, D., Drangert, J.O., White, S. (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions 19(2), 292-305.

Costa, A.C.S., Krug, F.J., Oliveira, E., Nóbrega, J.A., Matias, T.B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: Krug, F.J. (2007) Métodos de preparo de amostras 1, 141-168.

Dai, L., Li, H., Tan, F., Zhu, N., He, M., Hu, G. (2016) Biochar: a potential route for recycling of phosphorus in agricultural residues. Global Change Biology Bioenergy 8(5), 852-858.

Degryse, F., Baird, R., da Silva, R.C., McLaughlin, M.J. (2016) Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess. Plant and Soil, 410(1), 139-152.

Downs, R.T; Hall-Wallace, M. (2003) The American Mineralogist Crystal Structure Database. American Mineralogist, Arizona, 88, 247-250.

Doyle, J.D., Parsons, S.A. (2002) Struvite formation, control and recovery. Water Research 36(16), 3925-3940.

Ehbrecht, A., Patzig, D., Schonauer, S., Schwotzer, M., Schuhmann, R. (2009) Crystallisation of calcium phosphate from sewage: efficiency of batch mode technology and quality of the generated products. In: Ashley, K., Mavinic, D., Koch, F. (eds) International conference on nutrient recovery from wastewater streams. IWA Publishings, London, 521-530.

Ferraris, G.; Fuess, H.; Joswig, W. (1986) The American Mineralogist Crystal Structure Database. Acta Crystallographica B42, 253-258.

Goldstein, D.L., Skadhauge, E. (2000) Renal and extrarenal regulation of body fluid composition. In: G.C. Whittow (ed.) Sturkie's avian physiology. 265–297. Academic Press, San Diego, California.

Gustafsson, J.P. (2015). Visual MINTEQ 3.1. Freeware chemical equilibrium model for the calculation of metal speciation, solubility equilibria, sorption etc. for natural waters. Division of Land Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden.

Graeser, S.; Postl, W.; Bojar, H. P.; Berlepsch. P.; Armbruster, T.; Raber, T.; Ettinger, K.; Walter, F. (2008) The American Mineralogist Crystal Structure Database. European Journal of Mineralogy 20, 629-633.

Günther L, Dockhorn T, Dichtl N, Mu¨ller J, Urban I, Phan L, Weichgrebe D, Rosenwinkel K, Bayerle N (2008) Technical and scientific monitoring of the large-scale seaborne technology at the WWTP Gifhorn. Water Practice Technology 3(1) doi:10.2166/wpt.2008.006.

Hafner, S.D., Montes, F., Rotz, C.A. (2013) The role of carbon dioxide in emission of ammonia from manure. Atmospheric Environment 66, 63-71.

He, Z., Pagliari, P.H., Waldrip, H.M. (2016) Applied and Environmental Chemistry of Animal Manure: A Review. Pedosphere 26(6), 779-816.

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (2012). Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. Relatório de Pesquisa. IPEA, 2012.

Jackson, W.L. (1958) Soil Chemical Analysis; Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, 521.

Kaikake, K., Sekito, T., Dote, Y. (2009) Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash. Waste Management 29(3), 1084-1088.

Kamogawa, M.Y.; Teixeira, M.A. (2009) Autoamostrador de baixo custo para análise por injeção em fluxo. Química Nova, São Paulo, 32(6), 1644-1646.

Kedrowski, R. A. (1983) Extraction and analysis of nitrogen, phosphorus and carbon fractions in plant material. Journal Plant Nutrition, Philadelphia, 9(6) 989–1011.

Kelleher, B.P., Leahy, J.J., Henihan, A.M., O'Dwyer, T.F., Sutton, D., Leahy, M.J. (2002) Advances in poultry litter disposal technology – a review. Bioresource Technology 83(1), 27–36.

Kim, S.S., Agblevor, F.A., Lim, J. (2009) Fast pyrolysis of chicken litter and turkey litter in a fluidized bed reactor. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15(2), 247-252.

Koutcheiko, S., Monreal, C.M., Kodama, H., McCracken, T., Kotlyar, L. (2007) Preparation and characterization of activated carbon derived from the thermo-chemical conversion of chicken manure. Bioresource Technology 98(13), 2459-2464.

Ksheem, A.M., Bennett, J.M., Antille, D.L., Raine, S.R. (2015) Towards a method for optimized extraction of soluble nutrients from fresh and composted chicken manures. Waste Management 45, 76-90.

Lee, Y., Oa, S.W. (2016) Resource-recovery processes from animal waste as best available technology. Journal of Material Cycles and Waste Management 18(2), 201-207.

Lindsay, W.L. (1979) Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York, 449.

Mathew, M., Schroeder, L. W. (1979) The American Mineralogist Crystal Structure Database. Acta Crystallographica B35, 11-13.

Mattiazzo-Prezotto, M. E., Glória, N.A. da. (1990) Determinação de várias formas de fósforo em tortas de filtro rotativo. Anais ESALQ, Piracicaba, 47, 147-161.

Mendes, L.B., Xin, H., Li, H. (2012) Ammonia Emissions of Pullets and Laying Hens as Affected by Stocking Density and Manure Accumulation Time. Transactions of the ASABE 55(3), 1067-1075.

Miola, E.C.C., Rochette, P., Chantigny, M.H., Angers, D.A., Aita, C., Gasser, M.O., Pelster, D.E., Bertrand, N. (2014) Ammonia Volatilization after Surface Application of Laying-Hen and Broiler-Chicken Manures. Journal of Environmental Quality 43(6), 1864-1872.

Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N. (1998) Review: Phosphorus removal and recovery technologies. Science of The Total Environment 212(1), 69-81.

Nanzer, S., Oberson, A., Berger, L., Berset, E., Hermann, L., Frossard, E. (2014) The plant availability of phosphorus from thermo-chemically treated sewage sludge ashes as studied by 33P labeling techniques. Plant and Soil 377(1), 439-456.

Pagliari, P.H., Laboski, C.A. (2012) Investigation of the inorganic and organic phosphorus forms in animal manure. Journal Environmental Quality 41(3), 901-910.

Phan, L., Weichgrebe, D., Urban, I., Rosenwinkel, K., Gunther, L., Dockhorn, T., Dichtl, N., Muller, J., Bayerle, N. (2009) Empirical evaluation of nutrient recovery using seaborne technology at the wastewater treatment plant Gifhorn. In: Ashley, K., Mavinic, D., Koch, F. (eds) International conference on nutrient recovery from wastewater streams. IWA Publishing, London, 567–577.

Putz, H. e Brandenburg, K. (2015) MATCH! - Phase Identification From Powder Diffraction Data - Version 2. ©Copyright 2003-2015 Crystal Impact, Bonn, Germany.

Rahman, M.M., Salleh, M.A.M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M.M., Ra, C.S. (2014) Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization - A review. Arabian Journal of Chemistry 7(1), 139-155.

Rodella, A.A. Introdução à especiação iônica em solução aquosa. Piracicaba: FEALQ, 2006.

Rothrock, M.J., Jr., Cook, K.L., Warren, J.G., Eiteman, M.A., Sistani, K. (2010) Microbial mineralization of organic nitrogen forms in poultry litters. Journal Environmental Quality 39(5), 1848-1857.

Salim, H.M., Patterson, P.H., Ricke, S.C., Kim, W.K. (2014) Enhancement of microbial nitrification to reduce ammonia emission from poultry manure: a review. Worlds Poultry Science Journal 70(4), 839-855.

Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. (2001) Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. Water Research 35(17), 4191-4199.

Talboys, P.J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J.R., Jones, D.L., Withers, P.J.A. (2016) Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? Plant and Soil 401(1-2), 109-123.

Tedesco, M.J.; Volkweiss, S.J.; Bohnen, H. (1985) Análises de solo, plantas e outros minerais, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 188 (Boletim Técnico de Solos, 5).

United States Environmental Protection Agency - USEPA (1993) Part 503 — standards for the use or disposal of sewage sludge. Federal Register, 58, 9387–404.

United States Environmental Protection Agency – USEPA (2007) Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. EPA SW 846 3051A. 30.

United States Geological Survey – USGS (2009) Phosphate rock. Mineral Commodity Summaries. Reston. Disponível em: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/mcs> Acesso em : 21 jun 2017.

Warmadewanthi, J.C.L, (2009) Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater. Separation and Purification Technology 64(3), 368-373.

Woli, K.P., Ruiz-Diaz, D.A., Kaiser, D.E., Mallarino, A.P., Sawyer, J.E. (2016) Field-scale evaluation of poultry manure as a combined nutrient resource for corn production. Agronomy Journal 107(5), 1789-1800.

Wu, W., Zhang, G., Kai, P. (2012) Ammonia and methane emissions from two naturally ventilated dairy cattle buildings and the influence of climatic factors on ammonia emissions. Atmospheric Environment 61, 232-243.

Yang, J.E.; Kim, J.J.; Skogley, E.O.; Schaff. B.E. (1998). A Simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin, and soil extracts. Soil Science Society of AmericaMJournal, 62, 1108-1115.

4 SOLUBILIZAÇÃO DE ESTRUVITA EM SOLUÇÕES COM DIFERENTES VALORES DE pH E DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS

Resumo

A estruvita pode ser considerada um fertilizante fosfatado de liberação lenta. Entretanto, sua solubilidade pode variar em função de fatores como sua cristalinidade, composição química e condições do meio. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a solubilização de três diferentes estruvitas submetidas a soluções com diferentes valores de pH e distintos ácidos orgânicos. As amostras utilizadas foram: um produto precipitado em laboratório, por meio da recuperação de P em excretas de aves de postura, composto por estruvita e sulfato de potássio (EP); uma estruvita natural, formada em rede de tratamento de esgoto de uma granja de suínos (EN); e uma estruvita comercial denominada de Crystal Green® (CG). O estudo foi conduzido em 2 etapas. A 1º etapa teve como objetivo avaliar a solubilização de estruvitas EP, CG e EN em soluções com diferentes valores de pH. A 2º etapa teve o objetivo de avaliar a solubilização das estruvitas supracitadas em diferentes ácidos orgânicos. Os ensaios de solubilização foram realizados em sistema de fluxo continuo da solução com auxílio de uma bomba peristáltica, sob 0,03 g das amostras acondicionadas em seringas preenchidas com lã de vidro. As coletas das soluções foram realizadas nos tempos de 1; 2; 4; 6 e 8 horas após o início da solubilização. Desta forma, na primeira etapa do experimento foram preparadas 5 soluções com água ultrapura, tamponadas com 0,001 mol L^{-1}, de tris-(hidroximetil) aminometano (TRIS) e ácido 2-(N-morFolino) etanosulfônico (MES). Estas soluções tiveram seu valor de pH ajustado com HCl e NaOH 1 mol L^{-1} para se obter soluções com valores de pH 4; 5; 6; 7 e 8. Na segunda etapa foram preparadas 4 soluções com pH ajustado a 6, compostas por diferentes ácidos orgânicos: citrato tri-potássico, ácido oxálico, ácido acético, ácido málico além do ácido cítrico em pH natural equivalente a 3,9, todos na concentração de 0,1 mmol L^{-1}. A solubilidade das amostras foi determinada pela cinética de liberação dos componentes P, Mg e NH_4, obtida pela linearização das curvas de liberação dos elementos. O teor total acumulado desses elementos, bem como a porcentagem de solubilização ao final do experimento foram comparados por Tukey a 5% com o programa estatístico SISVAR 5.6. As estruvitas apresentaram redução da solubilização com o aumento do pH. Os ácidos orgânicos não apresentaram influência na solubilização das estruvitas. A estruvita EP apresentou maior porcentagem de solubilização em todos os ensaios quando comparada com CG e EN.

Palavras-chave: Cinética de liberação de P; Avaliação da solubilidade da struvita; Fertilizantes fosfatados; Liberação lenta de P; Especiação da estruvita

Abstract

Struvite can be considered a slow release phosphatic fertilizer. However, its solubility may vary depending on factors such as its crystallinity, chemical composition and medium conditions. The present work had as objective to evaluate the solubilisation of three distinct struvites submitted to solutions with different pH values and organic acids. The samples used were: a product precipitated in the laboratory, through the recovery of P in chicken manure, composed of struvite and potassium sulfate (SP); A natural struvite, formed in a sewage treatment network of a swine farm (NS); and a commercial struvite called Crystal Green® (CG). The study was conducted in 2 stages. The first step had as objective to evaluate the solubilization of EP, CG and EN in solutions with different pH values. The second stage had the objective of evaluating the solubilization of the aforementioned struvites in different organic acids. The solubilization assays were carried out in a continuous flow system of the solution using a peristaltic pump, under 0.03 g of the samples applied in syringes fillied with glass wool. The solutions were collected at times of 1; 2; 4; 6 and 8 hours after the start of solubilization. Thus, in the first stage of the experiment, 4 solutions with ultrapure water, buffered with 0.001 mol L^{-1}, of tris-(hydroxymethyl) aminomethane (TRIS) and 2-(N-morpholino) ethanesulfonic acid (MES), were prepared. These solutions had their pH adjusted with 1 mol L^{-1} HCl and NaOH to obtain solutions with pH 4; 5; 6; 7 and 8. In the second stage, 5 solutions with pH adjusted to 6, composed of different organic acids were prepared: tri-potassium citrate, oxalic acid, acetic acid, malic acid in addition to citric acid at natural pH equivalent to 3.9, in the concentration of 0.1 mmol L^{-1}. The solubility of the samples was determined by the release kinetics of the components P, Mg and NH_4, obtained by linearization of the elements release curves. The total content accumulated of these elements, as well as the percentage solubilized at the end of the experiment, were compared by Tukey´s test at 5% with the statistical program SISVAR 5.6. Struvites showed a reduction in solubilization with increasing pH. Organic acids had no influence on struvite solubilization. The struvite EP presented a higher percentage of solubilization in all the tests when compared with CG and EN.

Keywords: Phosphorus release kinetics; Struvite solubility; Phosphate Fertilizer; Slow release of P; Struvite speciation

4.1 Introdução

Em relação aos fertilizantes minerais convencionais, a estruvita pode ser caracterizada como fertilizantes de liberação lenta, devido a sua baixa solubilidade em água, podendo ser da ordem de 0,23 g L^{-1} (Weast, 1970). Esta característica pode reduzir a quantidade de P do fertilizante na solução do solo, o qual pode ser adsorvido nas frações argila do solo, desta forma promovendo maior rendimento da cultura (Talboys et al., 2016).

A especiação dos componentes da estruvita (PO_4^{-3}, Mg^{+2}, NH_4^+) em soluções aquosas é dependente do pH, bem como da sua solubilidade. De forma geral, a solubilidade da estruvita decresce com o aumento do pH, em que a menor solubilidade é definida na faixa de pH de 7 a 8,5 (Bhuiyan et al., 2007).

O conhecimento da especiação dos componentes da estruvita se torna fundamental para o a compreensão das condições ótimas para a precipitação deste mineral, além de auxiliar no entendimento dos mecanismos envolvidos na solubilização deste. Neste sentido, é conhecido que a forma do N em solução é dependente do equilíbrio dos íons de NH_4^+ com a forma gasosa NH_3 e varia em função do pH (Bhuiyan et al., 2007). Em meio ácido permanece a espécie NH_4^+ e em meio alcalino há predomínio de NH_3. Os íons de Mg^{+2} em solução podem formar o complexo MgOH a partir de pH 10 e, em valores inferiores a pH 10, os íons de Mg^{+2} permanecem em solução (Amaral, 2007). Os íons fosfatos em solução são variáveis devido à natureza triprótica do ácido ortofosfórico de forma que mais de uma espécie pode existir em solução com diferentes valores do pH (Bhuiyan et al., 2007). De acordo com Lindsay et al. (1989), o íon ortofosfato $H_2PO_4^-$ é encontrado predominantemente em valor de pH menor que 7. A partir de pH 6 a presença das espécies aquosas de fosfatos como $MgHPO_4$ (aq) e $CaHPO_4$ (aq) são favorecidas. Em pH superior a 7 ocorre a maior concentração do íon ortofosfato HPO_4^{-2}. Normalmente nos solos agrícolas estes íons ortofosfato ($H_2PO_4^-$ e HPO_4^{-2}) são encontrados em maior abundância quando comparados as formas de fosfatos $H_3PO_4^0$ e PO_4^{-3}.

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular têm sido estudados quanto ao seu desempenho no processo de solubilização de minerais, bem como nas interferências que podem causar na precipitação (Song et al., 2014). Estes ânions orgânicos geralmente apresentam concentrações menores que 50 μmol L^{-1} nos solos, mas podem apresentar concentrações superiores nas proximidades da região radicular (Ryan et al., 2014). Os mesmos podem auxiliar na solubilização de minerais fosfatados por meio do complexo de troca com cátions solúveis que estão adsorvidos a estes ânions inorgânicos e assim, solubilizar os compostos fosfatados (Taghipour e Jalali, 2013). Desta forma, ácidos orgânicos como o ácido cítrico e ácido acético podem auxiliar na solubilização de minerais como a estruvita, uma vez que podem formar complexos com Mg^{+2} e NH_4^+ (Weast, 1970), levando a diminuição da concentração destes íons em solução e inibindo as reações (Song et al., 2014). No entanto, os complexos formados entre as bases conjugadas dos ácidos orgânicos e os íons da solução podem ser formados por ligações fracas, resultando na posterior liberação de NH_4^+ e Mg^{+2}, desta forma, novas reações de precipitação podem ser promovidas na solução (Song et al., 2014).

O produto de solubilidade (Kps) da estruvita é relatado na literatura em uma ampla faixa que varia de 4,37 x 10^{-14} a 3,89 x 10^{-10} (Babic-Ivancic et al. 2002, Bhuiyan et al., 2007). Esta variação de valores de Kps apresentados na literatura pode estar relacionada ao fato que em alguns estudos são ignorados os efeitos da força iônica ou a determinação do Kps é feita com base em uma solução de equilíbrio aproximada. Quando o cálculo do Kps da estruvita leva em consideração a força iônica e se faz a utilização da solução de equilíbrio, sem aproximação, este valor é de 5.51 x 10^{-14} a temperatura de 25°C em pH 8,5 (Crutchik e Garrido, 2016). A força iônica da solução afeta diretamente a atividade de cada íon e, desta forma, a solubilidade (Rahaman et al. 2006). De forma geral, soluções

com maior força iônica tendem a aumentar a solubilidade da estruvita (maior o Kps da estruvita), devido a menor atividade das espécies que a compõem NH_4^+, Mg^{+2}, PO_4^{-3} (Andrade e Schuiling, 2001).

O objetivo deste estudo foi avaliar a solubilidade de estruvitas formadas em diferentes condições, através da solubilização em soluções com diferentes valores de pH e diferentes ácidos orgânicos, por meio determinação da cinética de liberação o teor total solubilizado acumulado dos componentes P, Mg e NH_4.

4.2 Material e Métodos

Os ensaios de solubilização das estruvitas foram realizados na Universidade de Bangor, no Centro de Pesquisa em Meio Ambiente do Páis de Gales (ECW), localizado na cidade de Bangor, País de Gales, Reino Unido, durante o período de intercambio internacional.

No presente experimento foram utilizadas três estruvitas formadas em diferentes condições: estruvita precipitada a partir de excretas de aves de postura, composta por estruvita e sulfato de potássio (EP); uma estruvita formada naturalmente em rede de tratamento de dejetos de uma granja de suínos (EN), fornecida pela Embrapa Aves e Suínos de Concórdia-SC; e uma estruvita comercial denominada de Crystal Green® (CG), fornecida pela empresa Ostara. Os teores totais dos componentes das estruvitas CG e EN eram de: 12,8 e 12,7% (P), 11,6 e 11,3% (Mg) e 5,8 e 5,9% (N), respectivamente. Os teores totais dos componentes da amostra EP eram de: 7,6% (P), 7,1% (Mg), 1,8% (N), 17% (K) e 6,5% (S).

4.2.1 Ensaio de Solubilidade das Estruvitas

A avaliação da solubilidade das amostras de estruvita foi realizada pela implantação de um sistema de fluxo intermitente de soluções, com diferentes condições de pH e tipos de ácidos orgânicos. Desta forma, a solubilização foi mensurada a partir da dinâmica de liberação dos nutrientes que compõe as amostras (P, NH_4 e Mg) por meio da quantificação dos teores liberados na solução.

As soluções com diferentes valores de pH foram preparadas em água ultrapura e tamponadas com 0,001 mol L^{-1}, de tris-(hidroximetil) aminometano (TRIS) e ácido 2-(N-morFolino) etanosulfônico (MES), com o objetivo de estabilizar o pH e a salinidade durante o período de execução do ensaio. O pH das soluções tamponadas foi ajustado com HCl e NaOH, 1 mol L^{-1}, para obter soluções com valores de 4; 5; 6; 7 e 8.

Os ácidos orgânicos utilizados neste estudo foram selecionados com base em resultados prévios de sistemas radiculares, sabendo que podem ser exsudados pelas plantas (Jones, 1998). Os tratamentos foram compostos por ácido cítrico (citrato-H) com pH natural equivalente a 3,9 e citrato tri-potássico (citrato-K), ácido málico (malato), ácido acético (acetato), ácido oxálico (oxalato), preparados em solução com pH ajustado à 6. A utilização de citrato-H com pH natural (3,9) na solubilização da amostra teve como objetivo verificar se a solubilidade da amostra é mais afetada pelo pH do que pela ação da base conjugada do ácido orgânico. As soluções foram preparadas em água ultrapura na concentração de 0,1mmol L^{-1} de cada ácido orgânico.

Para estes ensaios, as estruvitas foram moídas em moinho de bolas (MM200 RETSCH®), com a finalidade de uniformizar a granulometria (<0,1mm) e evitar a influência da forma física em relação a resistência dos grânulos ou cristais na solubilidade de ambos. Os ensaios foram conduzidos com triplicatas, sendo utilizado em cada uma destas 0,03 g de cada, com teor equivalente a 3,8 mg de P para os tratamentos Crystal Green (CG) e estruvita natural (EN) e de 2,3 mg de P para a estruvita precipitada (EP).

As amostras foram submetidas a um fluxo intermintente das soluções de extração com o auxílio de uma bomba peristáltica multicanais de alta precisão (ISMATEC®), calibrada para uma vazão de 0,25 mL por minuto e seringas com capacidade de 5 mL preenchidas com 1 g de lã de vidro, acondicionada com uniformidade em cada replicata e com fita isolante no exterior das seringas para a fixação nos frascos coletores (Figura 3).

Figura 3. Sistema para avaliação da solubilidade das fontes de estruvita

A massa do fertilizante foi acondicionada sobre a lã de vidro no interior das seringas. Desta forma, foram realizadas cinco coletas consecutivas durante um período de 8 horas nos intervalos de 1; 2; 4; 6 e 8 horas após o início da solubilização. Após coletadas, as soluções foram analisadas quanto aos teores de P por espectrofotometria de absorção molecular, seguindo o método descrito por Murphy e Riley (1962), o teor de NH_4 segundo Mulvaney (1996) e o teor de Mg por absorção atômica.

As solubilidades das estruvitas foram determinadas pela cinética de liberação dos componentes P, Mg e NH_4, obtida pela linearização das curvas de liberação dos elementos. Desta forma, os valores de tempo do eixo X da curva foram transformados em logaritmo neperiano (ln Tempo). Os resultados referentes ao teor total acumulado desses elementos, bem como a porcentagem solubilizada ao final do experimento, foram submetidos à análise de variância e quando $P \leq 0,05$, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% com o programa estatístico SISVAR 5.6. (Ferreira, 2011).

4.2.2 Especiação da Estruvita

O software Visual Minteq 3.1 (Gustafsson, 2015) foi utilizado para gerar um estudo teórico das frações molares das espécies da estruvita, com o objetivo de verificar a especiação deste mineral em diferentes valores de pH, bem como assegurar que no procedimento adotado de solubilização da estruvita não ocorreu formação de precipitados que poderiam interferir na interpretação dos resultados de solubilidade. Desta forma, na entrada de dados denominada de Specify finite solid phase foi adicionado 0,134 mmol L^{-1} de estruvita, essa concentração foi definida por meio da massa de 0,03 g de estruvita utilizada nos experimentos práticos. Em seguida, no comando ´´gases´´ foi adicionado CO_2 para simular um sistema aberto e na entrada de dados principal do software foram adicionados os agentes tamponantes, os mesmos utilizados no estudo prático, desta forma, foi inserido 0,1 mmol L^{-1} de MES e TRIS. Por meio do comando Mult Problem/Sweep, foi definido o número de 41 problemas e selecionado as espécies Mg^{+2}, NH_4^+, HPO_4^{-2}, $H_2PO_4^-$ e $MgHPO_4(aq)$ para estudo nos valores de pH 4, 5, 6, 7, 8, e desta forma,

verificar a fração molar das espécies da estruvita em solução sob ação dos diferentes valores de pH. Este procedimento foi adotado apenas para a especiação da estruvita correspondente a amostra CG deste estudo.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Solubilidede das estruvitas em diferentes valores de pH

4.3.1.1 Estruvita precipitada

A cinética de liberação de P por meio da solubilização da EP durante um período de 8 horas, submetida a soluções com diferentes valores de pH, foi maior quando foi tratada com soluções de pHs 4 e 5, as quais obtiveram os maiores coeficientes angulares em relação aos outros valores de pH (Figura 4 A). As menores velocidades de liberação de P foram observadas nos valores de pH 6, 7 e 8, com menores coeficientes angulares. Em relação ao teor acumulado de P solubilizado ao final do experimento, a solução a pH 4 apresentou a maior solubilização, estatisticamente diferente em relação às soluções de pH 6 e 8. Porém, estas não se diferenciaram do teor de P acumulado por meio da solubilização em pH 5 e 7 (Figura 4 D).

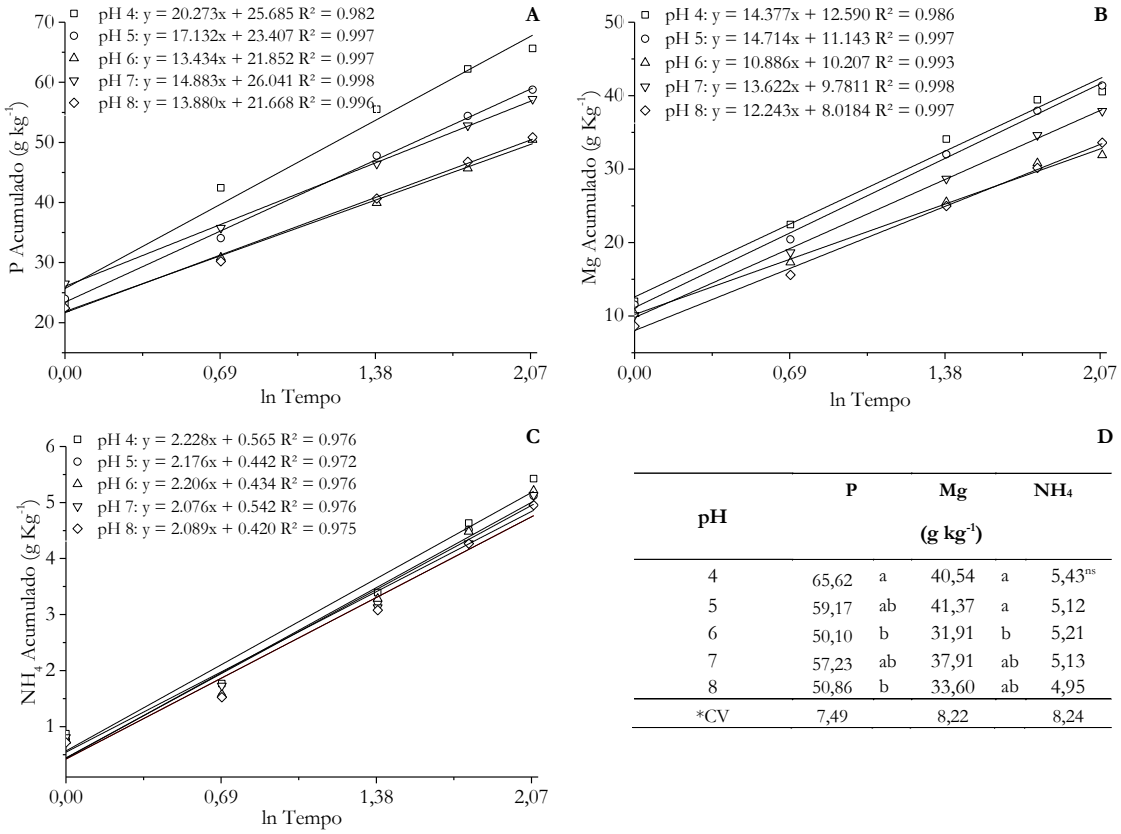
A cinética de liberação do Mg foi maior quando a amostra foi solubilizada com as soluções de pH 4 e 5, em que se obteve os maiores coeficientes angulares referentes as maiores velocidades de liberação de Mg no período de 8 horas (Figura 4 B). As menores velocidades de liberação de Mg ao longo das 8 horas de estudo foram encontradas com as soluções de pH 6, 7 e 8. O maior teor solubilizado acumulado de Mg foi obtido quando com as soluções de pH 4 e 5, porém, estes teores acumulados não apresentaram diferenças estatísticas dos teores acumulados quando sob soluções com pH 7 e 8 (Figura 4 D). O menor teor solubilizado acumulado de Mg foi obtido quando a amostra foi solubilizada com a solução a pH 6, em que esta, se diferenciou estatisticamente do pH 4 e 5, porém, apresentou similaridade no teor solubilizado acumulado com as soluções de pH 7 e 8 (Figura 4 D).

A menor solubilização de P e Mg conforme o valor do pH da solução vai aumentado sugere que a solubilidade da estruvita reduz com o aumento do pH. Desta forma, a maior solubilidade das estruvitas foram obtidas em meio ácido, enquanto que a menor solubilidade em meio alcalino. Estes resultados são coerentes com o que é visto na literatura, em que a solubilidade da estruvita reduz com o aumento do pH (Bhuiyan et al., 2007, Talboys et al., 2016).

A relação estequiométrica entre P:Mg liberado permaneceu na faixa de 1,1:1 a 1,2:1 nas diferentes soluções de estudo. A maior proporção de P encontrada em relação ao Mg pode ser atribuída ao fato da estruvita EP possuir outros compostos em sua composição, uma vez que é constituída também por sulfato de potássio (K_2SO_4). Desta forma, é possível que ocorra a formação de outros precipitados durante o processo de dissolução, como exemplo, o sulfato de magnésio, impedindo que o Mg permaneça livre, principalmente, em solução com pH acima de 6, pois a partir deste se observa redução dos teores acumulados de Mg em solução (Figura 4 D). Por outro lado, a presença de K_2SO_4 compondo a amostra pode favorecer a solubilização por meio do aumento da força iônica da solução, devido a presença dos íons K^+ e SO_4^{-2} que são íons distintos da composição da amostra de estruvita, além disso, a presença destes íons tende a reduzir o efeito do íon comum na solubilização (Rahaman et al., 2006).

A cinética de liberação do NH_4 apresenta similaridade nos diferentes valores de pH, em que os coeficientes angulares das equações são muito próximos (Figura 4 C) e o teor acumulado de NH_4, quando em diferentes valores de pH, não apresentou diferenças estatísticas (Figura 4 D). Isto pode ser explicado pelo fato do

teor de NH_4 na solução ser dependente do equilíbrio com a forma gasosa NH_3 e varia com o pH (Bhuiyan et al., 2007), em meio ácido permanece a espécie NH_4^+ e em meio alcalino, acima de pH 9, há predomínio de NH_3.



pH	P		Mg		NH_4
	(g kg^{-1})				
4	65,62	a	40,54	a	5,43^{ns}
5	59,17	ab	41,37	a	5,12
6	50,10	b	31,91	b	5,21
7	57,23	ab	37,91	ab	5,13
8	50,86	b	33,60	ab	4,95
*CV	7,49		8,22		8,24

Figura 4. Cinética de liberação acumulada: A; fósforo (P), B; magnésio (Mg), C; amônio (NH_4) e D; teor solubilizado acumulado de P, Mg e NH_4, obtido pela solubilização da estruvita precipitada (EP) em soluções com diferentes valores de pH durante um período de 8 horas. *Coeficiente de variação. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%, ns: não apresenta diferença significativa estatisticamente

4.3.1.2 Estruvita Crystal Green®

A cinética de liberação de P por meio da solubilização da estruvita CG foi maior quando esta foi submetida à solução com pH 4, 5 e 8, sendo encontrados os maiores coeficientes angulares (Figura 5 A). As menores velocidades de liberação de P foram encontradas com a solubilização em soluções de pHs 6 e 7, em que apresentaram os menores coeficientes angulares (Figura 5 A). O maior teor solubilizado acumulado de P ao final das 8 horas foi obtido no tratamento com a solução de pH 4 (Figura 5 D), em que apresentou diferenças estatísticas comparada com a solubilização com pH 6 e 7, estas por sua vez, apresentaram os menores tores solubilizados acumulados de P em solução, similares às soluções de pH 5 e 8 (Figura 5 D). Na solubilização da estruvita CG se observou o mesmo comportamento da liberação de P encontrado para a EP, em que o teor deste elemento em solução reduz com o aumento do pH.

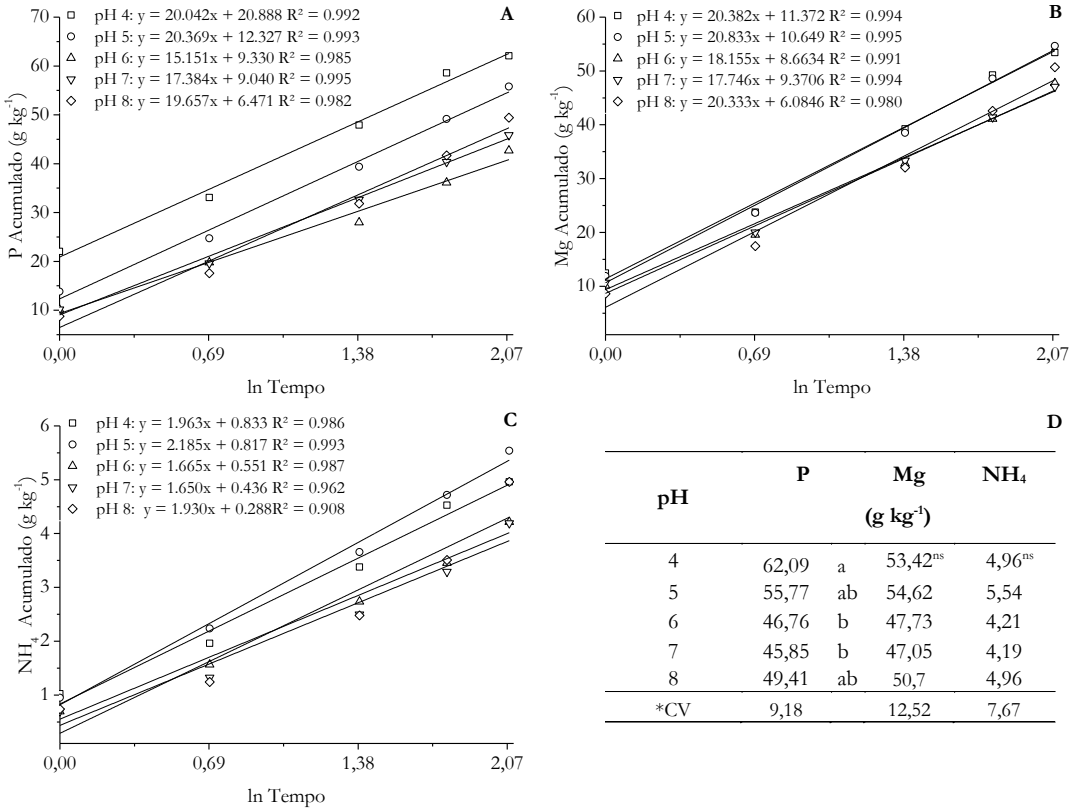
Estes resultados são coerentes com os obtidos em estudo de solubilidade da estruvita aplicada ao solo por Talboys et al. (2016). De acordo com estes autores a liberação de P por meio da solubilização da estruvita CG foi maior em pH ácido, e se obteve os menores valores de P liberados em solução com pH 8, com forte correlação negativa com o pH (r^2 = 0,78). De acordo com Degryse et al. (2016), a dissolução da estruvita CG incubada ao solo durante um período de 4 semanas apresentou maior taxa de dissolução diária em solos com pH ácido, em que a

dissolução foi em torno de 0,43 mg dia^{-1}, enquanto que em solos com pH alcalino foi de 0,05 mg dia^{-1}, sugerindo que a solubilidade da estruvita é dependente do pH do solo.

A cinética de liberação do Mg e NH_4 foram bastante similares a cinética de P, em que os maiores coeficientes angulares foram encontrados quando a amostra foi tratada com soluções de pH 4, 5 e 8 (Figura 5 B e Figura 5 C). As menores velocidades de liberação de Mg e NH_4 foram atingidas quando a amostra foi submetida a solubilização com soluções de pH 6 e 7. No entanto, os teores acumulados de Mg e NH_4 ao final do experimento não apresentaram diferenças estatísticas entre os diferentes valores de pH utilizados para a solubilização da amostra (Figura 5 D).

A cinética de liberação do NH_4 se mostrou igual ao apresentado para a EP, em que os coeficientes angulares das equações são muito próximos (Figura 5 C), da mesma forma o teor acumulado de NH_4 não apresentou diferenças estatísticas entre os distintos valores de pH avaliados (Figura 5 D). A concentração de NH_4 permaneceu constante nas diferentes soluções de estudo devido ao equilíbrio do íon NH_4 atingido em solução, uma vez que este pode ser convertido para forma gasosa apenas em soluções com valores de pH acima de 9 (Bhuiyan et al., 2007).

A relação estequiométrica de P:Mg da amostra CG permaneceu abaixo da encontrada para a EP, em que a relação para CG foi de 0,9:1 em pH ácido (4 e 5), esta relação reduziu para 0,8:1 em pH 6 e 7 e para 0,7:1 em pH 8, indicando a redução da solubilidade. A diferença da relação estequiométrica quando comparada a EP pode estar relacionada a pureza da CG. Desta forma, devido a CG não possuir em sua composição outros elementos, o Mg permanece em solução, e desta forma não ocorre precipitação com outros íons que podem estar presentes na solução.



pH	P		Mg (g kg^{-1})	NH_4
4	62,09	a	53,42^{ns}	4,96^{ns}
5	55,77	ab	54,62	5,54
6	46,76	b	47,73	4,21
7	45,85	b	47,05	4,19
8	49,41	ab	50,7	4,96
*CV	9,18		12,52	7,67

Figura 5. Cinética de liberação acumulada: A; fósforo (P), B; magnésio (Mg), C; amônio (NH_4) e D; teor acumulado de P, Mg e NH_4, obtido pela solubilização da estruvita Crystal Green® (CG) em soluções com diferentes valores de pH durante um período de 8 horas. *Coeficiente de variação. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%, ns: não apresenta diferença significativa estatisticamente

Os mecanismos de liberação de P, Mg e NH_4 por meio da solubilização da estruvita podem ser explicados diretamente pela estrutura cristalina. De acordo com Yu et al. (2013), os tetraedros de PO_4^{-3} e octaedros de $Mg.6H_2O$ encontram-se ligados e fazem parte do esqueleto dos cristais de estruvita formada por uma estrutura de camadas reticuladas (Figura 6). Desta forma, conforme ocorre a dissolução por meio do rompimento destas ligações, estes íons são liberados concomitantemente.

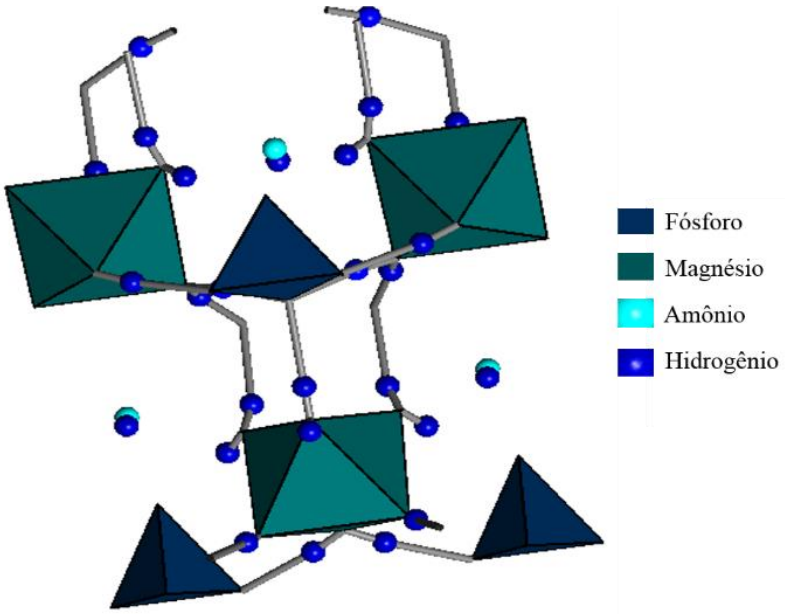


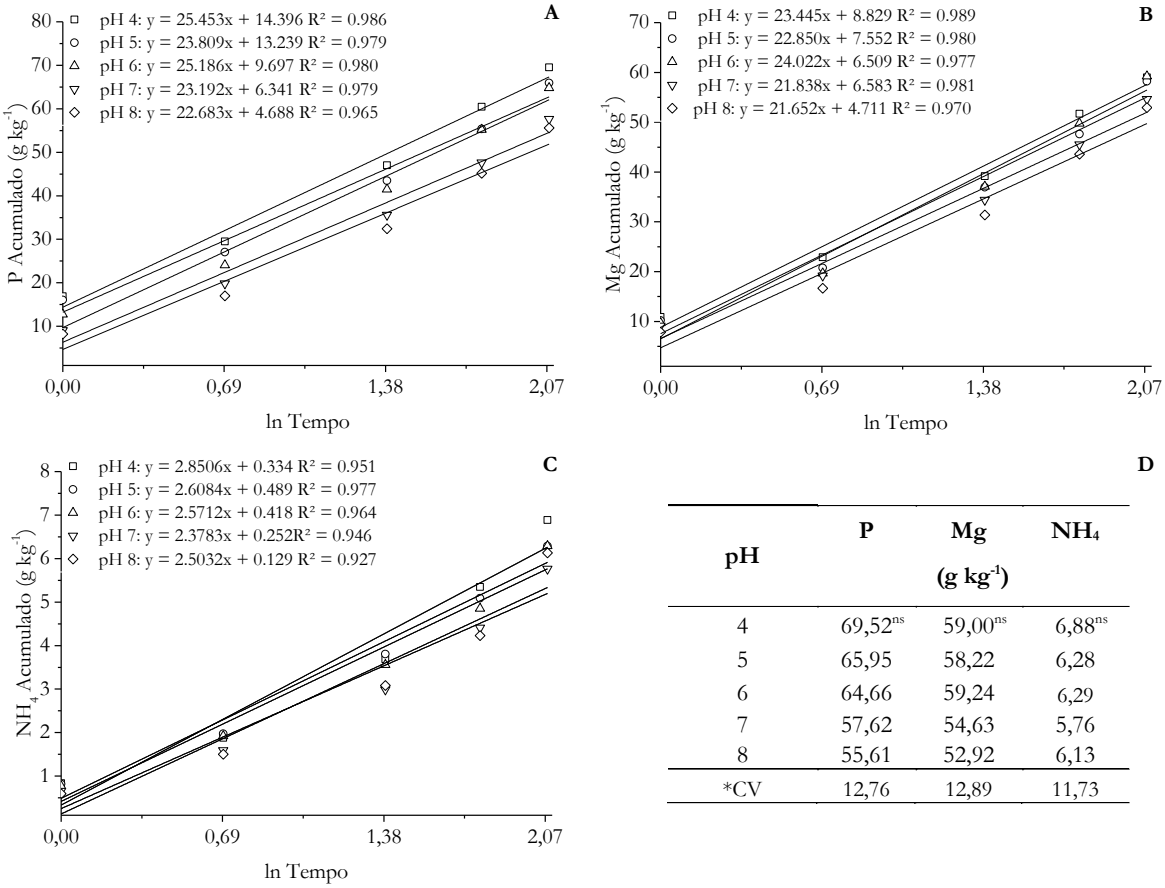
Figura 6. Estrutura cristalina da estruvita gerada pelo software Xtal Draw

Os íons de NH_4^+ apresentam-se na estrutura da estruvita cercado por ligações simples de H (Ferraris, 1986), e não entram na rede cristalina da estruvita e estes H ligados aos grupos NH_4 podem ser liberados antes do rompimento das ligações de Mg e P (Yu et al., 2013). Assim, a liberação de NH_4 por meio da dissolução não deve ser diretamente influenciada pelas ligações e rompimento das ligações entre Mg e P.

4.3.1.3 Estruvita Natural

A cinética de liberação do P e Mg por meio da solubilização com soluções com diferentes valores de pH na EN, apresentaram comportamentos similares as demais estruvitas, em que os maiores coeficientes angulares foram obtidos quando tratada com as soluções de pH 4 e 6 (Figura 7 A e Figura 7 B). As menores velocidades de liberação foram encontradas quando a amostra foi submetida à solubilização com as soluções de pHs 5, 7 e 8, designadas pelos menores coeficientes angulares encontrados para ambos elementos.

Os coeficientes angulares definidos na cinética de liberação de NH_4 da EN apresentaram pouca variação com a solubilização nas diferentes soluções. Os teores solubilizados acumulados de P, Mg e NH_4 por meio da utilização de soluções com valores de pHs distintos ao longo do período de 8 horas, não apresentaram diferenças estatísticas (Figura 7 D). O padrão de liberação destes elementos da amostra EN, também podem ser explicados pela estrutura cristalográfica da estruvita, igualmente apresentado para a CG.



pH	P	Mg	NH_4
		(g kg^{-1})	
4	69,52^{ns}	59,00^{ns}	6,88^{ns}
5	65,95	58,22	6,28
6	64,66	59,24	6,29
7	57,62	54,63	5,76
8	55,61	52,92	6,13
*CV	12,76	12,89	11,73

Figura 7. Cinética de liberação acumulada: A; fósforo (P), B; magnésio (Mg), C; amônio (NH_4) e D; teor acumulado de P, Mg e NH_4, obtido pela solubilização da estruvita natural (EN) em soluções com diferentes valores de pH durante um período de 8 horas. *Coeficiente de variação. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%, ns: não apresenta diferença significativa estatisticamente

As relações estequiométricas do P e Mg apresentaram valores similares aos encontrados para a CG com os diferentes valores de pH, permanecendo no valor de 0,9:1 em soluções ácidas e apresentando redução nesta relação em solução alcalina. Sugerindo, da mesma forma, que o Mg permanece em solução em maior concentração em relação ao P devido a pureza da amostra quando comparada a EP.

A característica de ausência na variação do teor acumulado dos elementos que compõem a EN pode estar relacionada a maior estabilidade dos cristais, pois minerais formados naturalmente apresentam solubilidade menor que os minerais precipitados por meio de síntese em laboratório. Para ser possível a identificação da variação da solubilidade desta amostra em diferentes valores de pH, pode ser necessário maior tempo de estudo da solubilização.

4.3.2 Especiação da Estruvita

A especiação da estruvita por meio do software Visual Minteq 3.1 mostra o efeito do pH sobre as espécies da estruvita (Figura 8).

Conforme apresentado nos estudos práticos de solubilização da estruvita, os íons de NH_4^+ não apresentam variação na concentração nos diferentes valores de pH em que a amostra foi submetida e, por meio da especiação, se observa que este permanece com a fração molar constante em solução (Figura 8) na faixa de pH 4 a 8. Segundo Bhuiyan et al. (2007), a espécie NH_4^+ é encontrada em meio ácido e pode ser convertida para N-NH_3 em meio alcalino. De acordo com a especiação da estruvita se observa que o único da redução da fração molar de NH_4^+

ocorre a partir de pH 8, desta forma, esta espécie proveniente da solubilização da estruvita permaneceu em solução e, possivelmente, não ocorreu perdas desta natureza (volatilização de NH_3) no experimento prático conduzido (Figura 8).

A fração molar de Mg^{+2} é pouco afetada pela variação do pH e parte desta variação se deve a formação do par iônico $MgHPO_4^0$ (Figura 8). A espécie $MgHPO_4^0$ é um par iônico de carga zero que se encontra dissolvido na solução. No ensaio prático os íons de Mg^{+2} provenientes da solubilização da estruvita devem estar presentes em solução na forma livre. De acordo com Amaral (2007), a partir de pH 10 pode ocorrer a formação de complexo MgOH e em valores inferiores a pH 10 os íons de Mg^{+2} permanecem em solução.

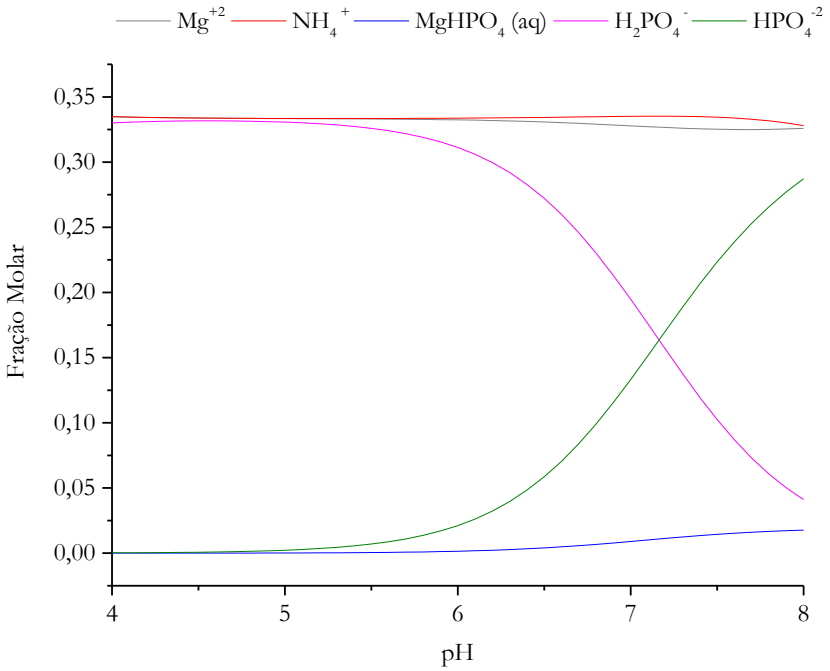


Figura 8. Fração molar das espécies da estruvita entre os valores de pH 4 e 8 geradas pelo software Visual MINTEQ 3.1

As espécies de ortofosfato apresentam a variação da fração molar de acordo com o apresentado por Lindsay et al. (1989), o íon ortofosfato $H_2PO_4^-$ é encontrado predominantemente em pH menor que 7. Em pH superior a 7 ocorre a maior concentração do íon ortofosfato HPO_4^{-2}. A partir de pH 6 a presença da espécie aquosa de $MgHPO_4$ (aq), pode ser favorecida.

A base de dados do software apresenta os índices de saturação de minerais e infere na susceptibilidade da formação de fosfatos de magnésio ($Mg_3(PO_4)_2$ e $MgHPO_4.3H_2O$) que podem vir a precipitar em solução após a solubilização da estruvita. No entanto, de acordo com a modelagem para ocorrer a formação destes compostos, seria necessária maior quantidade de estruvita. A formação destes precipitados pode ser favorecida com a utilização da amostra de estruvita acima de 0,2 mol L^{-1} nas condições de estudo. Desta forma, neste ensaio teórico, a formação de espécies sólidas precipitadas, não foram favorecidas após a solubilização das estruvitas, uma que vez que se utilizou 0,134 mmol L^{-1} destas fontes fosfatadas nos ensaios. Sendo assim, a redução dos teores de P e Mg com o aumento do pH da solução de solubilização provavelmente se deve a redução da solubilidade e não a formação de outros compostos.

4.3.3 Solubilidade das Estruvita em ácidos orgânicos

4.3.3.1 Estruvita precipitada

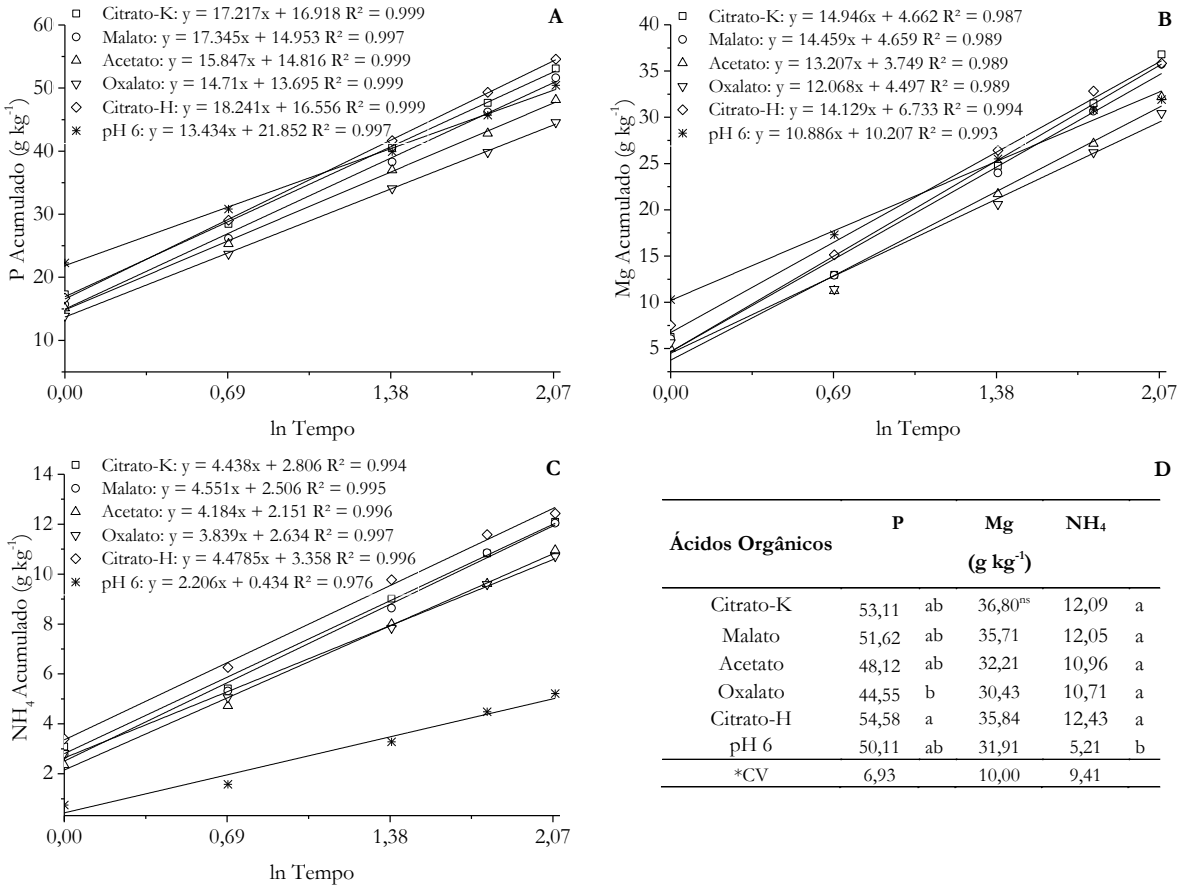
Quando a EP foi tratada com as soluções contendo citrato-H a pH 3,9, citrato-K e malato a pH 6 se obteve a maior cinética de liberação de P, Mg e NH_4, definido pelos maiores coeficientes angulares (Figura 9 A, Figura 9 B e Figura 9 C). Os menores coeficientes angulares, caracterizados pela menor taxa de liberação de P, Mg, NH_4, foram encontrados sob solução de pH 6 na ausência de ácidos orgânicos e na presença dos ácidos orgânicos oxalato e acetato (Figura 9 A, Figura 9 B e Figura 9 C).

O teor acumulado de P ao final do ensaio foi semelhante para todos os tratamentos. Entretanto, quando a estruvita EP foi tratada com as soluções contendo oxalato e citrato-H (pH 3,9) foi observado diferenças estatísticas entre estes e os maiores teores de P acumulado foram obtidos sob o tratamento com citrato-H (pH 3,9). Este resultado pode ser atribuído, não somente a ação da base conjugada deste ácido orgânico, mas ao efeito do pH ácido (pH 3,9). Quanto ao teor solubilizado acumulado de Mg, não se obteve diferenças estatísticas sob os distintos tratamentos (Figura 9 D).

Em relação ao teor acumulado de NH_4, não foram encontradas diferenças estátisticas para as diferentes soluções com ácidos orgânicos (Figura 9 D). Entetanto, em relação a solução à pH 6, as soluções contendo ácidos orgânicos apresentaram maior eficiência na solubilização de NH_4. Para todos os ácidos orgânicos testados, os teores de NH_4 extraidos foram mais que o dobro do observado para a solução a pH 6 (Figura 9 D).

A maior eficiência dos ácidos orgânicos na solubilização de NH_4 pode estar relacionada a formação de complexos entre os ácidos orgânicos e NH_4. De acordo com Ferraris (1986), os íons de NH_4^+ apresentam-se na estrutura da estruvita cercados por ligações simples de H e, segundo Yu et al. (2013), estes H ligados aos grupos NH_4 são fraturados por forças externas antes do rompimento das ligações entre P e Mg. Neste caso, as forças externas podem ser definidas pela ação das bases conjugadas dos ácidos orgânicos utilizados, sob os íons de NH_4^+ da estrutura do mineral, em que se formam complexos entre eles. No entanto, os complexos formados podem ter sido caracterizados por ligações fracas, resultando na posterior liberação de NH_4 para a solução (Weast, 1970, Song et al., 2014).

Após a reação das bases conjugadas dos ácidos orgânicos com o NH_4, estas bases conjugadas podem ficar disponíveis para atacar os íons de Mg^{+2} da estrutura da estruvita, também pela formação de complexos. No entanto, essas ligações entre as bases conjugadas e os íons de Mg^{+2} podem ser mais fortes e não favorecer a rápida liberação deste íon para a solução, como possivelmente ocorreu com o NH_4. Também se deve levar em consideração que a presença de SO_4^{-2} nesta amostra pode favorecer a precipitação de $MgSO_4$ e, assim, diminuindo a concentração de íons de Mg em solução.



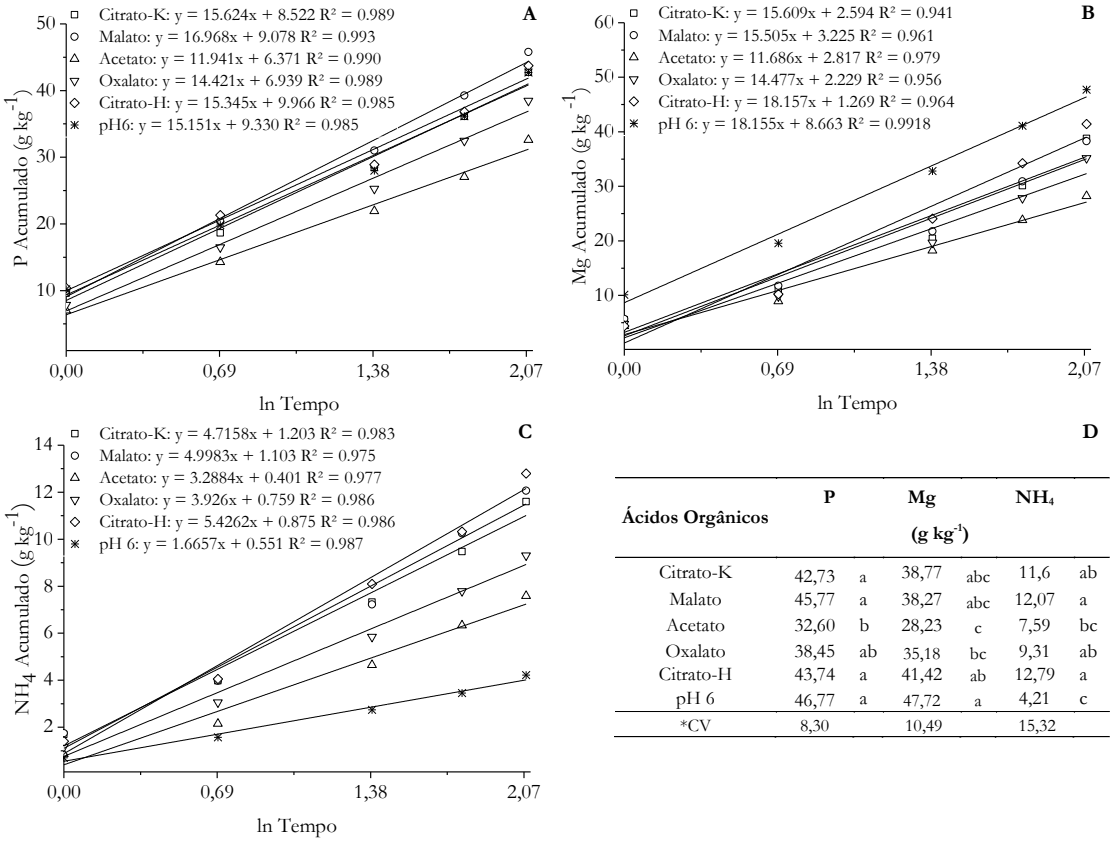
Ácidos Orgânicos	P		Mg (g kg^{-1})	NH_4	
Citrato-K	53,11	ab	36,80^{ns}	12,09	a
Malato	51,62	ab	35,71	12,05	a
Acetato	48,12	ab	32,21	10,96	a
Oxalato	44,55	b	30,43	10,71	a
Citrato-H	54,58	a	35,84	12,43	a
pH 6	50,11	ab	31,91	5,21	b
*CV	6,93		10,00	9,41	

Figura 9. Cinética de liberação acumulada: A; fósforo (P), B; magnésio (Mg), C; amônio (NH_4) e D; teor acumulado de P, Mg e NH_4 obtido pela solubilização da estruvita precipitada (EP) em soluções com citrato-K, malato, acetato e oxalato todos a pH 6, citrato-H com pH natural (3,9) e uma solução a pH 6 sem adição de ácidos orgânicos durante um período de 8 horas. *Coeficiente de variação. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%, ns: não apresenta diferença significativa estatisticamente

4.3.3.2 Estruvita Crystal Green®

Os coeficientes angulares referentes à cinética de liberação dos componentes P e Mg da CG apresentaram similaridade definidas pelas maiores velocidades de liberação quando a amostra foi solubilizada com as soluções contendo os ácidos orgânicos: citrato-K, malato a pH 6, citrato-H (pH 3,9) e solução de pH 6 na ausência de ácidos orgânicos (Figura 10 A e Figura 10 B). As menores velocidade de liberação de P e Mg foram obtidas por meio da solubilização da CG com acetato e oxalato (pH 6).

O maior teor acumulado de P solubilizado foi obtido sob o tratamento com solução de pH 6 sem ácido orgânico, citrato-H (pH 3,9), citrato-K, malato e oxalato à pH 6, em que não diferiram entre si (Figura 10 D). O menor teor de P acumulado foi obtido com a solubilização da CG com acetato, porém esta apresentou similaridade com o teor acumulado pela solubilização com oxalato. O teor acumulado de P por meio da solubilização com a solução de acetato se diferenciou estatisticamente dos demais tratamentos, em que apresentaram os maiores teores acumulados.



Ácidos Orgânicos	P		Mg (g kg^{-1})		NH_4	
Citrato-K	42,73	a	38,77	abc	11,6	ab
Malato	45,77	a	38,27	abc	12,07	a
Acetato	32,60	b	28,23	c	7,59	bc
Oxalato	38,45	ab	35,18	bc	9,31	ab
Citrato-H	43,74	a	41,42	ab	12,79	a
pH 6	46,77	a	47,72	a	4,21	c
*CV	8,30		10,49		15,32	

Figura 10. Cinética de liberação acumulada: A; fósforo (P), B; magnésio (Mg), C; amônio (NH_4) e D; teor acumulado de P, Mg e NH_4 obtido pela solubilização da estruvita Crystal Green® (CG) em soluções com citrato-K, malato, acetato e oxalato todos a pH 6, citrato-H com pH natural (3,9) e uma solução a pH 6 sem adição de ácidos orgânicos durante um período de 8 horas. *Coeficiente de variação. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%, ns: não apresenta diferença significativa estatisticamente

De acordo com Talboys et al. (2016), a solubilização da estruvita sob oxalato, citrato, acetato e malato na concentração de 1 mol L^{-1} com solução ajustada à pH 6, aumentou em 69% a concentração de P na solução, comparado com uma solução à pH 6 na ausência de ácidos orgânicos. Desta forma, se observa que para obter um aumento expressivo da solubilização de P por meio da utilização destes compostos é necessário a utilização de soluções mais concentradas em ácidos orgânicos. No entanto, isto não corresponderia a realidade das taxas de ácidos orgânicos presentes nos solos, cujas concentrações são menores que 50 μM, mas podem apresentar concentrações superiores mais próximo da região radicular (Ryan et al., 2014).

A solubilização com solução de pH 6 sem adição de ácido orgânico apresentou maior teor acúmulado de Mg, porém, esta não diferiu dos tratamentos com os ácidos: citrato-K malato à pH 6 e citrato-H (pH 3,9) (Figura 10 D). O maior teor acumulado de Mg pela solubilização com solução a pH 6 se deve à ausência de ácidos orgânicos em solução e consequente ausência de reação de complexação de Mg com estes. Ademais a CG não possui outros compostos na sua constituição como ocorre com a EP que possui sulfato de potássio e os íons SO_4^{-2} podem precipitar com os íons de Mg^{+2}. O menor teor de Mg liberado foi obtido com a solução contendo acetato que não diferiu estatísticamente dos tratamentos citrato, malato e oxalato (Figura 10 D).

Os coeficientes angulares referentes a cinética de liberação de NH_4 foram superiores quando a solubilização foi realizada com ácidos orgânicos e a menor velocidade de liberação deste componente foi obtido com solução à pH 6, na ausência de ácidos orgânicos (Figura 10 C). O maior teor de NH_4 solubilizado acumulado foi obtido sob solução de citrato-H (pH 3,9) e malato a pH 6, porém estes não apresentaram diferenças estatísticas dos

tratamentos com citrato-K e oxalato (pH 6) (Figura 10 D). Com a utilização da solução com pH 6 na ausência de ácidos orgânicos foi obtido o menor acumulo de NH_4 em solução, no entanto, este tratamento apresentou resultado similar apenas com solução contento acetato (Figura 10 D).

Os tratamentos com ácidos orgânicos se mostraram mais efetivos na solubilização de NH_4. Este resultado, provavelmente, esta relacionado a formação de complexos entre as bases conjugadas dos ácidos orgânicos e estes íons com posterior liberação de NH_4^+ para a solução, seguindo o mesmo mecanismo de liberação exposta para a EP. O maior teor de P em relação ao Mg também se deve a reação das bases conjugadas que, ao estarem livres em solução, podem atacar os íons de Mg da estrutura da estruvita da mesma forma como discutido para a EP, em que essas ligações entre as bases conjugadas e o Mg podem ser mais fortes e não favorecer a rápida liberação deste íon para a solução, como possivelmente ocorreu com o NH_4.

4.3.3.3 Estruvita Natural

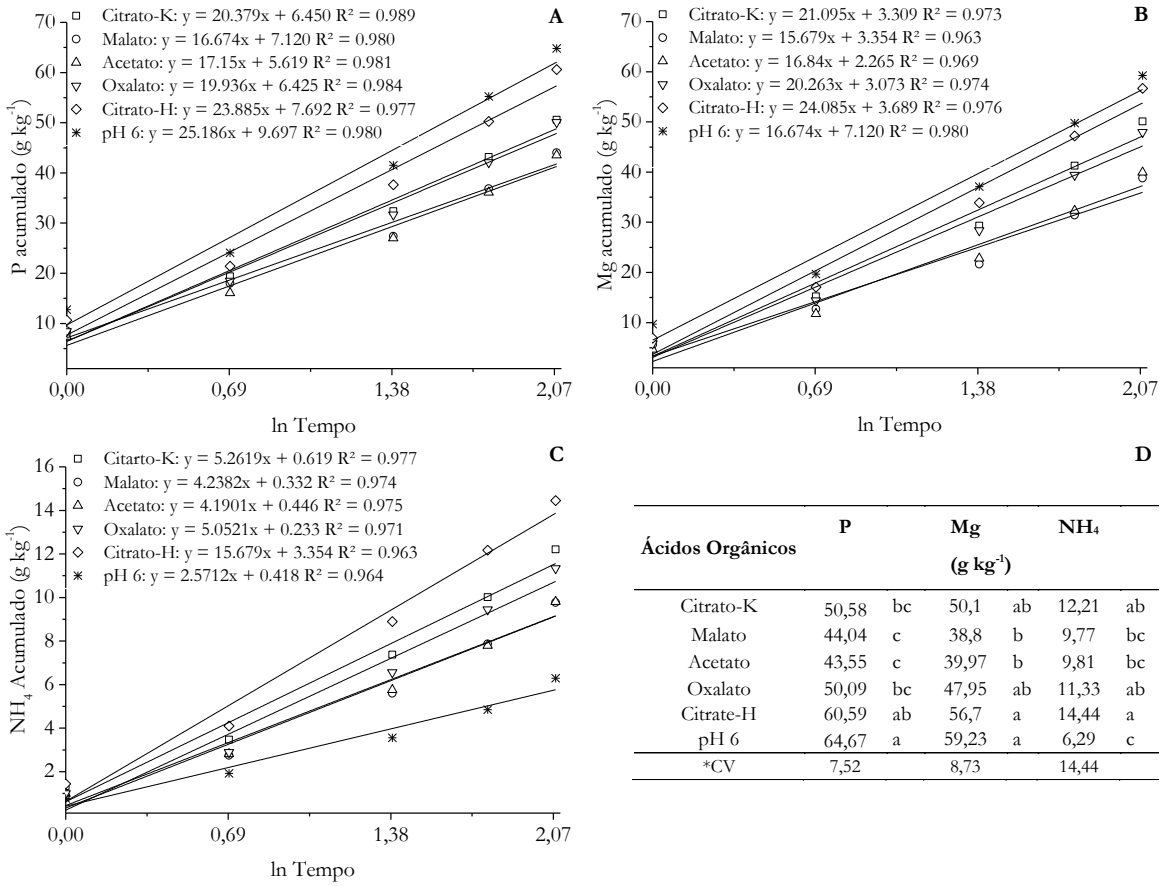
Por meio dos coeficientes angulares referente a cinética de liberação de P, foi observado que as maiores velocidades de liberação deste componente da EN ocorreram quando esta foi submetida a solubilização com as soluções à pH 6 contendo citrato-K, oxalato, citrato-H (pH 3,9) e a solução à pH 6 sem a presença de ácido orgânico (Figura 11 A). As menores velocidades de liberação de P foram encontradas com a solubilização nas soluções contendo malato e acetato a pH 6. O maior teor solubilizado acumulado de P foi obtido sob ação da solução à pH 6 na ausência de ácidos orgânicos que diferiu estatisticamente dos teores acumulados quando a amostra foi submetida a solubilização com os tratamentos citrato-K, malato, acetato e oxalato à pH 6 que apresentaram os menores teores acumulados de P (Figura 11 D). No entanto, quando a EN foi submetida à solubilização com citrato-H (pH 3,9) se obteve similaridade com à solubilização em solução com pH 6 na ausência de ácidos orgânicos, oxalato e citrato-K (Figura 11 D).

A cinética de liberação de Mg apresentou os maiores coeficientes angulares por meio da solubilização com as soluções contendo os ácidos orgânicos à pH 6 citrato-K, oxalato e citrato-H (pH 3,9) (Figura 11 B). As menores velocidade de liberação de Mg foram obtidas com a solubilização em soluções contendo malato, acetato e pH 6 sem ácido orgânico. O maior teor acumulado de Mg foi obtido por meio da solubilização com citrato-H (pH 3,9) e solução a pH 6 na ausência de ácido orgânico, no entanto, estes teores acumulados são similares aos teores obtidos com a solubilização da amostra nas soluções a pH 6 com citrato-K e oxalato (Figura 11 D). Os menores teores acumulados de Mg foram obtidos com as soluções a pH 6 de malato e acetato, porém, estes não se diferenciaram estatisticamente do teor acumulado de quando a EN foi submetida a solubilização com citrato-K e oxalato (Figura 11 D).

A cinética de liberação NH_4 foi favorecida pela ação de ácidos orgânicos na solubilização, observado pelos maiores coeficientes angulares (Figura 11 C). A menor velocidade de liberação de NH_4 foi obtida com a solução com pH 6 sem adição de ácido orgânico (Figura 11 C). O maior teor de NH_4 acumulado foi obtido pela solubilização com citrato-H (pH 3,9) e esta não se diferenciou dos teores acumulados por meio do tratamento com citrato-K e oxalato (pH 6) (Figura 11 D). O menor teor de NH_4 solubilizado acumulado foi definido quando a amostra foi tratada com pH 6 sem ácido orgânico, porém, este teor acumulado se igualou a solubilização com acetato e malato.

Teores mais elevados de P e NH_4 liberados por meio da solubilização com o ácido orgânico e citrato-H (pH 3,9) (Figura 11 D), também devem estar relacionados a formação de complexos formados pela base conjugada

do ácido orgânico com íons de Mg^{+2}, da mesma forma conforme apresentada para amostra CG, em que é beneficiada a liberação de P e NH_4 para a solução.



Ácidos Orgânicos	P		Mg (g kg^{-1})		NH_4	
Citrato-K	50,58	bc	50,1	ab	12,21	ab
Malato	44,04	c	38,8	b	9,77	bc
Acetato	43,55	c	39,97	b	9,81	bc
Oxalato	50,09	bc	47,95	ab	11,33	ab
Citrate-H	60,59	ab	56,7	a	14,44	a
pH 6	64,67	a	59,23	a	6,29	c
*CV	7,52		8,73		14,44	

Figura 11. Cinética de liberação acumulada: A; fósforo (P), B; magnésio (Mg), C; amônio (NH_4) e D; teor acumulado de P, Mg e NH_4 obtido pela solubilização da estruvita natural (EN) em soluções com citrato-K, malato, acetato e oxalato todos a pH 6, citrato-H com pH natural (3,9) e uma solução a pH 6 sem adição de ácidos orgânicos durante um período de 8 horas. *Coeficiente de variação. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%, ns: não apresenta diferença significativa estatisticamente

Conforme o exposto na análise da solubilização da estruvita CG, o mesmo pode ser aplicado para a solubilização da EN. Desta forma, para ser possível observar influência dos ácidos orgânicos na solubilização, seria necessário utilizar uma concentração superior destes compostos comparada a do presente estudo. No entanto, isto não corresponderia a realidade das taxas de ácidos orgânicos presentes nos solos que podem ser menores que 50μM de acordo com Ryan et al. 2014. Talboys et al. (2016) encontraram resultados da influência da solubilização de ácidos orgânicos em amostra de estruvita, porém com a utilização de uma concentração de 1mmol L^{-1}, sendo esta superior a utilizada no presente estudo que foi de 0,1mmol L^{-1}.

4.3.4 Porcentagem de Solubilização das Estruvitas em Diferentes Valores de pH e Ácidos Orgânicos

A porcentagem de P e NH_4 solubilizado por meio do tratamento da EP em soluções com diferentes valores de pH foi superior quando comparado as estruvitas EN e CG (Figura 12 A e Figura 12 C). As estruvitas EN e CG, apresentaram diferenças estatísticas entre si em relação a liberação de P e NH_4 apenas quando foram tratadas com a solução a pH 6 (Figura 12 A e Figura 12 C), em que a EN obteve maior porcentagem de solubilização de P e

NH_4 (Figura 12 A e 12 C). Em relação aos teores de Mg, a EP apresentou maior porcentagem de liberação de Mg quando comparada a CG somente quando estas foram tratadas com a solução de pH 7. A EN, por sua vez, apresentou maior liberação de Mg em comparaçãoa CG somente em pH 6 (Figura 12 B).

De acordo com Phan et al. (2009) a solubilidade de produtos fosfatados proveniente da reciclagem de P de águas residuárias apresentam diferenças em sua composição química que é influenciada pelos processos adotados de tratamentos químicos para a precipitação.

Os resultados de dissolução da CG por meio da porcentagem de P dissolvido em solução são coerentes com os resultados obtidos por Massey et al., (2009). Estes autores observaram que cerca de 40% do P da estruvita foi solubilizado quando se utilizou soluções com valor de pH de 5,9 e 7. Entretanto em pH 8 obtiveram 15% de P dissolvido, valor inferior ao encontrado no presente estudo.

A estruvita tende a apresentar menor solubilidade quando a solução contém os mesmos íons que a constitui devido ao efeito de íon comum. Por outro lado, a solubilidade aumenta na presença de íons distintos da sua composição. Desta forma, pode-se afirmar que quanto maior o número de íons presentes em solução, maior será a força iônica e maior o Kps (Rahaman 2006, Andrade e Schuiling, 2001). Possivelmente, o produto de solubilidade da EP é superior ao das estruvitas CG e EN, pois a EP apresenta outros compostos além de estruvita. O produto de solubilidade não é de fácil determinação, devido alguns fatores que devem ser levados em consideração como a formação de complexos, efeito de íon comum e efeito da força iônica (Bhuiyan et al., 2007).

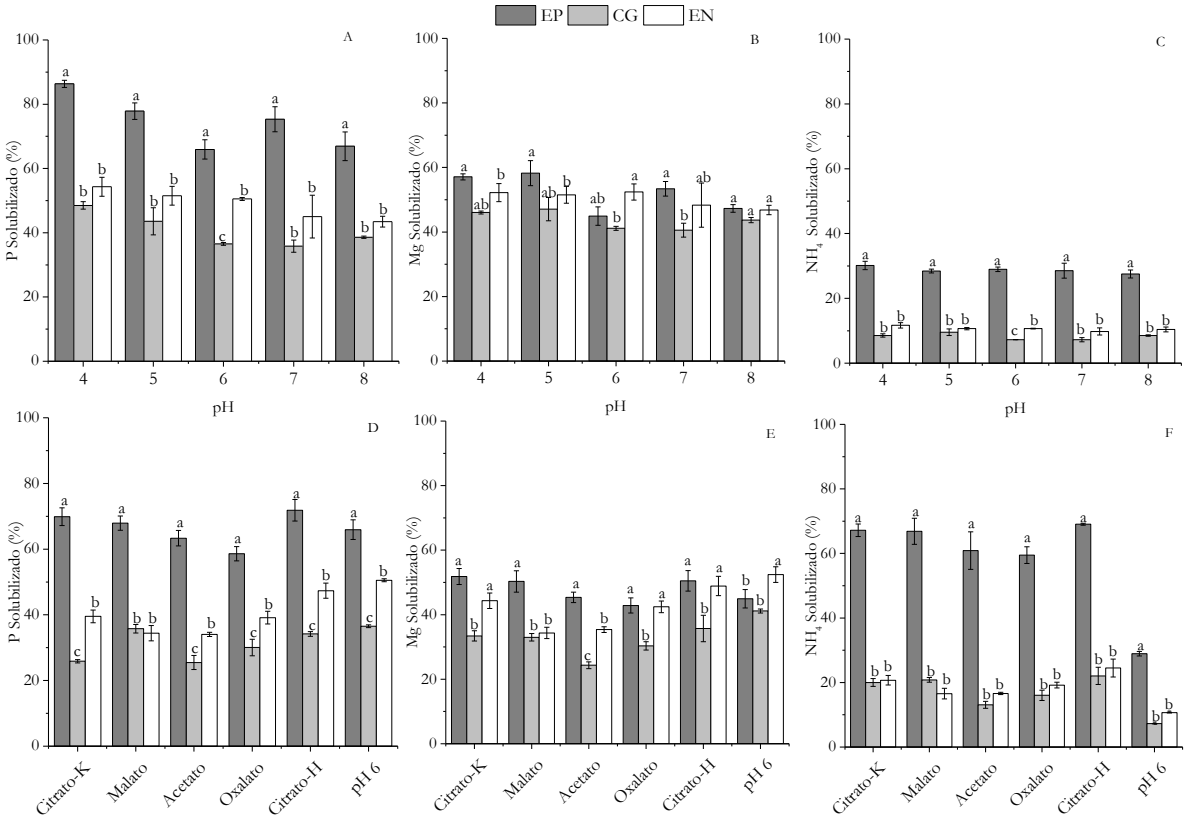


Figura 12. Porcentagem solubilizada de: A; fósforo (P), B; magnésio (Mg), C; amônio (NH_4), das estruvitas EP, EN e CG, obtida pela solubilização em soluções com diferentes valores de pH: 4, 5, 6, 7 e 8 e porcentagem solubilizada de: D; fósforo (P) E; magnésio (Mg), e F; amônio (NH_4), obtida pela solubilização em soluções com diferentes ácidos orgânicos: citrato-K, malato, acetato, oxalato a pH 6 e citrato-H com pH natural (3,9) e uma solução a pH 6 sem adição de ácidos orgânicos. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%

A porcentagem de solubilização de P e NH_4 da EP, por meio do tratamento com soluções contendo diferentes ácidos orgânicos, apresentou a mesma tendência em todos tratamentos, em que se obteve a maior porcentagem de solubilização comparada com as estruvita EN e CG (Figura 12 D e Figura 12 F).

Em relação a solubilização de P, a EN apresentou maior porcentagem de solubilidade que a CG em todos tratamentos, exceto, quando se utilizou malato (pH 6), em que es porcentagens de liberação foram iguais estatisticamente.

A porcentagem de solubilização de Mg da EP foi superior e apresentou diferença estatística entre a estruvita CG em todos os tratamentos. Em comparação com a EN, a estruvita EP foi superior e apresentou diferenças estatísticas quando foram submetidas aos tratamentos em soluções contendo malato e acetato (pH 6), (Figura 12 E).

Quanto a porcentagem de solubilização de NH_4, não foram encontradas diferenças estatísticas entre as estruvitas EN e CG em todos os tratamentos, estas se diferenciaram estatisticamente apenas da EP, em que apresentaram menores porcentagens de solubilização de NH_4 (Figura 12 F).

4.4 Conclusões

As estruvitas apresentaram similaridades em relação a solubilidade em função de pH. Com exceção do NH_4, os maiores teores em solução dos elementos P e Mg foram observados em valores mais baixos de pH. De forma geral a menor liberação de P é acompanhada pela menor liberação de Mg para a solução.

A liberação do NH_4 não foi afetada com a alteração do pH, entretanto, sua solubilidade foi influenciada pela ação dos ácidos orgânicos, por meio das reações de complexação entre eles e posterior liberação.

Os ácidos orgânicos apresentam pouca influência na liberação de P e Mg, sendo muitas vezes igual a solubilização sem a adição destes compostos.

A estruvita EN e CG apresentaram porcentagem de solubilização dos componentes bastante próximos, porém inferiores a porcentagem de solubilização da estruvita EP.

REFERÊNCIAS

Amaral, L.F., Salomão, R., Frollini, E., Pandolfelli, V.C. (2007) Mecanismos de hidratação do oxido de magnésio. Cerâmica 53, 368-372.

Andrade, A., Schuiling, R.D., (2001). The chemistry of struvite crystallization. Mineralogical Journal 23, 37 - 46.

Babić Ivančić, V., Kontrec, J., Kralj, Damir; Brečević, Ljerka (2002) Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. Croatica Chemica Acta, 75 (1), 89-106.

Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S. e Beckie, R.D. (2007) A solubility and thermodinamic study of struvite. Environmental Technology 28(9), - 1015-1026.

Crutchik, D., Garrido, J.M. (2016) Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation. Chemosphere 154, 567-572.

Degryse, F., Baird, R., da Silva, R.C., McLaughlin, M.J. (2016) Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess. Plant and Soil, 410(1), 139-152.

Ferraris, G., Fuess, H., Joswig, W. (1986) Neutron diffraction study of MgNH4PO4*6H2O (struvite), and survey of water molecules donating short hydrogen bonds. Acta Crystalographica, Section B, 42, 253-258.

Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. Ciência e Agrotecnologia (UFLA), 35;6, 1039-1042.

Gustafsson, J.P. (2015). Visual MINTEQ 3.1. Freeware chemical equilibrium model for the calculation of metal speciation, solubility equilibria, sorption etc. for natural waters. Division of Land Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden.

Lindsay, W.L., Vlek, P.L.G., Chien, S.H. (1989) Phosphate Minerals. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. Minerals in soil environments, Madison, 2, 1089-1126.

Massey, M.S., Davis, J.G., Ippolito, J.A., Sheffield, R.E. (2009) Effectiveness of recovered magnesium phosphates as fertilisers in neutral and slightly alkaline soils. Agronomy Jounal 101(2), 323–329.

Mulvaney, R.L. (1996) Nitrogen Inorganic forms. In: Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E. Methods of soil analysis. Part 3. SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI 1123–1184.

Murphy, J. Riley, J. P. (1962) A modified single solution methods for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, Oxford, 27(1), 31-36.

Phan, L., Weichgrebe, D., Urban, I., Rosenwinkel, K., Gunther, L., Dockhorn, T., Dichtl, N., Muller, J., Bayerle, N. (2009) Empirical evaluation of nutrient recovery using seaborne technology at the wastewater treatment plant Gifhorn. In: Ashley, K., Mavinic, D., Koch, F. (eds) International conference on nutrient recovery from wastewater streams. IWA Publishing, London, 567–577.

Rahaman, M.S., Mavinic, D.S., Bhuiyan, M.I.H., Koch, F.A. (2006) Exploring the determination of struvite solubility product from analytical results. Environmental Technology 27(9), 951-961.

Ryan, P.R. James, R.A., Weligama, C., Delhaize, E., Rattey, A., Lewis, D.C., Bovill, W.D., McDonald, G., Rathjen, T.M., Wang, E., Fettell, N.A., Richardson, E. (2014) Can citrate efflux from roots improve phosphorus uptake by plants? Testing the hypothesis with near-isogenic lines of wheat. Physiologia Plantarum 151, 230-242.

Song, Y., Dai, Y., Hu, Q., Yu, X., Qian, F. (2014) Effects of three kinds of organic acids on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization from synthetic swine wastewater. Chemosphere 101, 41-48.

Taghipour, M., Jalali, M. (2013) Effect of low-molecular-weight organic acids on kinetics release and fractionation of phosphorus in some calcareous soils of western Iran. Environmental Monitoring and Assessment 185(7), 5471-5482.

Talboys, P.J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J.R., Jones, D.L., Withers, P.J.A. (2016) Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? Plant and Soil 401(1-2), 109-123.

Weast R (1970) CRC handbook of chemistry and physics. Press, Cleveland. Ed. 51 – 2364.

Yu, R., Ren, H., Wang, Y., Ding, L., Geng, J., Xu, K., Zhang, Y. (2013) A kinetic study of struvite precipitation recycling technology with $NaOH/Mg(OH)_2$ addition. Bioresource Technology 143, 519-524.

5 DIFUSÃO DE FÓSFORO E SOLUBILIZAÇÃO DE ESTRUVITA SOB CULTIVO DE TRIGO E SOJA

Resumo

Fertilizantes fosfatados produzidos a partir da reciclagem de dejetos podem ser considerados como fontes sustentáveis de nutrientes para agricultura. No presente trabalho, em um primeiro estudo, foi avaliada a solubilização e realizada a avaliação agronômica de três tipos de estruvita: uma comercial - Crystal Green® (CG); uma estruvita formada naturalmente em rede de tratamento de esgoto de uma granja de suínos (EN) e uma estruvita precipitada em laboratório a partir de excretas de aves por um processo termo-químico (EP). Os resultados foram comparados com fonte de P solúvel – Superfosfato triplo (TSP). Um segundo estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a difusão de P no solo a partir de uma estruvita e uma fonte de P solúvel – TSP, ambos marcados isotopicamente. O primeiro experimento foi realizado em casa de vegetação sob o cultivo de trigo e soja por 38 dias, em vasos contendo um Cambissolo Eutrófico, classe textural média arenosa. Os fertilizantes fosfatados foram aplicados na dose de 25 mg de P por vaso, correspondente a recomendação para produtividade de grãos de 3 Mg ha^{-1} de trigo e soja. A avaliação da solubilização das fontes fosfatadas no solo foi realizada ao longo do ciclo das culturas com coleta da solução do solo por meio dos dispositivos Rhizons® acondicionados a 3 cm da superfície do solo. A solução foi coletada com intervalo de 4 dias até o 38º dia de cultivo. Ao final do experimento foi determinada a produção de massa seca, o teor acumulado de P nos tecidos das plantas, além da eficiência relativa das estruvitas (eficiência relativa dos fertilizantes - ERF) em relação ao TSP. No segundo experimento, foi realizada marcação isotópica com ^{33}P no fertilizante superfosfato triplo e na estruvita, sendo denominados de ^{33}TSP e ^{33}ST respectivamente. Estas fontes fosfatadas foram aplicadas no solo acondicionado em micropotes em uma câmara com umidade relativa de 100%, durante 21 dias. As coletas de solo foram realizadas no 1º, 7º, 14º e 21º dias após a adubação, sendo coletadas amostras a cada 1 mm até a profundidade de 10 mm e, a partir desta, a cada 5 mm até a profundidade de 30 mm. O P foi extraído de acordo com o método proposto por Olsen et al. (1954), seguido por uma extração ácida em HCl 1 mol L^{-1} e determinada a intensidade de ^{33}P. A estruvita EP apresentou menor solubilidade no solo que o TSP, porém maior que as amostra CG e EN. Na avaliação agronômica, o fertilizante TSP apresentou maior massa seca e maiores teores de P no tecido em comparação aos demais fertilizantes, no entanto, os demais fertilizantes não promoveram sintomas de deficiência nas plantas. .A estruvita precipitada apresentou 80% de eficiencia em relação ao TSP. Os resultados mostram que a estruvita EP representa um excelente potencial como fertilizante de liberação lenta, devido a menor solubilização quando aplicada no solo, comparada ao TSP. Em relação a difusão do P, o ^{33}TSP apresentou maior movimentação de P no solo em comparação à ^{33}ST.

Palavras-chave: Fertilizante fosfatado; Acúmulo de P em trigo e soja; Eficiência dos fertilizantes; Liberação lenta de fósforo

Abstract

Phosphate fertilizers produced from waste recycling can be considered as sustainable sources of nutrients for agriculture. In this study, initially it was evaluated the solubilization and agronomic evaluation of three types of struvite: one commercial - Crystal Green® (CG); A struvite naturally formed in a sewage treatment pipelines of a swine farm (NS) and a precipitated struvite in laboratory from chicken manure by a thermochemical process (PS). The results were compared with soluble P source - Triple Superphosphate (TSP). A second study was carried out to evaluate the diffusion of P in the soil from a struvite and a source of soluble P - TSP, both isotopically labelled. The first experiment was carried out in a greenhouse under wheat and soybean cultivation for 38 days, in pots containing an Eutrophic Cambisol, sandy medium textural class. Phosphate fertilizers were applied at the dose of 25 mg of P per pot, corresponding to the recommendation for grain yield of 3 Mg ha^{-1} of wheat and soybean. The solubilization evaluation of phosphate sources was done by means of the soil solution sampling with the devices Rhizons® conditioned to 3 cm of the ground surface in direct contact with the fertilizers. The solution was collected each 4 days intervals until the 38th day of cultivation. At the end, dry matter production, accumulated P content in the plant tissues and the relative efficiency of the struvite (relative efficiêncy fertilizer - REF) were evaluated in relation to TSP. In the second experiment, isotopic labelling with ^{33}P in triple superphosphate fertilizer and in struvite was performed, being called ^{33}TSP and ^{33}ST respectively. These phosphate sources were applied to the soil packed in micro-pots in a chamber with 100% relative humidity for 21 days. Soil samples were collected at 1st, 7th, 14th and 21st days after fertilization, sampling every 1 mm to a depth of 10 mm and from this, every 5 mm to a depth of 30 mm. The P was extracted according to the method proposed by Olsen et al. (1954), followed by an acid extraction in 1 mol L^{-1} HCl, being analyzed the ^{33}P intensity. The struvite PS showed lower solubility than TSP in the soil, but higher than the struvites CG and EN. In the agronomic evaluation, the TSP presented higher dry matter production and higher levels of P in tissue in comparison to the other fertilizers, however, the other fertilizers did not promote

deficiency symptoms in plants. The synthesized struvite showed 80% efficiency in relation to TSP. The results show that the SP struvite represents an excellent potential as slow release fertilizer, due to the lower solubilization when applied to the soil, compared to the TSP. In relation to the diffusion of the P, the ^{33}TSP presented higher soil P movement compared to ^{33}ST.

Keywords: Phosphate fertilizer; P accumulation in wheat and soybean; Efficiency of fertilizers; Slow release of phosphorus

5.1 Introdução

O fósforo é um dos principais nutrientes limitantes para altas produtividades das culturas agrícolas (Elser et al., 2007). A fixação de P na fração argila do solo e sua precipitação como compostos insolúveis são considerados os principais fatores que limitam a disponibilidade de P para o adequado desenvolvimento das culturas agrícolas (Khademi et al., 2010). O P apresenta pouca disponibilidade além de baixa mobilidade no solo devido às reações de adsorção por óxidos e hidróxidos de Fe e Al, principalmente em solos altamente intemperados. Estas reações contribuem para a manutenção dos baixos níveis disponíveis de P para as plantas (DeLonge et al., 2013). Grande parte da absorção de P pelas raízes das plantas se deve à difusão que ocorre na solução do solo (Santner et al., 2015). Essa difusão e sua disponibilidade no solo são influenciadas pela mineralogia, conteúdo de argila, concentração no solo, bem como pela umidade e densidade do solo (Hinsinger et al., 2011).

As principais fontes deste elemento são de origem mineral, em reservas de rochas fosfatadas, caracterizadas como fontes não renováveis. Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para viabilizar a produção de novos fertilizantes a partir da reciclagem de dejetos de animais e até de dejetos humanos, com o objetivo de reduzir a exploração das fontes naturais não renováveis (Cordell et al., 2009, Cabeza et al., 2011, Achat et al., 2014a).

A obtenção de fertilizantes minerais por meio da reciclagem de dejetos de animais pode ser feita através do processo de precipitação química. Estes fertilizantes podem conter concentração de P próxima a concentração de fertilizantes como o superfosfato triplo (TSP) (20-21% P) ou as rochas fosfatadas (12-13% P), em que o produto precipitado pode conter de 7 a 18% de P (Cabeza et al., 2011, Antonini et al., 2012). Alguns estudos feitos com azevém e trigo têm mostrado que os fertilizantes provenientes da reciclagem podem ter baixa solubilidade e podem não solubilizar de forma compatível para uma nutrição adequada das plantas, principalmente no início do desenvolvimento das culturas (Achat et al., 2014a, Talboys et al., 2016).

A estruvita é um mineral que pode se precipitar naturalmente em plantas de tratamento de dejetos e pode provocar inclusive o entupimento de canos e dutos da rede de tratamento. No decorrer dos anos, a síntese de estruvita tem despertado interesse como um método para recuperar P de águas residuárias, devido ao seu potencial de uso como fertilizante (Le Corre et al., 2009). De maneira geral, a estruvita é pouco solúvel em ambientes com pH mais alcalino (Bhuiyan et al., 2007), no entanto, pouco se sabe sobre a solubilidade e liberação do P deste mineral no solo (Degryse et al., 2016). Devido a sua baixa solubilidade comparada a fertilizantes como o superfosfato triplo (TSP) ou monoamônio fosfato (MAP), a estruvita atualmente comercializada é caracterizada como um fertilizante de liberação lenta.

As plantas possuem mecanismos como a exsudação de ácidos orgânicos e alteração do pH pela extrusão de H^+ pelas raízes, que podem melhorar a eficiência na aquisição de P do solo. Os ácidos orgânicos como ácido cítrico, málico, malônico, oxálico, succínico e tartárico, presentes nos exsudatos das plantas, podem aumentar a absorção de P pelas plantas (Jones, 1998, Ryan et al., 2001), mas a resposta de ácidos orgânicos na solubilização de P é altamente dependente da concentração exsudada (Khademi et al., 2010). Estes compostos orgânicos liberados no solo podem ocupar os sítios de sorção no solo, inibindo a adsorção do ortofosfato, formando complexos com

alumínio (Al), ferro (Fe) e cálcio (Ca) (Ryan et al., 2014a, b), aumentando assim a solubilidade dos compostos fosfatados. Alguns estudos mostram que a concentração de ácidos orgânicos deve ser superior a 1Mm para solubilizar quantidades significativas de P (Khademi et al., 2010), porém nos ecossistemas agrícolas, a taxa natural de ácidos orgânicos é entre 1μM a 50 μM (Drever et al., 1997, Ryan et al., 2001), o que torna esse mecanismo em condições naturais ineficiente para solubilização do P.

O objetivo deste estudo foi avaliar a solubilização de estruvitas no solo sob o cultivo de diferentes culturas, pela da determinação da cinética de liberação de P, avaliação agronômica das plantas por meio da quantificação de massa seca, teor acumulado de P e efeciencia relativa das estruvitas em relação ao TSP, além da difusão de P proveniente da estruvita em comparação com o superfosfato triplo ambos com marcação isotópica.

5.2 Material e Métodos

O estudo foi conduzido sob o cultivo de trigo, cultivar Siskin, e de soja, cultivar Pripyat, com sementes pré-inoculadas, ambas adaptadas para o Norte do Reino Unido. O Experimento foi implantado em casa de vegetação no Centro de Pesquisa em Meio Ambiente do País de Gales (ECW), Universidade de Bangor, Bangor, UK, durante um período de 38 dias entre os meses de julho e agosto de 2016. A temperatura média das mínimas na casa de vegetação durante o período foi 20ºC e a temperatura média das máximas foi de 25ºC.

O solo utilizado no experimento foi coletado na camada de 0-20 cm de um Cambissolo Eutrófico, classe textural média arenosa, da Fazenda experimental Henfaes, da Universidade de Bangor, Abergwyngregyn, País de Gales.

O solo foi seco ao ar, destorroado, peneirado em peneira de malha de 2 mm, homogeneizado e caracterizado quanto aos atributos químicos e granulométricos no Laboratório de análises de solo do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP (Tabela 11). A análise química do solo foi realizada segundo Raij et al. (2001). A análise granulométrica (argila, silte e areia) foi determinada pelo método do densímetro (Embrapa, 1997).

Tabela 11 - Análise química e granulométrica do solo utilizado nos experimentos

pH	**Ca**	**Mg**	**Al**	**H+Al**	**SB**	**CTC**		**V**	**m**	**MO**
$CaCl_2$		----------		mmol$_c$ dm^{-3}	----------			--------%-------		g dm^{-3}
5,3	36	3	<1	38	41,2	79,2		52	2	34
K	**P**	**S**	**B**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Zn**	**Argila**	**Silte**	**Areia**
----------				mg dm^{-3}	----------			----------g kg^{-1}----------		
2,2	24	7	0,25	1,2	110	21,8	1,2	178	235	587

pH em $CaCl_2$, com relação solo: solução de 1:2,5; matéria orgânica (MO) pela oxidação do carbono com dicromato de potássio, determinada por colorimetria e conversão (C x 1,72); e Extração com resina trocadora de íons (P, Ca, Mg, K); (H + Al) determinado por correlação com pH SMP. Extração em água quente (B); Extração em DTPA (Cu, Fe, Mn, Zn); extração em acetato de amônio 0,5 mol L^{-1} em ácido acético 0,25 mol L^{-1} (S). V% (saturação por bases) e m% (saturação por alumínio).

O estudo de difusão de P proveniente das amostras ^{33}ST e do ^{33}TSP, ambas marcadas com ^{33}P, foi conduzido em bancada, no mesmo laboratório/departamento da Universidade de Bangor, Bangor, UK, com temperatura ambiente (20ºC), com o mesmo solo utilizado no experimento de casa de vegetação.

A capacidade de campo do solo foi determinada pela diferença de peso do solo úmido e solo seco, acondicionado em funil com filtro de papel de filtração lenta. Desta forma, utilizou-se 20 g de solo, em que foi adicionado água até o início da drenagem, sendo esta de, aproximadamente, 25 mL de água. Após um período de 48 horas de drenagem, foi efetuada a pesagem. A capacidade de campo foi determinada pela fórmula U%=Msu – Mss / Mss, a qual foi de 55%, em que U = umidade; Msu = massa de solo úmido; Mss = massa de solo seco.

Com a finalidade de elevar o pH do solo à 6, este foi incubado com calcário, aplicado na dose de 7,5 g por vaso, segundo recomendação da Associação de Calcário Agrícola do Reino Unido (Ala UK, 2016). Esta recomendação é baseada na utilização de um calcário com poder de neutralização (PN) de 40 a 54%, com granulometria de 150 micromesh. Após a aplicação e homogeneização de calcário, a umidade do solo foi mantida a 60% da capacidade de campo. Uma semana após a incubação foram retiradas subamostras, para compor uma amostra final a ser analisada quanto ao valor de pH, sendo este correspondente à 6,3 determinados em $CaCl_2$. Desta forma, com o pH ajustado para o adequado desenvolvimento das culturas, o solo foi preparado novamente quanto a secagem e peneiramento.

A capacidade máxima de adsorção de P neste solo foi definida por meio de um ensaio de isoterma de adsorção de Langmuir, de acordo com o método proposto por Oburger et al. (2011) utilizando ^{33}P (American Radiolabelled Chemicals - St Louis, MO, USA), com atividade específica de 111 TBq/mmol. A isoterma obtida foi classificada como isoterma do tipo L (Figura 13). A isoterma do tipo L indica que o adsorbato tem uma alta afinidade pela superfície do solo, no entanto, com o aumento da concentração deste a afinidade pela superfície do solo decresce (Essington, 2003).

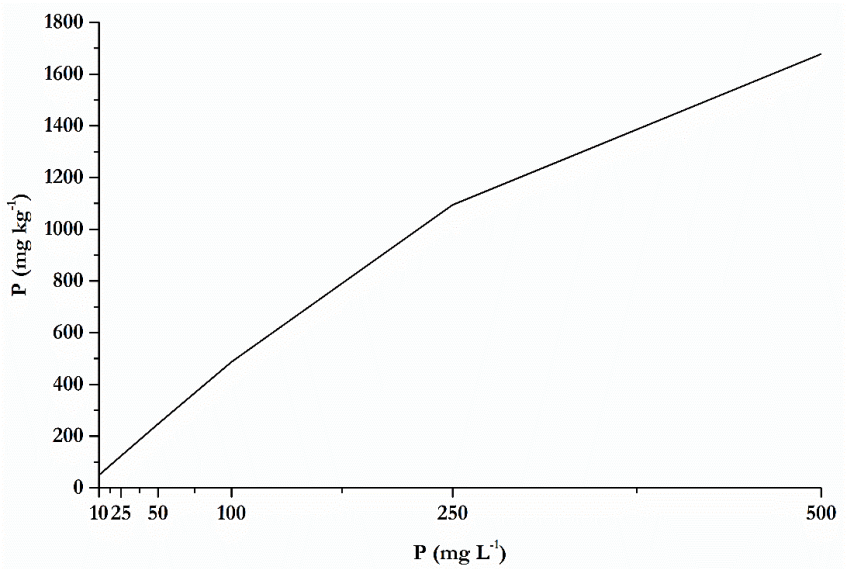


Figura 13. Isoterma de adsorção caracterizando a retenção de fósforo no solo por meio do modelo de Langmuir

5.2.1 Fertilizantes

Os fertilizantes utilizados nos experimentos foram o superfosfato triplo (TSP), e três amostras de estruvita denominadas como produto precipitado composto por estruvita e sulfato de potássio (EP); estruvita formada naturalmente em rede de tratamento de esgoto de uma granja de suínos (EN), fornecida pela Embrapa Aves e Suínos de Concórdia-SC e uma estruvita comercial denominada de Crystal Green® (CG), fornecida pela empresa Ostara. O teor de P do TSP foi de 20,4%. Os teores totais dos nutrientes das amostras CG e EN determinados foram: 12,8 e 12,7% (P), 11,6 e 11,3% (Mg) e 5,8 e 5,9% (N) respectivamente. Os teores totais dos componentes da amostra EP determinados foram: 7,6% (P), 7,1% (Mg), 1,8% (N), 17% (K) e 6,5% (S).

A estruvita Crystal Green® foi utilizada em sua forma comercial de grânulos com diâmetro ente 2 a 2,4 mm. A Estruvita Natural foi utilizada na forma de cristais, conforme encontrada em seu ambiente de formação. A estruvita precipitada em laboratório foi utilizada na forma de pastilhas confeccionadas em um microprato, utilizando pressão constante e umidade para a formação das mesmas, pois esta, sendo um produto precipitado sinteticamente,

encontrava-se em pó (Figura 14). Este procedimento foi adotado com a finalidade de aproximar o produto em uma forma comercial, para evitar as possíveis influências da aplicação de produto em pó no solo.

Figura 14. Forma física das amostras das estruvitas utilizadas no presente estudo

5.2.2 Cinética de Liberação de Fósforo e Avaliação Agronômica

O solo corrigido foi acondicionado em vasos plásticos com diâmetro superior de 13,5 cm e altura de 18 cm, em que foram utilizados 1,4 kg de solo em cada vaso, mantidos sobre bancadas em casa de vegetação com temperatura controlada. Após o preenchimento dos vasos com solo, a umidade destes foi elevada a 60% da capacidade de campo com adição de água deionizada, durante uma semana antecedendo o início da execução do experimento, para aclimatação do solo, e mantido ao mínimo de 50% da capacidade de campo durante todo o período do experimento.

Cada tratamento (EP, CG, EN, TSP), além de um tratamento controle sem adição de fertilizante fosfatado, foi conduzido com três repetições, totalizando 15 unidades experimentais para cada cultura (trigo e soja). O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado.

Antes de realizar a semeadura e adubação foram instalados, à três cm de profundidade, os dispositivos para a coleta da solução. Tais dispositivos, denominados Rhizons, produzidos por Rhizosphere Research Products B.V., foram utilizados para a coleta da solução do solo, com o objetivo de avaliar a solubilização de P dos fertilizantes em estudo. Estes dispositivos eram constituídos por uma membrana porosa, com diâmetro dos poros entre 0,12-0,18 μm, com 5 cm de comprimento e um tubo de fibra de vidro com 12 cm, com extremidade para o acoplamento de agulha. Nesta extremidade, foram utilizadas agulhas da marca BD Microlance™, com diâmetro de 1,2 mm e comprimento de 40 mm. Para a coleta da solução as agulhas eram acopladas em frascos com vácuo pré-determinado Vacutest®, com capacidade de armazenagem de 9 mL de solução.

Após a fixação inicial dos Rhizons ao solo, foram aplicados diretamente em contato com estes dispositivos 25 mg de P em cada unidade experimental, sendo esta dose equivalente à 40 kg ha^{-1} de P_2O_5, de acordo com o Boletim 100 (RAIJ et al., 1997), considerando uma recomendação para a cultura trigo com produtividade estimada de 2,5 a 3,5 Mg ha^{-1} e para a cultura da soja com expectativa de produtividade de 2,5 à 3 Mg ha^{-1}. Todas as fontes fosfatadas utilizadas para a adubação das unidades experimentais foram aplicadas diretamente em contato com os rhizons, incorporadas à 3cm da superfície do solo (Figura 15 A).

Logo após a adubação com as fontes fosfatadas foi realizada a semeadura. Em cada unidade experimental foram colocadas 8 sementes de trigo a uma profundidade aproximada de 2 cm. O mesmo procedimento foi adotado no experimento com soja. Em sequência, a umidade do solo nos vasos foi ajustada a 60% da capacidade de campo e, uma hora após, foi realizado o acoplamento dos frascos com vácuo nos dispositivos com agulhas (Figura 15 B) e a coleta da solução foi realizada 24 horas após. Seguindo esse procedimento, foram realizadas mais 9 coletas em intervalos de 4 dias, totalizando 10 coletas até o final do experimento (38 dias).

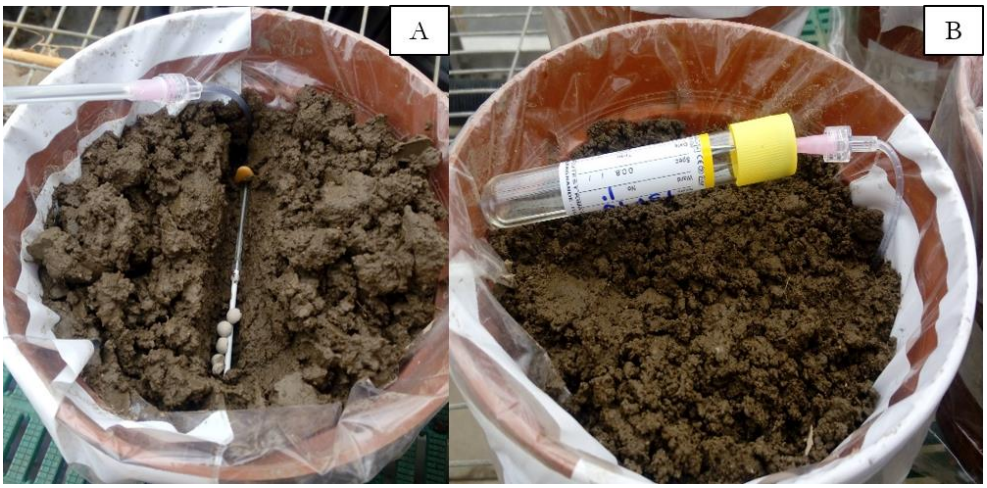


Figura 15. A: Aplicação das fontes fosfatadas diretamente em contato com os rhizons. B: Acoplamento dos tubos com vácuo nas seringas para a coleta da solução do solo

A germinação de ambas as culturas se iniciou no terceiro dia após a semeadura. Ao sétimo dia, com as plantas totalmente germinadas, foi feita a adubação para a suplementação dos demais nutrientes, de acordo com o Boletim 100 (RAIJ et al., 1997) em ambas as culturas. Para a cultura do trigo foi aplicado uma dose de potássio (K) equivalente de 20 kg ha^{-1} de K_2O; o nitrogênio (N) foi aplicado na dose equivalente a 30 kg ha^{-1}, fornecidos em solução. A fonte utilizada para K e para N foi o cloreto de potássio (KCl) e o nitrato de amônio (NH_4NO_3), respectivamente. O enxofre (S) foi aplicado na dose equivalente de 10 kg ha^{-1} de S, por meio de sulfato de cálcio ($CaSO_4.2H_2O$) exceto nas unidades experimentais que foram fertilizadas com estruvita EP, pois com esta fonte foi possível fornecer todo S necessário para a cultura de acordo com a recomendação.

Para a cultura da soja, o nutriente K, foi aplicado na dose equivalente de 50 kg ha^{-1} e o S aplicado na dose equivalente de 45 kg ha^{-1} de S, por meio de sulfato de cálcio ($CaSO_4.2H_2O$) nas unidades experimentais fertilizadas com as fontes TSP, CG e EN. Nas unidades que foram fertilizadas com EP foi necessária menor complementação da adubação com $CaSO_4.2H_2O$, uma vez que a estruvita EP forneceu parte do S exigido pela cultura, não sendo necessário a aplicação da dose total de S por meio da utilização de $CaSO_4.2H_2O$.

As unidades experimentais dos cultivos de trigo e soja sob adubação com estruvita EP não foram suplementadas com K. Este procedimento foi adotado por que a estruvita (EP) apresentou teores suficientes deste elemento para suprir as necessidades da soja. No entanto, para a cultura do trigo o fornecimento de K nas unidades adubadas com EP foi acima do recomendado. No tratamento controle, foram aplicados apenas os nutrientes N, K e S, nas doses seguindo a recomendação omitindo a adubação fosfatada.

No oitavo dia após a semeadura foi realizado o raleio das plântulas de trigo e soja, deixando apenas duas plantas mais vigorosas por vaso (Figura 16 A e (Figura 16 B).

Figura 16. Momento do desbaste das plântulas no estágio inicial de desenvolvimento. A: trigo, B: Soja

Ao final do experimento, foi avaliada a produção de MS e acúmulo de nutrientes, tanto na parte aérea como no sistema radicular da soja e do trigo. As plantas foram coletadas e separadas em parte aérea e sistema radicular, sendo as raízes lavadas com auxílio de peneiras de malha de 4mm, 2mm, 1mm e 0,5mm em água corrente. Após o preparo, as partes das plantas foram secas em estufa com ventilação forçada de ar a 60ºC até completa secagem, para posterior quantificação da massa seca (raiz e parte aérea), análise do teor de P e avaliação da eficiência relativa das estruvitas (eficiência relativa dos fertilizantes - ERF), em relação ao TSP. O teor de P do tecido vegetal das plantas foi determinado segundo metodologia (Malavolta et al., 1997) no Instituto brasileiro de Análises (IBRA) em Campinas- Brasil.

Os dados de massa seca, teor total acumulado de P nas plantas, bem como a eficiência relativa das estruvitas, em relação ao TSP, foram submetidos à análise de variância e quando $P \leq 0,05$ as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% com o programa estatístico SISVAR 5.6. (Ferreira, 2011).

5.2.3 Difusão de Fósforo no Solo da estruvita

O ensaio de difusão de P no solo foi conduzido com uma amostra da camada de 0-20 cm de um Cambissolo Eutrófico, classe textural média arenosa, coletado na Fazenda experimental Henfaes da Univesidade de Bangor, Abergwyngregyn, País de Gales, sendo este o mesmo solo utilizado na avaliação agronômica e solubilização dos fertilizantes no solo realizado em casa de vegetação. O ensaio de difusão de P no solo foi realizado em micropotes, confeccionados a partir de tubos falcon com 5cm de altura, com a extremidade fechada com filme de PVC, em que foi acondicionado 28g de solo seco em cada tubo. Em seguida, a umidade deste solo foi elevada a 60% da capacidade de campo, com água destilada.

Os tratamentos foram compostos pelos fertilizantes fosfatados ^{33}ST e ^{33}TSP, ambos com marcação isotópica ^{33}P, além de um tratamento controle sem aplicação de fertilizante. Para assegurar a marcação isotópica na amostra ^{33}ST, foi realizada a precipitação sintética de estruvita em Becker com capacidade de 2 L, em que se fez o preparo de uma solução composta por fosfato de amônio ($NH_4H_2PO_4$) e cloreto de magnésio ($MgCl_2$) na proporção de 1,4:1, em seguida foi adicionado 1µL ^{33}P com atividade equivalente de 185 kbq e mantido por agitação durante 10 minutos. Após este procedimento, foi realizado o ajuste do pH com adição de uma solução de NaOH 1 mol L^{-1}, desta forma, a solução permaneceu sob agitação por uma hora, seguido por um período em repouso de 4 horas. Ao final deste período a solução foi filtrada em filtro de filtração lenta para promover a recuperação do precipitado e, em seguida, secado em estufa com ventilação forçada a uma temperatura de 40ºC.

O fertilizante TSP foi dissolvido em água em uma relação 1:20, mantido sob agitação por 30 minutos e, após, foi adicionado 1μL ^{33}P com atividade equivalente de 185 kbq. Esta solução foi mantida novamente sob agitação durante 10 minutos e, posteriormente, seca em estufa com ventilação forçada a uma temperatura de 80ºC.

Foram aplicados 0,25 g de cada fertilizante marcado com ^{33}P na superfície do solo, acondicionado nos micropotes, formando uma camada uniforme em toda área. Esta quantidade de fertilizante foi definida para garantir a detecção da atividade de ^{33}P pelo equipamento de análise isotópica. Em seguida, os micropotes foram acondicionados em caixa de acrílico transparente com a base forrada com papel toalha e umedecido com água destilada para formar um ambiente saturado com 100% de umidade relativa. O filme de PVC na parte inferior dos micropotes foram perfurados (Figura 17 A) com a finalidade de manter a umidade constante das unidades experimentais, sem a necessidade de adicionar água ao solo durante a execução do experimento (Figura 17 B).

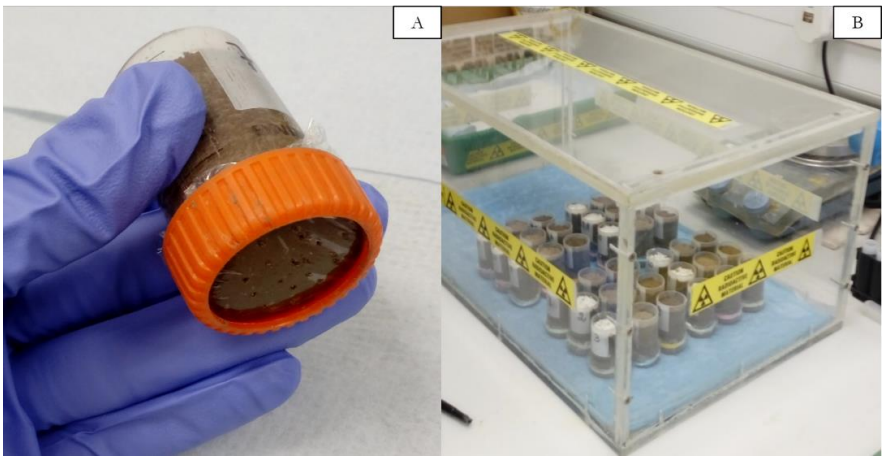


Figura 17. A: Micropote preparado com solo e filme de PVC perfurado, B: Caixa para manutenção do ambiente saturado para avaliação da difusão de P proveniente da estruvita e do fertilizante solúvel, utilizando ^{33}P como marcador molecular

Cada tratamento foi composto por três repetições e preparados para a realização de quatro coletas de de solo durante um período de 21 dias. A primeira coleta foi realizada um dia após a adubação e, as demais, realizadas ao 7º, 14º e 21º dia após a adubação. O procedimento das coletas foi realizado utilizando um sistema para elevação do solo nos micropotes e posterior fatiamento da amostra com estilete (Figura 18).

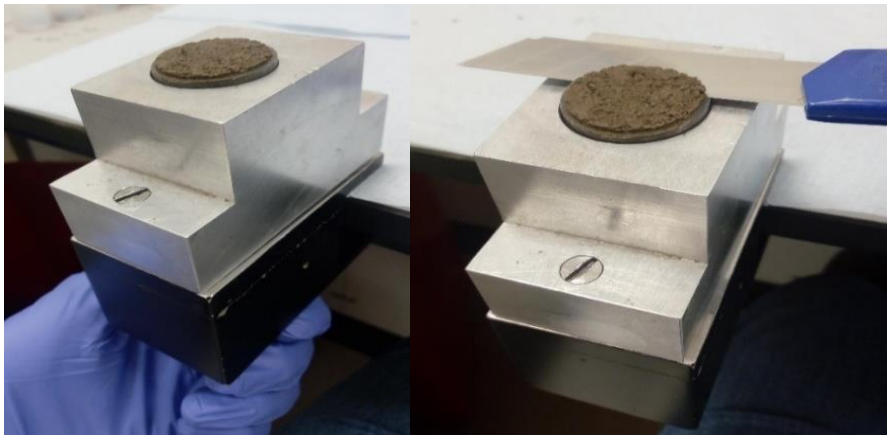


Figura 18. Procedimento de coleta das amostras des camadas de solo, de acordo com a distancia de aplicação dos fertilizantes

Todas as amostras de solo coletadas para análise da atividade do ^{33}P tiveram espessura de 1 mm. A coleta do primeiro cm de solo foi realizada por meio de fatiamento a cada 1 mm, totalizando dez amostras. Após o primeiro cm, o solo foi amostrado na profundida de 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0 cm (Figura 19). A amostragem em profundidade, foi feita por meio da retirada de uma porção de 0,4 cm, sendo esta descartada, e então realizada a coletada de uma amostra com 1 mm de espessura na profundidade especificada.

As amostras coletadas foram secas em estufa com ventilação forçada a uma temperatura de 105°C e, posteriormente, maceradas com auxílio de gral e pistilo. Com as amostras de solo preparadas, foi realizado o procedimento de extração de P inorgânico e orgânico, de acordo com o método proposto por Olsen et al. (1954), seguido por uma extração ácida em HCl 1mol L^{-1}, para efetiva extração de P inorgânico contido em fosfatos e/ou fortemente adsorvidos a fração argila do solo.

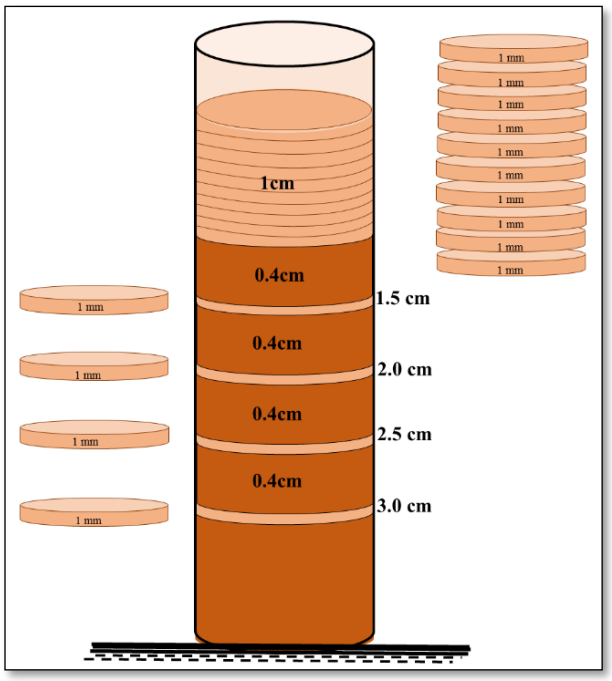


Figura 19. Esquema mostrando o procedimento de amostragem do solo nas diversas profundidades nos micropotes

A atividade do ^{33}P nas amostras foi determinada através da contagem por minuto de ^{33}P (CPM) utilizando um fluído de cintilação Optiphase 'HiSafe' 3 (Perkin Elmer, Waltham MA, USA) e análise em um equipamento contador de cintilação (Wallac 1404 liquid scintillation counter, PerkinElmer Inc). Os dados de CPM obtidos foram utilizados nos precedimentos matemáticos para a obtenção da porcentagem de P proveniente dos fertilizantes.

Os resultados foram avaliados por meio da movimentação de P em profundidade nas colunas preenchidas com solo, quanto a porcentagem de P proveniente dos fertilizantes com marcação isotópica. Os resultados das unidades experimentais correspondentes ao controle apresentaram itensidades de ^{33}P bastante inferiores comparadas às fertilizadas, sendo da ordem média de 20 CPM nos tratamentos controle e superiores a 100 CPM nas unidades fertilizadas. Desta forma, uma vez que não foram fertilizados seus resultados não foram apresentados.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Solubilização de P e Avaliação Agronômica

O estruvita EP apresentou taxa de solubilização diária de P superior às estruvitas CG e EN, porém inferior ao TSP em ambos os cultivos (Figura 20 A e Figura 20 B). O maior teor de P na solução do solo foi encontrado logo no 1º dia após a adubação, para ambos fertilizantes TSP e EP e ambas as culturas soja e trigo. Entretanto, a concentração de P em solução reduziu drasticamente no 5º dia após a adubação (Figura 20 A e Figura 20 B). De acordo com Vogel et al. (2017), a cinética de dissolução dos fertilizantes TSP e estruvita afetam rapidamente as frações de P no solo logo após a incubação, sendo observadas pequenas mudanças em períodos posteriores. Isso foi comprovado pois, após o 5º dia de experimento, o teor de P em solução não apresentou mais variações bruscas para nenhum dos fertilizantes. A partir do 5º dia após a adubação, a EP manteve a liberação de P ao longo dos 38 dias de cultivo de trigo e soja, caracterizando a liberação lenta desta estruvita e seu bom potencial para fornecer P durante o desenvolvimento das plantas. A concentração de P obtida na solução do solo referente ao tratamento EP foi inferior ao fertilizante TSP até o 13º dia após a adubação, porém, superior a liberação das outras estruvitas no mesmo período (Figura 20 A e Figura 20 B). A partir do 13º dia após a adubação, os teores de P liberados da EP foram superiores a todos os outros fertilizantes utilizados

A redução da concentração de P na solução do solo ao longo do experimento foi uma provável consequência das reações de adsorção de P à fração argila. Isto pode ser sustentado através da observação do isoterma de adsorção de Langmuir, onde o solo foi caracterizado como de alta afinidade para adsorção de P (Figura 14). Na isoterma de Langmuir, esta característica do solo é expressa pela curva de adsorção do tipo L, de acordo com Essington (2003). Resultados semelhantes foram observados por Achat et al., (2014b) em um estudo da solubilidade e mobilidade de P reciclado de esgoto urbano e esterco de suínos incubados em diferentes tipos de solos. Os autores encontraram maiores teores de P em solução nos dias iniciais do experimento com os fertilizantes TSP e com uma estruvita de referência. Nestes resultados, a estabilização do P em solução foi obtida após o 28º dia de experimento.

A cinética de liberação de P com a aplicação da estruvita EP ao solo sob o cultivo de trigo apresentou velocidade de liberação similar à velocidade de liberação do TSP (Figura 20 C). Porém, o que diferenciou estes dois fertilizantes foi a taxa de solubilização de P, em que o maior teor acumulado na solução do solo foi obtido com a aplicação de TSP. No cultivo da soja foi observado maior velocidade de liberação de P a partir do EP. O coeficiente angular foi cerca de 1,6 vezes maior que o coeficiente angular obtido com o TSP. No entanto, o teor acumulado na solução do solo de P ao final do experimento com a aplicação de EP foi 2,6 vezes menor que o teor sob TSP (Tabela 12).

As estruvitas CG e EN apresentaram as menores taxas de solubilização de P avaliadas pela liberação diária, sendo estas muito próximas do P obtido na solução do solo do tratamento controle, sem aplicação de fertilizantes (Figura 20 A e Figura 20 B). Estas estruvitas não apresentaram picos relevantes na taxa de liberação de P para a solução do solo. A avaliação da solubilização por meio da cinética de liberação de P das estruvitas CG e EN apresentaram velocidades próximas ao controle para ambos os cultivos e apresentaram menores coeficientes angulares quando comparados aos demais fertilizantes (EP e TSP) (Figura 20 C e Figura 20 D). Como consequência da baixa taxa de liberação diária, bem como, menor velocidade de liberação de P, os tratamentos CG, EN e o controle apresentaram os menores teores acumulados de P na solução do solo, diferenciando dos teores acumulados sob os demais fertilizantes (EP e TSP) (Tabela 12).

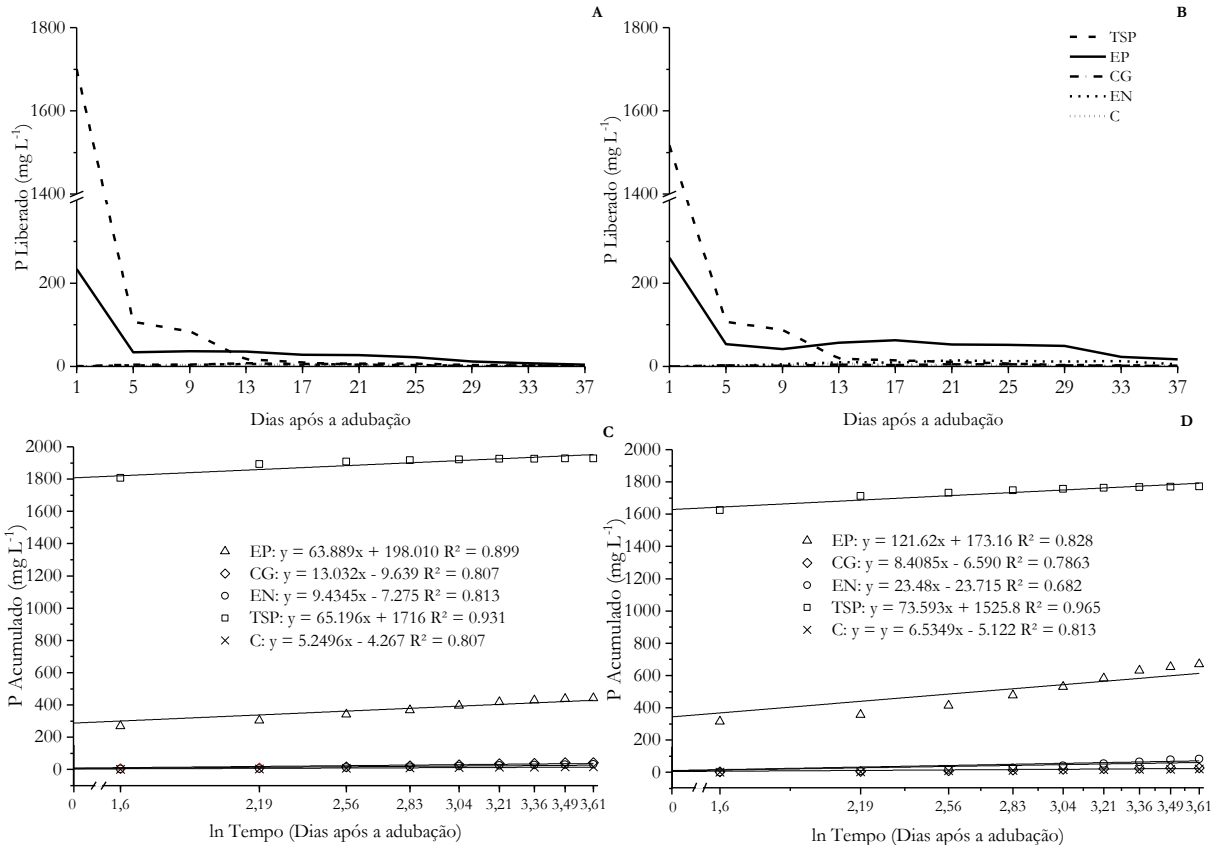


Figura 20. Liberação diária de P sob cutivo de Trigo (A) e sob cultivo de Soja (B) e cinética de liberação de P sob cutivo de Trigo (C) e sob cultivo de Soja (D) no solo pela aplicação das fontes fosfatadas EP, CG, EN, TSP e do tratamento controle (sem aplicação de fertilizante)

Tabela 12. Teor Acumulado de P liberado na solução do solo proveniente da solubilização dos fertilizantes fosfatados

Tratamento	Trigo		Soja	
	P Total Acumulado (mg L^{-1})			
TSP	1927,89	a	1772,47	a
EP	442,06	b	670,20	b
CG	44,11	c	27,65	c
EN	32,59	c	82,75	c
C	16,82	c	20,82	c
*CV	14,46		36,80	

*Coeficiente de variação. Resultados seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

Segundo Withers et al. (2014), sob o ponto de vista agrícola, a baixa solubilidade da estruvita pode não representar propriamente um problema, uma vez que esta pode fornecer P ao longo do desenvolvimento da planta e reduzir a taxa de P adsorvida na fração argila do solo. Entretanto, isso foi questionado por Bonvin et al. (2015), que considera que o principal limitante do uso destes fertilizantes está na fase inicial da cultura, onde a baixa solubilidade da estruvita pode prejudicar o desenvolvimento das plantas.

A dissolução da estruvita CG incubada ao solo durante um período de quatro semanas em solos com diferentes valores de pH atingiu taxas que variaram de 2,7 a 48%, sendo que a dissolução da estruvita em solo com

pH ácido foi em torno de 0,43 mg dia^{-1}, enquanto que em solos com pH alcalino foi de 0,05 mg dia^{-1}, evidenciando que a solubilidade da estruvita é altamente dependente do pH do solo (Degryse et al., 2016).

No presente experimento foi observado que os grânulos de estruvita CG e os cristais da estruvita natural não foram completamente dissolvidos no período de 38 dias de experimento. De acordo com Talboys et al. (2016), em experimentos conduzidos com trigo em casa de vegetação para testar a dissolução dos fertilizantes DAP, TSP e CG, somente 9% da estruvita aplicada foi dissolvida aos 36 dias, ao passo que chegou a 26% aos 90 dias de cultivo. Os grânulos intactos de fertilizantes encontrados no solo após um tempo de aplicação sugerem que estes podem ter um valor de P residual bem maior em relação a fertilizantes solúveis como TSP e DAP, que por sinal poderiam serem menos imobilizados/adsorvidos pela fração argila do solo (Talboys et al., 2016, Bonvin et al., 2015).

Vários estudos têm demonstrados que os maiores teores de P em solução sob TSP decorrem da maior solubilidade em água deste fertilizante em relação aos demais (Vogel et al., 2017, Achat et al., 2014b), no entanto isso pode ser um problema quando em solos com alta capacidade de adsorção de P, como o caso do presente estudo.

A estruvita EP apresentou potencial para ser classificada com fertilizante de liberação lenta. A taxa de liberação de P desta foi menor que a do TSP, o que é favorável, uma vez que se tem buscado fertilizantes com menor velocidade de solubilização para reduzir as reações de adsorção de P ao solo, mas que solubilizem em uma velocidade compatível com a demanda das plantas, para promover maior aproveitamento.

A maior solubilidade da EP em relação a CG também é considerada satisfatória, uma vez que a solubilização da CG é muito baixa, chegando a provocar problemas de deficiência de P no início do desenvolvimento das culturas, como apresentado por Bovin et al. (2015).

A massa seca do trigo, bem como o teor acumulado de P foi maior quando as plantas foram adubadas com TSP (Tabela 13). Não se observou diferenças estatísticas quando foi realizada a adubação com EP, CG e EN para massa seca e teor acumulado de P nas plantas de trigo. A menor massa seca foi obtida no controle, porém, esta foi igual estatisticamente ao EN. O menor teor acumulado de P nas plantas de trigo também foi obtido com o controle, porém, este foi inferior a todos os demais tratamentos. A massa seca da soja, bem como o teor acumulado de P foi maior quando foi aplicado o TSP, no entanto, apresentaou similaridade com todas as estruvitas avaliadas (Tabela 13).

Tabela 13. Massa seca, teor de P acumulado e eficiência relativa dos fertilizantes (ERF) das culturas de trigo e soja cultivadas por um período de 38 dias sob adubação com estruvitas (EP, CG, EN) e TSP

Trigo						
Tratmento	MS (g Pl^{-1})		P (mg Pl^{-1})		ERF%	
TSP	2,76	a	5,65	a		
EP	2,10	b	4,79	b	70,56	a
CG	2,16	b	4,33	b	54,72	b
EN	2,07	bc	4,76	b	69,69	b
C	1,60	c	2,73	c		
*CV	8,30		6,75		8,99	
Soja						
Tratmento	MS (g Pl^{-1})		P (mg Pl^{-1})		ERF%	
TSP	3,06	a	7,74	a		
EP	2,82	ab	6,74	a	81,01	a
CG	2,63	ab	6,16	ab	70,08	b
EN	2,76	ab	6,31	ab	72,95	ab
C	2,03	b	4,67	b		
*CV	11,27		11,64		5,08	

*Coeficiente de variação. Médias seguidas por letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%.

Os teores considerados normais de P no tecido foliar para que não haja deficiência para soja são entre 2,5 e 5 g kg^{-1} e para o trigo de 2 a 3 g kg^{-1} (Raij et al., 1996). No trigo, o tratamento controle apresentou a concentração de P igual a 1,9 g kg^{-1}, próxima da ideal, já na soja o tratamento controle foi bem abaixo do ideal, sendo de 1,4 g kg^{-1} de P na parte aérea das plantas (Tabela 13). Para a soja o teor de P nas plantas sob o controle foram semelhantes aos tratamentos CG e EN, uma vez que estes fertilizantes apresentaram liberação de P muito lenta. Sob o cultivo de trigo, o controle apresentou diferença significativa no teor acumulado de P nas plantas em relação a todos os fertilizantes avaliados aqui.

Os resultados da baixa taxa de absorção de P pelas plantas foi correspondente aos resultados encontrados por Talboys et al. (2016). De acordo com estes autores, plantas de trigo cultivadas em casa de vegetação por um período de 36 dias, fertilizadas com estruvita CG a uma dose equivalente a 35 kg de P_2O_5, não obtiverem P suficiente para o adequado desenvolvimento da cultura comparado com a fertilização com DAP, com teores de P no tecido foliar de 1 e 2 mg kg^{-1}, respectivamente. No entanto, quando conduzido por um período de 90 dias, a taxa de absorção de P pelo trigo sob adubação com CG foi similar à taxa de absorção sob TSP (Talboys et al., 2016). Estes autores sugerem uma mistura de CG com 80% de DAP para a ótima absorção de P pelas plantas, uma vez que, com essa mistura se obteve os maiores teores de P no tecido foliar. Outros estudos apresentam altas taxas de absorção de P proveniente da estruvita no início do desenvolvimento de culturas como azevém e trigo (Achat et al., 2014a, Bovin et al., 2015) e não foram encontradas redução da absorção de P comparadas a fertilizantes solúveis.

A forma granular da estruvita CG e os cristais de estruvita natural são muito rígidos, conferindo alta resistência física, o que pode ter afetado a solubilidade do produto no solo. De acordo com Degryse et al. (2016), a estruvita CG e o fertilizante solúvel MAP foram iguais na eficiência para suprir P para o trigo quando foram utilizados em pó e incorporados ao solo. No entanto, quando os fertilizantes foram utilizados em sua forma granular o MAP foi mais eficiente.

5.3.2 Difusão de Fósforo no perfil do Solo

Durante as três semanas de avaliação foi observado pouca variação nos teores de P na primeira camada (1 mm) da coluna de solo para ambas as amostras de fertilizante testadas (^{33}ST e ^{33}TSP). Entre 60 e 70% do P da ^{33}ST e 20 a 25% do P do ^{33}TSP permaneceram nesta camada (Figura 21 A e Figura 21 B), evidenciando a menor difusão de P proveniente da estruvita em comparação ao ^{33}TSP.

A baixa movimentação de P proveniente da estruvita no solo pode ser decorrente da baixa solubilidade deste mineral e das reações que podem ocorrer entre o P e os coloides do solo (Liu et al., 2014, Hinsinger et al., 2011). Segundo Weast (1970). A solubilidade da estruvita fica em torno de 0,23 g L^{-1}, o que a caracteriza como um fertilizante de liberação lenta. Esta característica da estruvita, aliada a complexa dinâmica do P no solo, reflete diretamente na pouca movimentação de P encontrada no presente estudo, em que a maior parte se manteve na camada superficial de 1mm do solo (Figura 21 A).

No primeiro dia após a adubação, a camada de 1 mm de solo apresentou cerca de 60% de P proveniente da ^{33}ST (Figura 21 A). Nas demais profundidades foi encontrado menos de 1% do P. Nos períodos seguintes de coleta, correspondentes ao 7º, 14º e 21º dia após a adubação (Figura 21 A), cerca de 70% do P ainda se encontrava no primeiro 1 mm. Nas demais profundidades foram encontradas baixas porcentagens de P, em que na primeira semana foi observado pouco mais de 1% de P no segundo mm e menos de 1% nas demais profundidades. Na segunda semana de avaliação foi observada pequena movimentação de P até o 4º mm da camada de solo, cujo teor de P ficou em torno de 1%. Nas demais camadas, o percentual de P permaneceu menor que 1%. No 21º dia após a adubação,

entre as camadas de 2 e 9 mm, foi observado maior movimentação de P quando comparadas aos períodos anteriores de difusão de P, sendo que nesta região a porcentagem de P da estruvita permaneceu entre 1 a 4%, e nas demais profundidades também apresentou maior movimentação quando comparado aos períodos iniciais de avaliação (Figura 21 A).

A movimentação de P proveniente da ^{33}ST apresentou difusão mais lenta e gradual quando comparada com a difusão de P do ^{33}TSP (Figura 21 Ae Figura 21 B). Este mesmo padrão de movimentação de P, porém em movimentação lateral, foi encontrado por Degryse et al. (2016), comparando estruvita com MAP em um experimento em placas de petri usando solo e com aplicação do fertilizante no centro das placas. O fertilizante ^{33}TSP apresentou menor porcentagem de P na camada de 1 mm e maior porcentagem de P em profundidade comparada a amostra de ^{33}ST (Figura 21 A e Figura 21 B), sugerindo que ocorreu maior movimentação deste elemento no solo. Esta maior movimentação do P em profundidade pode ser decorrente da maior solubilidade do fertilizante ^{33}TSP comparada à ^{33}ST.

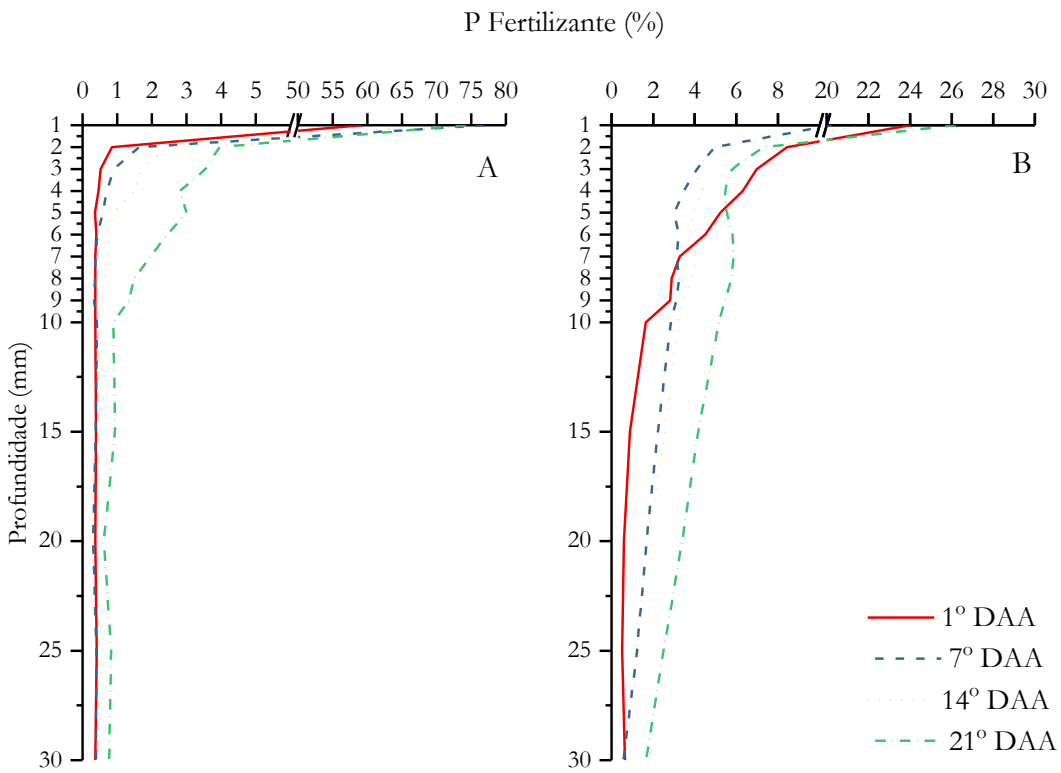


Figura 21. Difusão de P proveniente da incubação de estruvita - ^{33}ST (A) e superfosfato triplo - ^{33}TSP (B) no solo em um período de 1, 7, 14 e 21 dias após a adubação

A porcentagem de P proveniente do ^{33}TSP na camada de 1 mm foi de cerca de 24%, no primeiro dia após adubação (Figura 21 B), chegando a 8% no segundo mm da coluna de solo e mantendo-se acima de 1% até 10 mm. Nas demais profundidades foi encontrado menos de 1% do P. Uma semana após adubação, cerca de 20% do P do fertilizante se encontrava no primeiro mm e cerca de 5% no segundo mm da coluna de solo, se mantendo acima de 1% até a profundidade de 25 mm (Figura 21 B). Na segunda semana, cerca de 21% do P proveniente do ^{33}TSP estava no primeiro mm da camada de solo (Figura 21 B). Neste período houve movimento similar de difusão de P da primeira semana, em que se obteve 5% do P do ^{33}TSP no segundo mm e se manteve superior a 1% até a profundidade de 25 mm. No 21º dia após a adubação cerca de 26% do P do fertilizante ainda se encontrava no primeiro mm da coluna de solo, entretanto, foi observado maior movimentação de P na camada de 2 mm, quando

comparadas a primeira e a segunda semana de coleta de solo, além de se manter acima de 1% até a profundidade final de estudo, que foi de 30 mm (Figura 21 B).

Em estudo sobre a difusão de P proveniente de diferentes fontes de estruvita comparadas com MAP, Degryse et al. (2016) encontrou diferenças bastante evidentes na movimentação de P no solo entre o fertilizante MAP e a estruvita. O P proveniente do MAP se movimentou mais nos primeiros dias, o que foi atribuído a saturação dos sítios de adsorção, e depois desta fase inicial as reações de adsorção limitaram o movimento de P no decorrer do experimento (Degryse et al., 2016). Este mesmo princípio de movimentação de P também foi encontrado no presente estudo, onde foi observado maior movimentação de P principalmente no primeiro cm de solo no primeiro dia após a adubação (Figura 21 B).

5.4 Conclusões

A solubilização de P da estruvita EP no solo foi inferior aos teores solubilizados pelo TSP, entretanto, foi superior a liberação de P da estruvita CG e da estruvita EN.

O fertilizante TSP proporcionou maior fornecimento de P para as plantas, quando comparado com as estruvitas. No entanto, a estruvita precipitada apresentou 80% de eficiência em relação ao TSP.

O P fornecido pelas estruvitas foi suficiente para o desenvolvimento das culturas de soja e trigo, em que estas não apresentaram sintomas de deficiência, porém, o solo utilizado no experimento apresentava teor de P médio e isto pode ter dificultado a visualização de efeitos dos tratamentos no experimento de plantas.

Em relação ao TSP, a estruvita apresentou menor mobilidade de P no solo, o que evidencia a sua baixa solubilidade e o seu bom potencial como fertilizante de liberação lenta.

REFERÊNCIAS

Achat, D.L., Sperandio, M., Daumer, M.-L., Santellani, A.-C., Prud'Homme, L., Akhtar, M., Morel, C. (2014a) Plant-availability of phosphorus recycled from pig manures and dairy effluents as assessed by isotopic labeling techniques. Geoderma 232–234, 24-33.

Achat, D.L., Daumer, M.-L., Sperandio, M., Santellani, A.-C., Morel, C. (2014b) Solubility and mobility of phosphorus recycled from dairy effluents and pig manures in incubated soils with different characteristics. Nutrient Cycling in Agroecosystems 99(1), 1-15.

Agricultural Limestone Association - Ala. Lime calculator. Reino Unido, 2016. Disponível em: <http://www.aglime.org.uk/lime_calculator.php> Acesso: 15 jun. 2016.

Antonini, S., Arias, M.A., Eichert, T. and Clemens, J. (2012) Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants. Chemosphere 89(10), 1202-1210.

Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S. and Beckie, R.D. (2007) A solubility and thermodinamic study of struvite. Environmental Technology - 28(9), - 1015-1026.

Bonvin, C., Etter, B., Udert, K.M., Frossard, E., Nanzer, S., Tamburini, F. and Oberson, A. (2015) Plant uptake of phosphorus and nitrogen recycled from synthetic source-separated urine. AMBIO 44(2), 217-227.

Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W. and Claassen, N. (2011) Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. Nutrient Cycling in Agroecosystems 91(2), 173.

Cordell, D., Drangert, J.O. and White, S. (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions 19(2), 292-305.

Degryse, F., Baird, R., da Silva, R.C. and McLaughlin, M.J. (2016) Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess. Plant and Soil, 1-14.

DeLonge, M., Vandecar, K.L., D'Odorico, P. and Lawrence, D. (2013) The impact of changing moisture conditions on short-term P availability in weathered soils. Plant and Soil 365(1), 201-209.

Drever, J.W., Jones, A.J. and Arshad, M.A. (1997) The role of organic acids in mineral weathering. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering AspectsColloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 120, 167-181.

Elser, J.J., Bracken, M.E.S., Cleland, E.E., Gruner, D.S., Harpole, W.S., Hillebrand, H., Ngai, J.T., Seabloom, E.W., Shurin, J.B. and Smith, J.E. (2007) Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. Ecology Letters 10(12), 1135-1142.

EMBRAPA (1997) Manual de métodos de análise químicas de solos, plantas e fertilizantes. Rio de Janeiro, 2, 212.

Essington, M.E. (2003) Soil an Water Chemistry: na integrative approach. Boca Raton, 1, 534.

Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. Ciência e Agrotecnologia (UFLA), 35;6, 1039-1042.

Hinsinger, P., Brauman, A., Devau, N., Gérard, F., Jourdan, C., Laclau, J.-P., Le Cadre, E., Jaillard, B. and Plassard, C. (2011) Acquisition of phosphorus and other poorly mobile nutrients by roots. Where do plant nutrition models fail? Plant and Soil 348(1), 29.

Jones, D.L. (1998) Organic acids in the rhizosphere – a critical review. Plant and Soil 205(1), 25-44.

Khademi, Z., Jones, D.L., Malakouti, M.J. and Asadi, F. (2010) Organic acids differ in enhancing phosphorus uptake by Triticum aestivum L. - effects of rhizosphere concentration and counterion. Plant and Soil 334(1), 151-159.

Khademi, Z., Jones, D.L., Malakouti, M.J., Asadi, F. (2010) Organic acids in enhancing phosphorus uptake by Triticum aestivum L. - effects or rhizosphere concentration and countrion. Plant Soil 334, 151-159.

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S.A. (2009) Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 39, 433-477.

Malavolta, E., Vitti, G.C. and Oliveira, S.A. (1997) Avaliação do Estado Nutricional das Plantas, Piracicaba, SP.

Oburger, E., Jones, D.L. and Wenzel, W.W. (2011) Phosphorus saturation and pH differentially regulate the efficiency of organic acid anion-mediated P solubilization mechanisms in soil. Plant and Soil 341(1), 363-382.

Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S. and Dean, L.A. (1954) Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate, Washington. USDA.

Raij, B. van; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; Furlani, A. M. C. (1997) Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. Campinas: Instituto Agronômico (IAC. Boletim Técnico, 100), 2, 285.

Ryan, P., Delhaize, E. and Jones, D. (2001) Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 52, 527-560.

Ryan, P.R., James, R.A., Weligama, C., Delhaize, E., Rattey, A., Lewis, D.C., Bovill, W.D., McDonald, G., Rathjen, T.M., Wang, E., Fettell, N.A., Richardson, A.E. (2014) Can citrate efflux from roots improve phosphorus uptake by plants? Testing the hypothesis with near-isogenic lines of wheat. Physiologia Plantarum 151, 230-242.

Santner, J., Mannel, M., Burrell, L.D., Hoefer, C., Kreuzeder, A. and Wenzel, W.W. (2015) Phosphorus uptake by Zea mays L. is quantitatively predicted by infinite sink extraction of soil P. Plant and Soil 386(1), 371-383.

Talboys, P.J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J.R., Jones, D.L. and Withers, P.J.A. (2016) Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? Plant and Soil 401(1-2), 109-123.

Vogel, T., Kruse, J., Siebers, N., Nelles, M. and Eichler-Lobermann, B. (2017) Recycled Products from Municipal Wastewater: Composition and Effects on Phosphorus Mobility in a Sandy Soil. Journal of Environmental Quality 46(2), 443-451.

Weast R (1970) CRC handbook of chemistry and physics. Press, Cleveland, 51, 2364.

Withers, P.J.A., Sylvester-Bradley, R., Jones, D.L., Healey, J.R. and Talboys, P.J. (2014) Feed the Crop Not the Soil: Rethinking Phosphorus Management in the Food Chain. 48(12), 6523-6530.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O procedimento desenvolvido no presente estudo se mostrou eficiente na recuperação de P de excretas de aves de postura por meio da síntese de estruvita. O produto gerado apresentou potencial para ser utilizado como fertilizante fosfatado alternativo. No entanto, seu potencial para uso agrícola vai além da presença de P em sua fórmula, uma vez que este produto precipitado apresenta em sua composição N, K, S, Ca e Mg, desta forma pode ser caracterizado como fertilizante multinutriente. A sua composição multinutriente agrega valor ao produto obtido e proporciona sustentação técnica para a viabilidade do processo de produção adotada.

A dinâmica da liberação do P da estruvita permite caracterizá-la como um fertilizante fosfatado de liberação lenta. Esta é uma característica favorável, uma vez que a pesquisa vem buscando fertilizantes que apresentem solubilidade gradual, compatível com a demanda das plantas quando aplicados no solo. No entanto, por se tratar de um mineral de baixa solubilidade em água, não é necessário que o processo de granulação seja realizado para se obter grânulos muito rígidos. Conforme observado no estudo com estruvita comercial Crystal Green®, a resistência física dos grânulos pode ter prejudicado a liberação de P.

A alta redução da massa das excretas de aves por meio da adoção da técnica de incineração e síntese de um mineral fosfatado pode favorecer o transporte e aplicação de dejetos de animais em culturas agrícolas. A alta umidade original destes dejetos dificulta seu uso, o que remete a utilização apenas nas proximidades de produção e, em muitos casos, estes são aplicados sem orientação ou até descartados inadequadamente.

O estudo de síntese de mineral fosfatado a partir de excretas de aves pode ser propagado a outros dejetos de animais, lodos de esgotos e também resíduos canavieiros. Desta forma, a parcela destes materiais que não é utilizada na compostagem para uso agrícola, pode ser destinada a este processo de obtenção de fertilizante fosfatado e, de acordo com o exposto, além de fonte de P pode apresentar outros macronutrientes em sua composição.