



Modelagem geoquímica para estudo da formação de minerais a partir da recuperação de N e P em dejetos de animais⁽¹⁾

Ioná Rech⁽²⁾; Paulo Sergio Pavinato⁽³⁾; Marcelo Eduardo Alves⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com bolsa do CNPq e projeto Fealq.

⁽²⁾ Doutoranda; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"; Piracicaba, São Paulo; Av. Pádua Dias 11; agr.rech@gmail.com; ⁽³⁾ Professor; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"; ⁽⁴⁾ Professor; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

RESUMO: Uma fonte alternativa de nitrogênio e fósforo para a agricultura é a recuperação destes elementos, através da precipitação de minerais a partir de dejetos animais. Através desta técnica é possível obter minerais tais como estruvita e vivianita, sendo a primeira fonte de N e P e a segunda fonte de P. A partir de dejetos de galinhas poedeiras, foi produzido um extrato de esterco em água e determinado os teores de NH_4^+ , NO_3^- por análise de injeção em fluxo (FIA) e teores solúveis de cátions em solução através de ICP-OES. A partir dos dados supracitados, foi realizado uma modelagem geoquímica utilizando o software Visual Minteq para análise dos possíveis minerais a serem formados, bem como a viabilidade da técnica a ser empregada. Com esse estudo foi observado a formação de estruvita, dolomita, magnesita, vivianita, hidroxiapatita, hercinita e grenalita.

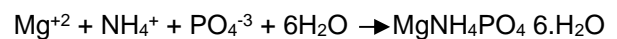
Termos de indexação: Estruvita, Precipitação, Minerais fosfatados.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias para recuperação de fósforo a partir de águas residuais e dejetos de animais iniciou-se em 1950, dada a necessidade de se reduzir os níveis de fósforo nas águas superficiais, responsável pelo processo de eutrofização (MORSE et al., 1998). O fósforo recuperado destas fontes tem um grande potencial fertilizante, sendo sua recuperação economicamente viável, socialmente justa e ambientalmente correta. Na Europa, certas condições observadas em lodo de esgoto, naquela época forneciam fósforo em excesso em relação ao requerido para o crescimento normal da biomassa (GREENBURG et al., 1955; LEVIN & SHAPIRO, 1965; SRINATH, 1959).

A produção de estruvita a partir da recuperação de P, tem se intensificado nos últimos tempos com o objetivo de remover o excesso de P em águas residuais, lodos e resíduos animais. Estruvita é uma substância cristalina branca constituída de magnésio, amônio e fósforo em concentrações molares iguais e é

formada de acordo com a equação geral apresentada abaixo (DOYLE & PARSONS, 2002):



Raramente ocorre na natureza, tem sido encontrada associada com decomposição de matéria orgânica, depósito de guano, dejetos de animais ricos em matéria orgânica (DONOVAN et al., 2005). O fósforo tem sido o componente chave da estruvita e, assim, tem gerado interesse na recuperação deste elemento por diferentes técnicas e em diferentes ambientes (águas residuais e dejetos de animais).

Os principais componentes presentes nas excretas das aves, que fornecem nutrientes para o crescimento das plantas são os mesmos que causam contaminação dos ambientes aquáticos e incluem o nitrogênio e o fósforo (PALHARES, 2004). O tratamento adequado e o destino para esses dejetos têm despertado a atenção de técnicos e pesquisadores, sendo uma das alternativas para o estudo do manejo destes dejetos a precipitação de minerais para a recuperação de fósforo e nitrogênio como fonte fertilizante.

O Software Visual Minteq é uma ferramenta para modelagem geoquímica de soluções aquosas e de interações com fases sólidas (ALLISON et al., 1991). Foi desenvolvido pela EPA – Environmental Protection Agency, EUA, para cálculos de simulações do contato entre águas residuais com sedimentos heterogêneos ou a interação entre água do solo com resíduos sólidos (RODELLA, 2006).

O objetivo do presente estudo foi realizar um ensaio de modelagem geoquímica através do software Visual Minteq, para verificar a viabilidade da recuperação de P e N em excretas de aves, através da precipitação de minerais, com potencial para ser utilizado como fonte alternativa destes nutrientes na produção de fertilizantes.

MATERIAL E MÉTODOS

A matéria prima utilizada para o presente estudo foi excreta de galinhas poedeiras do



projeto "Frango Feliz" criadas no setor de melhoramento de aves no departamento de genética da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" Piracicaba-SP.

Para a coleta das excretas foram utilizadas lonas plásticas posicionadas em baixo das gaiolas, abrangendo um total de 80 aves. Foi realizado 7 coletas, totalizando 123,77 kg. As coletas foram realizadas a cada três dias para evitar proliferação de larvas e também maiores perdas de nitrogênio na forma de NH_3 . A cada coleta as lonas eram posicionadas em locais diferentes.

Inicialmente o esterco coletado foi dividido em três partes, para determinar a melhor forma de preparo do extrato, visando a quantificação do teor de N, uma vez que o NH_4^+ é um elemento fundamental na formação de estruvita e este pode ser convertido na forma gasosa de NH_3 . As frações de estudo estão descritas a seguir: 1) seco em estufa com ventilação forçada a 85°C ; 2) seco ao ar; 3) in natura (sem secagem). O esterco seco foi moído em moinho de facas para facilitar a homogeneização. O esterco in natura foi homogeneizado e guardado em freezer -7°C até o momento da análise. Para a determinação do teor de N total foi realizada digestão sulfúrica (TEDESCO et al., 1995) e NO_3^- e NH_4^+ através da extração por ácido tricloroacético descrito por Aristoy & Toldrá (1991), nas três frações distintas. As determinações foram feitas pelo método FIA de acordo com Kamogawa & Texeira (2009) (TABELA 1), e os teores totais de macro e micronutrientes e metais (Al^{+3} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Ni^{+2} , Si^{+4}) foram determinados por ICP-OES na fração seca ao ar (TABELA 2).

O preparo do extrato para a modelagem foi feito apenas com o extrato in natura, pois com a secagem, grande parte do NH_4^+ foi perdido por volatilização (TABELA 1). O preparo do extrato para o estudo de modelagem de precipitação de minerais foi feito em um Becker com capacidade de um litro, com massa de 600g de esterco úmido avolumado com água para um litro. Foi preparado duas porções de extrato de esterco com água destilada para estudo da extração de elementos. Uma porção permaneceu sob agitação durante 12h e outra porção permaneceu sob agitação por um período de 24h ambos em uma incubadora refrigerada com agitação, a temperatura de 10°C com agitação de 150 rpm.

Após cada período de agitação, o extrato foi centrifugado por 20 minutos a uma rotação de 10.000 rpm, em seguida a solução centrifugada foi filtrada com auxílio de bomba de vácuo com filtro de filtração lenta.

Em sequência, foi determinado no extrato de esterco, os teores em solução de, NH_4^+ , NO_3^- pelo FIA, macro e micronutrientes e metais (Al^{+3} , Ba^{+2} ,

Cd^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Ni^{+2} , Si^{+4}) através de ICP-OES (TABELA 3).

Com o baixo teor de Mg^{+2} solúvel em água encontrado no extrato (TABELA 3), foi necessário a complementação deste com uma fonte mineral, pois o Mg^{+2} , também é um elemento chave na formação de estruvita. Assim, na modelagem foi feita uma simulação de suplementação de Mg^{+2} com $22,2 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Essa concentração foi definida para se obter a menor diferença no balanço de cargas positivas e negativas no extrato.

A modelagem foi realizada apenas com o extrato que permaneceu sob agitação por 24h, visto que a agitação por tempo inferior extraiu menos elementos (TABELA 3).

Os dados dos teores solúveis em água dos elementos determinados no extrato foram inseridos no software Visual Minteq, e desta forma feito o estudo dos possíveis minerais a serem formados, visando principalmente a de formação de estruvita. Foi realizada a modelagem com variação de pH de 0 a 14, configurado no software pelo comando "sweep: one parameter is varied" e selecionando os minerais que podem ser formados com seus respectivos índices de saturação, para a visualização da faixa de pH que a estruvita é formada, bem como outros minerais de interesse agrônômico formados na mesma faixa de pH. Com isso, foi possível observar que a estruvita se forma a partir de pH 8,5.

Definida a faixa de pH ideal para a formação de estruvita através da modelagem, este valor foi fixado no menu de entrada do software e novamente rodado a modelagem, para desta forma, ser possível quantificar os minerais que poderão ser formados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do teor de N, de acordo com o procedimento de secagem (TABELA 1), mostra que ocorre pouca variação no teor total da composição do esterco. Porém, em relação ao teor de NH_4^+ , é possível observar uma grande perda desse íon quando o esterco é secado em temperaturas mais elevadas (TABELA 1). Desta forma, para estudos de recuperação de N-NH_4^+ , é inviável a secagem do esterco, pois o amônio é necessário para a formação do mineral estruvita. As perdas de N do esterco devem ocorrer através da conversão do N-NH_4^+ em uma forma gasosa de N, a amônia (NH_3). Os resíduos de aves apresentam elevado teor de N, que pode estar presente em diversas formas, e pode ser transformado por ação da atividade microbiana e mudanças na temperatura, pH, umidade e concentração de oxigênio (KELLEHER et al., 2002). Com base nesses resultados, o extrato de



esterco em água foi feito apenas com esterco in natura, visando a conservação do amônio em solução.

Em relação aos teores solúveis dos elementos, quantificados no extrato de esterco com água, nota-se alto teor NH_4^+ e baixos teores de Mg^{+2} e PO_4^{-3} (Tabela 3). Esta característica de baixa solubilidade encontrada para esses dois elementos (Mg^{+2} e PO_4^{-3}) foi responsável pela baixa capacidade de formação de estruvita observada com a modelagem dos dados no software Visual Minteq (TABELA 4). Para a formação de estruvita os íons Mg^{+2} , NH_4^+ e PO_4^{-3} , devem se apresentar em igualdade estequiométrica correspondente a 1:1:1 (DOYLE & PARSONS, 2002). Desta forma, devido a baixa concentração dos elementos, não foi possível observar uma quantidade expressiva de formação de estruvita, bem como de outros minerais fosfatados.

De acordo com a Figura 1, nota-se a possibilidade de formação de estruvita a partir de pH 8,5, juntamente com a formação de outros minerais (TABELA 4). A quantidade de minerais que podem ser formados, verificados por modelagem geoquímica é muito baixa (TABELA 4), o que pode tornar a técnica de recuperação de N e P, para a precipitação de minerais inviável.

A estruvita não é facilmente encontrada a natureza, salvo às condições específicas do ambiente (DONOVAN et al., 2005), isto pode justificar a dificuldade de obtenção deste mineral por meio de precipitação de materiais orgânicos.

CONCLUSÕES

Estudos de preparo da amostra de esterco, quanto a secagem, são fundamentais para avaliação de recuperação de N, bem como o tempo de agitação para preparo de extrato de esterco em água. Os resultados mostraram que grande parte do N- NH_4^+ pode ser perdido, mesmo se for secado ao ar. O tempo de agitação influencia nos teores solúveis, sendo estes mais baixos com tempo de agitação menor.

A utilização de excretas de galinhas poedeiras para estudos de formação de estruvita, não é uma técnica aplicável na prática, devido à baixa precipitação deste mineral e de outros minerais fosfatados, pelo fato do extrato produzido apresentar baixos teores solúveis dos íons de interesse (Mg^{+2} e PO_4^{-3}).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos, aos coordenadores do projeto Frango Feliz pela disponibilização da matéria prima de estudo e ao

professor Marcelo Alves, pelo apoio no estudo de modelagem.

REFERÊNCIAS

ARISTOY, M.; TOLDRÁ, F. D. Desproteinization techniques for hplc amino acids analysis in fresh pork muscle and dry-cured ham. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 39, n. 10, p. 1792-1795, 1991.

DONOVAN, J., GRIMM, E. C., MUELLER, P., CLARCK, J., ALMENDINGER, J. E., ENGSTROM, D. R., FRITZ, S., ITO, E., SMITH, A. J. Paleohydrological significance of struvite occurrence in mid-Holocene sediments of kettle-lake, western North Dakota. *Geological Society of American Abstracts with Program*, Salt Lake v. 37, n. 7, p. 243, 2005.

DOYLE, J. D., PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, Kidlington, v. 36, p. 3925-3940, 2002.

GREENBURG, A. E. LEVIN, G. KAUFFMAN W. J. The effect of phosphorus removal on the activated sludge process. *Sewage and Industrial Wastes*, Washington, p. 27-227, 1955.

KAMOGAWA, M. Y., TEIXEIRA, M. A. Autoamostrador de baixo custo para análise por injeção em fluxo. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1644-1646, 2009.

KELLEHER, B P., LEAHY, J. J., HENIHAN, A. M, O'DWYER, T. F., SUTTON, D., LEAHY, M. J. *Advances in poultry litter disposal technology – a review*. *Bioresource Technology*, v. 83, p. 27-36, 2002.

LEVIN, G. V., SHAPIRO J. Metabolic uptake of phosphorus by wastewater organisms. *Journal Water Pollut Control Fed*, v. 37, p. 800-821, 1965.

MORSE, G. K., BRETT, S. W.; GUY, J. A., LESTER, J. N. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *The Science of the Total Environment*, v. 212, p. 69-81, 1998.

PALHARES, J.C.P. Uso da cama de frango na produção de biogás. *Circular Técnica*. Concórdia, n.41, 2004.

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

SRINATH, E. G. Rapid removal of phosphorus from sewage by activated sludge. *Experientia*, v.15, p. 339-345, 1959.

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



VISUAL MINTEQ. Visual Minteq 3.1. Environmental Protection Agency. Stockholm. Disponível em <http://vminteq.lwr.kth.se/>.

Tabela 1. Teores totais de N, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ no esterco de acordo com o procedimento de secagem e in natura (sem secagem).

| | N Total | N-NH ₄ ⁺ | N-NO ₃ ⁻ |
|----------------|---------|--------------------------------|--------------------------------|
| Secagem | | % | |
| 85 °C | 3,22 | 0,25 | 0,000534 |
| Ao Ar | 3,7 | 0,42 | 0,000443 |
| In Natura | 4,69 | 1,66 | 0,000625 |

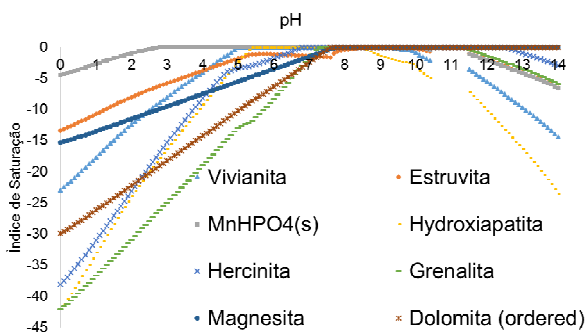


Figura 1. Modelagem geoquímica da formação de estruvita e outros minerais em diferentes faixas de pH com o software Visual Minteq.

Tabela 2. Teores totais dos elementos.

| Elementos | mg L ⁻¹ | Elementos | mg L ⁻¹ |
|------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| Al ³⁺ | 1,68 | Mg ²⁺ | 8,12 |
| Ba ²⁺ | 0,075 | Mn ²⁺ | 0,41 |
| Ca ²⁺ | 127,63 | Mo ²⁺ | 0,005 |
| Cd ²⁺ | 0,0016 | Na ⁺ | 2,56 |
| Co ²⁺ | 0,0027 | Ni ²⁺ | 0,0091 |
| Cr ²⁺ | 0,0035 | PO ₄ ⁻³ | 65,26 |
| Cu ²⁺ | 0,065 | SO ₄ ⁻² | 1,48 |
| Fe ²⁺ | 3,38 | Si ⁴⁺ | 1,23 |
| K ⁺ | 58,81 | Zn ²⁺ | 0,72 |

Tabela 3. Teores solúveis em água dos elementos de acordo com o tempo de agitação para extração.

| Elementos | mg L ⁻¹ | |
|-------------------------------|--------------------|--------------|
| | Agitação 12h | Agitação 24h |
| Al ³⁺ | 0,4888 | 0,4332 |
| Ba ²⁺ | 0,1263 | 0,0813 |
| Ca ²⁺ | 242,9 | 301,50 |
| Cd ²⁺ | 0,0013 | 0,0011 |
| Co ²⁺ | 0,0516 | 0,0595 |
| Cr ²⁺ | 0,0144 | 0,0194 |
| Cu ²⁺ | 0,2123 | 0,0992 |
| Fe ²⁺ | 11,96 | 15,60 |
| Mg ²⁺ | 38,28 | 62,19 |
| Mn ²⁺ | 0,4256 | 0,598 |
| Ni ²⁺ | 0,1952 | 0,235 |
| PO ₄ ⁻³ | 92,53 | 153,60 |
| SO ₄ ⁻² | 60,95 | 53,30 |
| Si ⁴⁺ | 1,125 | 1,31 |
| Zn ²⁺ | 1,367 | 0,8664 |
| NH ₄ ⁺ | 1752,85 | 1940,90 |
| NO ₃ ⁻ | 0,00131 | 0,00105 |

Tabela 4. Modelagem geoquímica da quantidade de formação de estruvita e outros minerais em diferentes faixas de pH.

| MINERAL | FÓRMULA | g L ⁻¹ |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Vivianite | Fe ₃ (PO ₄) ₂ · H ₂ O | 0,032 |
| Dolomite | CaMg (CO ₃) ₂ | 1,376 |
| Magnesite | MgCO ₃ | 11,367 |
| Hercynite | FeAl ₂ O ₄ | 0,001 |
| Struvite | NH ₄ Mg(PO ₄) · 6H ₂ O | 0,344 |
| Greenalite | Fe ₂ (Si ₂) ₃ O ₅ (OH) ₄ | 0,002 |
| Total precipitado | | 13,122 |