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 dependências 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 agradecer 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 CNPQ 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
1INTRODUÇÃO	11
REFERÊNCIAS.....	12
2REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 FÓSFORO.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS EXCRETAS DE AVES DE POSTURA.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.3 RECICLAGEM DE FÓSFORO EM DEJETOS POR MEIO DA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.4 HIPÓTESES.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.5 OBJETIVOS GERAIS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
REFERÊNCIAS	13
3RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM EXCRETAS DE AVES DE POSTURA PARA A SÍNTESE DE ESTRUVITA	18
RESUMO	18
ABSTRACT.....	18
3.1 INTRODUÇÃO	
3.2.2 PREPARO DA MATÉRIA PRIMA	
3.2.3 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS DA MATÉRIA PRIMA	
3.2.3.1 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM MEIO AQUOSO	
3.2.3.2 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM MEIO ÁCIDO	
3.2.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DOS ELEMENTOS EXTRAÍDOS EM MEIO AQUOSO E EM MEIO ÁCIDO	
3.2.5 SÍNTESE DA ESTRUVITA.....	
3.2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	
3.2.6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	
3.2.6.2 IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS – RAIO-X.....	
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.3.1 ESTUDO DA MATÉRIA PRIMA	
3.3.2 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM MEIO AQUOSO	

3.3.3 EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM MEIO ÁCIDO.....	
3.3.4 PRECIPITAÇÃO DA ESTRUVITA.....	
3.3.5 IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS – RAIO-X	
3.4 CONCLUSÕES.....	19
REFERÊNCIAS	19
4 SOLUBILIZAÇÃO DE ESTRUVITA EM SOLUÇÕES COM DIFERENTES VALORES DE pH E DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS	25
RESUMO.....	25
ABSTRACT	25
4.1 INTRODUÇÃO.....	
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	
4.2.1 ENSAIO DE SOLUBILIDADE DAS ESTRUVITAS	
4.2.2 ESPECIAÇÃO DA ESTRUVITA	
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	
4.3.1 SOLUBILIDADE DAS ESTRUVITAS EM DIFERENTES VALORES DE pH.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.3.1.1 ESTRUVITA PRECIPITADA.....	
4.3.1.2 ESTRUVITA CRYSTAL GREEN®	
4.3.1.3 ESTRUVITA NATURAL	
4.3.2 ESPECIAÇÃO DA ESTRUVITA	
4.3.3 SOLUBILIDADE DAS ESTRUVITAS EM ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.3.3.1 ESTRUVITA PRECIPITADA.....	
4.3.3.2 ESTRUVITA CRYSTAL GREEN®	
4.3.3.3 ESTRUVITA NATURAL	
4.3.4 PORCENTAGEM DE SOLUBILIZAÇÃO DAS ESTRUVITAS EM DIFERENTES VALORES DE pH E ÁCIDOS ORGÂNICOS	
4.4 CONCLUSÕES.....	26
REFERÊNCIAS	26
5 DIFUSÃO DE FÓSFORO E SOLUBILIZAÇÃO DE ESTRUVITA SOB CULTIVO DE TRIGO E SOJA	29
RESUMO.....	29
ABSTRACT	29
5.1 INTRODUÇÃO.....	

5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	
5.2.1 FERTILIZANTES.....	
5.2.2 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE FÓSFORO E AVALIAÇÃO AGRONÔMICA.....	
5.2.3 DIFUSÃO DE FÓSFORO NO SOLO DA ESTRUVITA	
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.3.1 SOLUBILIZAÇÃO DE P E AVALIAÇÃO AGRONÔMICAERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
5.3.2 DIFUSÃO DE FÓSFORO NO PERFIL DO SOLO.....	
5.4 CONCLUSÕES	30
REFERÊNCIAS	30
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	33

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 ($\text{NH}_4\text{PO}_4\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 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 550°C , 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 intermitente 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 tripotássico, ácido oxálico, ácido acético, ácido málico, e ácido cítrico em pH natural de 3,9. A avaliação agrônômica 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 eficiência 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 agrônômica; 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 ($\text{NH}_4\text{PO}_4\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 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 agronomic 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 labeling 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 resíduos na agricultura, 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'água, 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 ($\text{NH}_4\text{PO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 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 agricultura 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

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 thermodynamic 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 N° 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 occurrence 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 ^{13}C and ^1H NMR and FTIR spectrophotometry. *42(1)*, 71-77.
- Schuling, 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 ($\text{NH}_4\text{PO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 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, à 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 ($\text{NH}_4\text{PO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 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 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 hidroxipatita.

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 Tecnico, 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 N° 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, Müller 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 America Journal*, 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 1ª etapa teve como objetivo avaliar a solubilização de estruvitas EP, CG e EN em soluções com diferentes valores de pH. A 2ª 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 contínuo 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 NH₄, 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 filled 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 NH₄, 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 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 óxido 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, Ljerk (2002) Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. *Croatia Chemical Acta*, 75 (1), 89-106.
- Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S. e Beckie, R.D. (2007) A solubility and thermodynamic 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 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvite), and survey of water molecules donating short hydrogen bonds. *Acta Crystallographica, Section B*, 42, 253-258.
- Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia (UFPA)*, 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 Journal* 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., Fettel, 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 agrônômica 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 ³³P no fertilizante superfosfato triplo e na estruvita, sendo denominados de ³³TSP e ³³ST 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 ³³P. A estruvita EP apresentou menor solubilidade no solo que o TSP, porém maior que as amostras CG e EN. Na avaliação agrônômica, 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 eficiência 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 ³³TSP apresentou maior movimentação de P no solo em comparação à ³³ST.

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 efficiency fertilizer - REF) were evaluated in relation to TSP. In the second experiment, isotopic labelling with ³³P in triple superphosphate fertilizer and in struvite was performed, being called ³³TSP and ³³ST 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 ³³P 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

5.4 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 thermodynamic 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 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 and Water Chemistry: an integrative approach*. Boca Raton, 1, 534.
- Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia (UFPA)*, 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 of rhizosphere concentration and counterion. *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 Agrônômico (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., Hofer, 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.