



II-129 – REDUÇÃO DE VOLUME E RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES DA URINA HUMANA ATRAVÉS DE CONGELAMENTO E DE PRECIPITAÇÃO

Caio Cardinali Rebouças⁽¹⁾

Graduando em Química - Universidade Federal do Espírito Santo (UFES); Pesquisador de Iniciação Científica do LABSAN-DEA-CT-UFES do Programa de Engenharia Ambiental da UFES.

Priscilla Garozi Zancheta

Farmacêutica e Bioquímica pela Faculdade Brasileira - UNIVIX (2004). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo – UFES (2007). Doutoranda em Eng. Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo – UFES.

Ricardo Franci Gonçalves

Engenheiro Civil e Sanitarista - UERJ (1984), pós-graduado em Enga de Saúde Pública - ENSP/RJ (1985), DEA Ciências do Meio Ambiente - Universidade Paris XII, ENGREF, ENPC, Paris (1990), Doutor em Engenharia do Tratamento e Depuração de Águas - INSA de Toulouse, França (1993), Prof. Adjunto do DEA e do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental – UFES.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Ambiental - Universidade Federal do Espírito Santo - Av. Fernando Ferrari, S/N - Goiabeiras - Vitória - ES - CEP: 29060-970 - Brasil - Tel.: (27)3335-2069 - Fax: (27)3335-2165. e-mail: caiocrl@hotmail.com

RESUMO

A recuperação de nutrientes contidos na excreta humana e a sua recirculação para as áreas agrícolas têm se mostrado como uma alternativa interessante para a diminuição de impactos ambientais, além da redução no consumo de fertilizantes. Dentro desta perspectiva, este trabalho teve por objetivo estudar a precipitação de estruvita e o congelamento da urina humana visando à redução de volume e concentração de nutrientes na urina humana. A precipitação foi realizada por meio da adição de óxido de magnésio em concentrações variadas para cada 1,0L de urina contida em béquers de 2,0L que permaneceram sob agitação em um equipamento jar-test. Os testes de congelamento-descongelamento foram feitos congelando 100mL a urina a -22°C, e descongelando-a em seguida, gota a gota, sendo recolhidas 10 frações de 10mL, separadamente. Os resultados mostram que na precipitação, a remoção média de fósforo a uma dosagem de 0,30g/L de MgO foi de 99,2%, e que a remoção de amônia é pouco significativa em virtude do excesso de amônia na urina, e que além disso, o precipitado (estruvita) obtido apresentou teores de N, P e Mg, além de Ca e K, compatíveis com os encontrados em fertilizantes industriais. Para a técnica do congelamento, os resultados mostraram um rendimento satisfatório, na medida em que aproximadamente 70% dos nutrientes se concentraram em 30% do volume inicial, apresentando altos teores de nitrogênio e fósforo. Conclui-se que a utilização de tais técnicas para concentrar nutrientes e reduzir o volume de urina estocado são bastante interessantes, uma vez que facilitam a manipulação, a higienização e o armazenamento da urina humana segregada para sua pronta utilização na agricultura.

PALAVRAS-CHAVE: Precipitação, Estruvita, Congelamento, Fósforo, Nitrogênio, Saneamento Ecológico, Reuso.

INTRODUÇÃO

Práticas ecológicas como a reutilização das excretas humanas na agricultura é uma realidade em muitos países. Tais iniciativas permitem se alcançar à máxima recuperação e recirculação dos nutrientes contidos na urina e nas fezes, além promoverem a diminuição de impactos ambientais como a eutrofização de ecossistemas costeiros.

Devido ao seu valor como fertilizante, a utilização da urina humana tem se tornado cada vez mais relevante na discussão da recuperação das excretas. A urina contém elevada concentração de macronutrientes, como nitrogênio, fósforo e potássio, tornando-a um excelente fertilizante líquido (Ganrot et al., 2007a, b; Vinneras and Johnsson, 2002), além da presença de micronutrientes (Kirchmann et al, 1995) e baixa concentração de metais pesados (Jönsson et al., 1997).



Ainda que os sistemas de separação de urina sejam considerados viáveis para as zonas rurais, mais estudos são necessários para que o sistema tenha sua máxima eficiência em áreas urbanas com elevada densidade populacional (Behrendt, et al 2007). O principal problema no que se refere à eficiência do sistema, diz respeito ao manejo na estocagem e transporte da urina, visto que grande quantidade de urina é necessária para fertilizar terras de cultivo (Lind *et al*, 2000). Desta forma o desenvolvimento de metodologias que permitam a redução do volume e a concentração de nutrientes como a precipitação da estruvita em efluentes em geral, possibilitam a redução de custos com transporte e armazenamento.

De acordo com Pahore et al, (2008), quando um volume de 10m^3 urina é reduzido em 80%, o volume da urina concentrada contém 90Kg de nitrogênio em 2m^3 , sendo o custo para do transporte em uma distância de 40Km, de 10 US dólares, enquanto o custo de quantidade equivalente de fertilizante comercial é de 22 US dólares. Sendo assim, utilizando a urina em substituição do fertilizante comercial, os agricultores podem reduzir 12 US dólares por hectare.

Assim, técnicas para redução de volume e concentração de nutrientes tem sido desenvolvidas. Ainda que em escala de laboratório e com raras experiências práticas (Maurer et al, 2007), algumas dessas experiências têm se mostrado interessante como “drying” urina (Hellström et al., 1998), evaporação utilizando rotaevaporador (Niederste-Hoolenberg et al., 2003), (Tettenborn et al., 2007), congelamento parcial e congelamento-descongelamento (Lind, et al., 2001), apresentando pequenas perdas de nutrientes, mas na maioria das vezes com um gasto energético. A precipitação de estruvita constitui uma via importante para remover e recuperar o fósforo de efluentes para evitar, por exemplo, a eutrofização dos corpos d’água (Saidou, H. et al, 2008), além de possibilitar a utilização da estruvita como um fertilizante mineral de lenta liberação na agricultura.

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo, estudar a remoção de P e N em águas amarelas através da precipitação de estruvita por meio da adição de óxido de magnésio (MgO) visando, o aproveitamento da estruvita como fertilizante de lenta liberação, e a redução de volume e concentração de nutrientes; e estudar o congelamento seguido do descongelamento da urina humana com o mesmo objetivo, tendo em vista a possibilidade de implantação de um sistema de gerenciamento de águas amarelas na Estação Antártica Comandante Ferraz, que possa minimizar a produção de esgotos sanitários e seja eficiente na economia de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização dos testes de precipitação e congelamento, a urina foi coletada de um reservatório de 250L que contém uma urina, sem diluição, estocada há 6 meses e que, portanto, se encontra estabilizada físico-química e biologicamente. O reservatório possui uma válvula na parte inferior, por onde é possível coletar a urina sem que seja necessário abrir o reservatório.

Os testes foram realizados separadamente. Abaixo se encontram os procedimentos realizados:

A precipitação da estruvita foi realizada por meio da adição de óxido de magnésio (MgO – 98%) em concentrações variadas para cada 1,0L de urina. As concentrações foram de 0,05, 0,15 e 0,30g de MgO/L. Essas concentrações foram adicionadas em três béquers de 2,0L contendo 1,0L de urina e permaneceram sob agitação a 70rpm por um período de 5h utilizando um equipamento jar-test.

Terminada esta etapa, as amostras foram filtradas, e tanto o precipitado quanto o sobrenadante, foram analisados sob os seguintes parâmetros: fósforo total, nitrogênio amoniacal, além de potássio, magnésio, cálcio, sódio e enxofre.

Os testes de congelamento seguido do descongelamento se deram por meio do congelamento de 100mL de urina em uma garrafa PET de 250mL, a uma temperatura de -22°C por um período de 10h. Após esse período, a urina foi descongelada em temperatura ambiente, gota a gota, sendo recolhidas dez frações de 10mL, separadamente. O tempo de descongelamento foi medido para cada fração coletada.

Ao final do processo de descongelamento, as amostras foram analisadas separadamente sob os seguintes parâmetros: pH, condutividade, nitrogênio total, fósforo total e potássio.



As técnicas analíticas utilizadas em ambas as técnicas seguiram os procedimentos recomendados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 19ª Edição (APHA *et al.*, 1995).

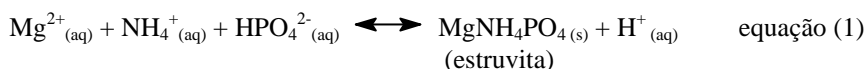
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Precipitação da estruvita na urina:

Durante o experimento, o pH da urina fresca inicialmente em 8,50 aumentou após a adição de MgO, devido ao seu caráter básico, para valores entre 9,00 e 9,20, atingindo assim o valor ideal para a precipitação da estruvita.

De acordo com Stratful *et al* (2001), a um pH igual a 7,00 a estruvita não é produzida em quantidades detectáveis. Para um valor de 7,50 apenas uma pequena quantidade de cristais podem ser produzidos. Já a um valor em torno de 8,50, cerca de 92% do magnésio é removido da solução, e 85% do fósforo se incorpora aos cristais. Enquanto que a um valor entre 9,00 e 10,00, a remoção de magnésio atinge 97% e de fósforo 88%.

Foi observado ainda uma ligeira diminuição no valor do pH da ordem de 0,20 ao final do experimento. Segundo Ali *et al* (2004), a um pH em torno de 9,0 o ortofosfato se encontra predominantemente na forma de HPO_4^{2-} , e quando a precipitação ocorre, há liberação de hidrogênio (equação 1), causando uma diminuição no valor do pH (Stratful *et al* 2001).



Os resultados mostram que a remoção média de fósforo total (Figura 3) nos teste realizados foi de 99,2% a uma dosagem 0,30g/L. Nos demais, foram de 89,6 e 97,6% para uma adição de 0,05 e 0,15gMgO/L, respectivamente. Tais valores encontrados mostram que as dosagens de 0,05 e 0,15gMgO/L não supriram a quantidade de magnésio (fator limitante) para que a precipitação fosse máxima, e que a adição de 0,30g/L teve um melhor rendimento por colocar o magnésio em um ligeiro excesso na urina.

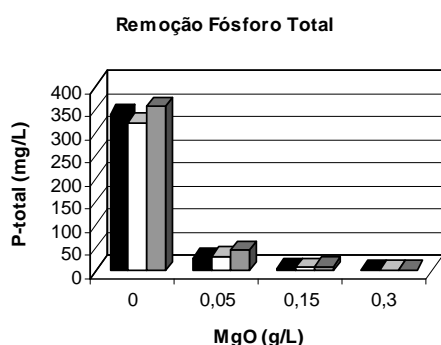
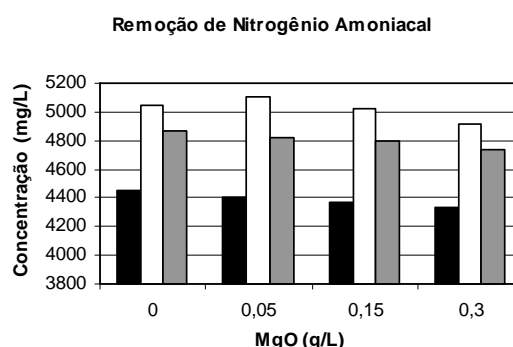
A concentração de nitrogênio amoniacal na urina estocada apresenta valores bastante elevados em virtude da hidrólise da uréia, principal fonte de nitrogênio na urina, catalisada pela enzima *urease* (Udert *et al* 2003), liberando íons amônio e bicarbonato, de acordo com a reação abaixo:



Quanto à remoção de amônia através da precipitação da estruvita, a porcentagem é menor se comparada ao fósforo total pelo fato da amônia estar em largo excesso – concentração média de 4800mg/L. Sendo a remoção máxima de aproximadamente 3,0% a uma adição de 0,30gMgO/L. Esta grande discrepância ocorre pelo fato de a concentração em mol de amônia na ser praticamente 9 vezes maior que a de magnésio e fósforo. Assim a remoção será menor, pois a precipitação da estruvita está condicionada a proporção molar de 1:1:1 de $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^{+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$.

Além disso, segundo Ganrot *et al* (2003) a amônia pode ser substituída por íons K^{+} dando origem ao composto $\text{Mg}(\text{K},\text{NH}_4)\text{PO}_4$, diminuindo ainda mais o percentual de remoção. Isto foi observado durante o processo, pois a análise do precipitado mostrou a presença do potássio em uma concentração considerável.

Uma das formas de se obter um melhor rendimento no processo é por meio da adição de materiais adsorventes combinados com o MgO, como carvão ativado e zeólitas, como no experimento realizado por Bán *et al* (2003). Em seu trabalho, a uma combinação de 0,1g/L de MgO com 15g/L de zeólita as concentrações de amônia foram reduzidas de 8000mg/L para 1000mg/L, sendo de aproximadamente 90%. Stratful *et al* (2003) obteve um índice de remoção de amônia no esgoto doméstico de 55%.


Figura 1: Remoção de fósforo por precipitação.

Figura 2: Remoção de nitrogênio por precipitação.

Comparando o valor médio obtido da análise da estruvita com os teores encontrados em fertilizantes industriais do fabricante IAP, com os fosfatados (MAP, DAP e superfosfato simples), nitrogenados (nitrato de amônia cálcio) e o sulfato de potássio e magnésio, a base de potássio, observa-se que os teores de N, P, K, Ca e Mg encontrados no precipitado, que estão dispostos na tabela 1, são compatíveis, e em alguns casos superiores aos encontrados nos fertilizantes industriais.

Tabela 1: Comparação entre os teores obtidos para estruvita e os fertilizantes industriais.

Nutrientes	Concentrações em % (m/m)					
	Valor desta pesquisa	MAP	DAP	Superfosfato simples	Nitrato de Amônia e Cálcio	Sulfato de Potássio e Magnésio
Nitrogênio	19	9	16	-	20	-
Fósforo	18	48	45	18	-	-
Potássio	0,4	-	-	-	-	18
Cálcio	1,7	-	-	20	2 a 8	-
Magnésio	17	-	-	-	1 a 5	4,5

Congelamento seguido do descongelamento da urina:

Os intervalos de tempos de descongelamento mensurados durante o processo estão dispostos na figura 1, no qual se pode observar o aspecto linear da curva. Foram analisadas durante o procedimento duas repetições, sendo observado um tempo médio de descongelamento de aproximadamente 192,0 minutos, com uma taxa média de 0,54 mL/min. A concentração dos nutrientes pode ser observada através do aumento da condutividade elétrica, que atingiu 32,0mS/cm. Quanto ao pH, a variação ocorreu em um intervalo de 5,4-6,0 (Figura 2).

Observa-se um significativo aumento nas concentrações de nitrogênio total (N-total) e fósforo (P-total) total nas primeiras frações derretidas (Figuras 3 e 4). A concentração inicial média de N-total na urina, que era de 5000mg/L, atinge valores médios superiores à 15000mg/L nos primeiros 30mL coletados, triplicando a concentração de N-total em 30% do volume inicial. Para o P-total, cuja concentração inicial média na urina era 550mg/L, após o lento descongelamento aumentou em 3,8 vezes em 30% do volume, visto que a concentração média em 30mL foi de aproximadamente 2100mg/L. Houve boa correlação entre o aumento da condutividade e a concentração de nutrientes nas primeiras frações descongeladas (Figura 2).

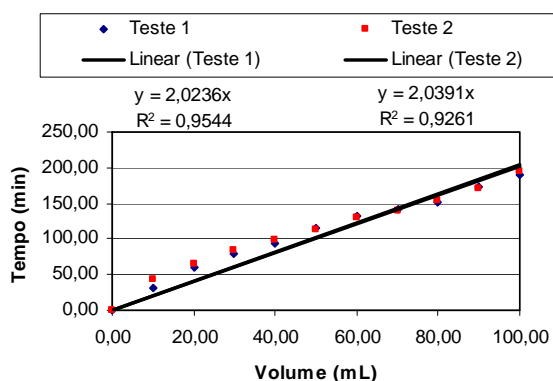


Figura 2: Tempo de descongelamento da urina.

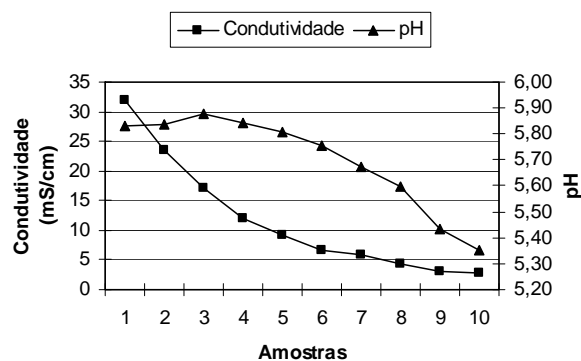


Figura 3: Condutividade e pH na urina

fresca.

Os resultados obtidos se mostraram eficazes na concentração de íons na fase líquida durante a fusão, visto que houve a concentração de 70% dos nutrientes em 30% do volume inicial. Tais valores são próximos aos de Lind, et al., 2001, também em ensaios com urina humana, que foi de 80% dos nutrientes em 25% do volume, e aos de Overrein, et al., (1981), que constatarem a concentração de 50-80% dos poluentes nos primeiros 30% do volume de neve derretida.

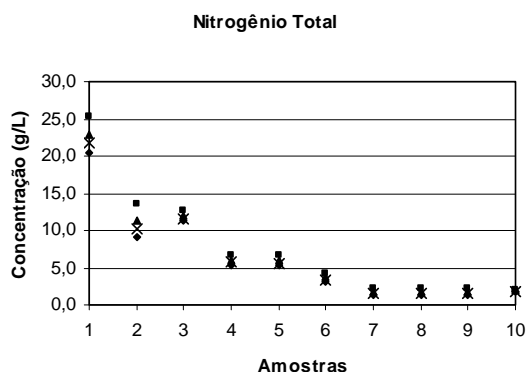


Figura 4: Concentrações de nitrogênio nas amostras descongeladas.

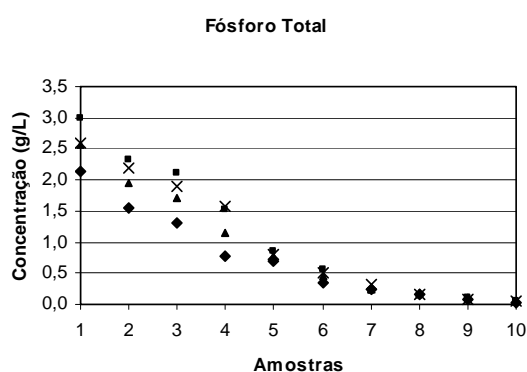


Figura 5: Concentrações de fósforo nas amostras descongeladas.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Recuperar fósforo e nitrogênio através da precipitação de estruvita em águas amarelas é uma alternativa interessante sob o ponto de vista sanitário e ambiental. Essa pratica permite a obtenção e conseqüentemente, a utilização da estruvita na agricultura como um fertilizante natural de lenta liberação.

A remoção máxima encontrada para o P foi utilizando uma dosagem de 0,3g/L de MgO. Alcançando assim, uma remoção média de 99,2% do fósforo. Quanto ao nitrogênio, a precipitação da estruvita não é suficiente para a remoção de altas concentrações em virtude do excesso de amônia na urina. Desta forma, para um melhor rendimento torna-se necessário à utilização de materiais como zeólitas ou carvão ativado, em conjunto com o MgO, capazes de adsorver o excesso de amônia.

O sólido obtido apresentou teores elevados de fósforo, nitrogênio e magnésio, compatíveis com os encontrados em fertilizantes químicos industriais.



A técnica do congelamento-descongelamento mostrou um rendimento satisfatório, na medida em que aproximadamente 70% dos nutrientes se concentraram em 30% do volume inicial, apresentando altos teores de nitrogênio e fósforo.

Essas técnicas permitem reduzir o volume de urina a ser estocado facilitando assim a estocagem, o manejo e o transporte até áreas de produção de alimentos, uma vez que diminuirá os custos energéticos envolvidos no gerenciamento de águas amarelas.

A técnica do congelamento-descongelamento necessita de mais estudos, sobretudo no aspecto energético, uma vez que altos custos inviabilizariam a aplicação de tal técnica em larga escala em um ambiente de clima tropical como no Brasil. No entanto, para regiões polares que possuem temperaturas médias extremamente baixas, como a Antártica, a adoção de tal técnica pode se mostrar adequada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater, 19. ed. Washington: American Public Health Association.
2. BÁN, S.; DAVE, G.; (2004) Laboratory studies on recovery of N and P from human urina through struvite crystallisation and zeolite adsorption. *Environmental Technology*. v. 25, p.111-121.
3. GANROT, Z. (2005) Urine processing for efficient nutrient recovery and reuse in agriculture. Göteborg: Göteborg University, 170 p. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy.
4. HANEAUS, Å., HELLSTRÖM, D. and JOHANSEN, E., (1996) Conversion of urea during storage of human urine. *Vatten*, 52, 263-270.
5. LIND, B.; BAN, Z.; BYDÉN, S. (2000) Volume reduction and concentration of nutrients in human urine. *Ecological Engineering*, Suécia, v. 16, n. 4, p. 561-566.
6. SIDA, Ecological Sanitation, Estocolmo, 1998. <disponível em: <http://www.ecosanres.org/PDF%20files/Ecological%20Sanitation.pdf> .
7. STRATFUL, I.; LESTER, J. N.; SCRIMSHAW, M. D. (2001) Conditions influencing the precipitation of Magnesium ammonium phosphate. *Water Research*. v. 35, n. 1, p. 4191-4199.
8. UDERT, K. M.; LARSEN, T. A.; GUJER, W. (2003) Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems. *Water Research*. v. 37, p. 2667-26
9. OVERREIN L.N., SEIP H.M. & TOLLAN A. (1981) *Acid precipitation—effects on forest and fish*. Final report of the SNSF -project 1972-1980 .175p.