



XXXI CONGRESSO INTERAMERICANO AIDIS

Santiago – CHILE
Centro de Eventos Casa Piedra
12 – 15 Octubre de 2008



PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM ÁGUS AMARELAS VISANDO SEU REAPROVEITAMENTO COMO FERTILIZANTE AGRÍCOLA

Caio Cardinali Rebouças(*)

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

Priscilla Garozi Zancheta

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Thais Cardinali Rebouças

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Ricardo Franci Gonçalves

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)



Dirección(*): Departamento de Engenharia Ambiental - Universidade Federal do Espír
Av. Fernando Ferrari, S/N - Goiabeiras - Vitória - ES, - CEP: 29060-970 - Brasil - Tel.:+5
2069 - Fax: +55(27)3335-2165. e-mail: caioocr1@hotmail.com

RESUMEN

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 de uma redução na utilização de fertilizantes. Dentro desta perspectiva, este trabalho teve por objetivo estudar a precipitação de estruvita na urina humana visando à recuperação de P e N para posterior utilização na agricultura como um fertilizante natural. A precipitação foi realizada por meio da adição de óxido de magnésio em concentrações variadas para cada 1,0L de urina. Essas concentrações foram adicionadas em béquers de 2,0L e permaneceram sob agitação utilizando um equipamento jar-test. Em seguida, as amostras foram filtradas, e tanto o precipitado quanto o sobrenadante, analisados. Os resultados mostram que a remoção média de ortofosfato para os testes com urina fresca foi de 98,8% a uma dosagem de 0,30g/L de MgO e para a urina estocada de 98,9% a uma dosagem 0,15g/L. Quanto à remoção de amônia a porcentagem é menor. Para a urina fresca, a remoção máxima encontrada foi de 21,9% a uma dosagem de 0,30g/L de óxido de magnésio. Já para a estocada este percentual foi bastante menor, sendo de aproximadamente 3,0%. O precipitado obtido para os dois tipos de urina apresentou teores elevados de N, P e Mg, além de cálcio e potássio, sendo estes teores compatíveis com os encontrados em fertilizantes industriais. Isso mostra o potencial desta pratica, na medida em que torna possível utilizar este produto na agricultura, diminuindo a utilização de fertilizantes químicos industriais, além de facilitar o manejo, a estocagem e o transporte da urina humana para a agricultura.

Palabras Clave: saneamento ecológico, urina humana, precipitação, estruvita, fertilizante natural

INTRODUÇÃO

O reaproveitamento do esgoto doméstico, gerado em áreas urbanas, possibilita o reciclo de nutrientes em áreas agrícolas cultiváveis. Sendo assim, iniciativas ecológicas baseadas na separação da urina vêm sendo propostas para se alcançar o máximo de recuperação e

recirculação de nutrientes que não contenham resíduos perigosos e que apresentam, além disso, como vantagem a diminuição de impactos ambientais como a eutrofização de ecossistemas costeiros.

Quanto aos nutrientes contidos na excreta humana, sabe-se que a maior parte deles encontram-se na urina humana, com quantidades de N: P: K bastante apropriadas para o uso na agricultura e, na maioria dos casos, até melhores do que as encontradas nos fertilizantes artificiais (Sida, 1995). Se todos esses nutrientes fossem recirculados, o uso desses fertilizantes poderia ser reduzido entre 35% a 45%, sendo que somente a urina poderia substituir de 20% a 25% (JÖNSSON, 1994 apud LIND, 2001).

Ainda que os sistemas de separação de urina sejam considerados viáveis, mais estudos são necessários para que o sistema tenha sua máxima eficiência. Como no caso do transporte em larga escala da urina do meio urbano à zona rural, bem como a distribuição e higiene (Lind apud Hellström, 1998). 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.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo estudar a remoção de fósforo e nitrogênio em águas amarelas, sem diluição, através da precipitação de estruvita por meio da adição de óxido de magnésio (MgO) visando o seu aproveitamento como fertilizante agrícola natural de lenta liberação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes de precipitação foram realizados com urina sem diluição, sendo elas, fresca e estocada. Sendo a urina fresca aquela recém excretada, e urina estocada aquela que já se encontra estabilizada físico-química e biologicamente.

A urina fresca foi coletada através de um sanitário seco (figura 1) compartimentado, localizado no Parque Experimental da Estação de Tratamento de Esgoto da UFES, que segrega a urina das fezes e não utiliza descarga sanitária. Depois de segregada a urina é conduzida a um reservatório de 20L, munido de uma torneira por onde a coleta foi feita.

Já a urina estocada foi coletada de um reservatório de 250L (figura 2) que contém uma urina que já se encontra estocada há 6 meses e, portanto, se encontra estabilizada em virtude do tempo de estocagem. O reservatório possui uma válvula na parte inferior, por onde é possível coletar a urina sem que seja necessário abrir o reservatório.

(a)

(b)

Figura 1: (a) Sanitário seco e (b) Reservatório de estocagem de urina.

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, 0,30 e 0,45 g de MgO/L. Essas concentrações foram adicionadas em quatro béquers de 2,0L contendo 1,0L de urina e permaneceram sob agitação por um período de 48h utilizando um equipamento jar-test. Terminada esta etapa, as amostras foram filtradas, e tanto o precipitado quanto o sobrenadante, analisados sob os seguintes parâmetros: ortofosfato, fósforo total, nitrogênio total e amoniacal, além de potássio, magnésio, cálcio, sódio e enxofre. As técnicas analíticas utilizadas seguiram os procedimentos recomendados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 19ª Edição (APHA *et al.*, 1995).

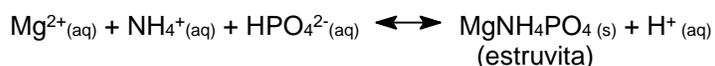
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o experimento, o pH da urina fresca inicialmente em 6,50 aumentou tanto após a adição de MgO, devido ao seu caráter básico, quanto no decorrer das 48hrs em virtude da hidrólise da uréia, que segundo Haneaus *et al.* (1996) atinge 60% neste período de tempo.

Os valores de pH encontrados foram de 7,25 para a adição de 0,05g/L de MgO enquanto que para as demais quantidades o valor superou 9,00, atingindo assim o valor ideal para a precipitação da estruvita. Para a urina estocada, os valores estiveram em um intervalo de 9,00 a 9,20.

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 92,0% 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 para ambos os tipos de urina. 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 (Reação 1), causando uma diminuição no valor do pH (STRATFUL *et al.* 2001).



Os resultados mostram que a remoção média de ortofosfato (Figuras 3 e 4), para dois testes realizados com urina fresca, foi de 98,8% a uma dosagem de 0,30g/L de MgO. A uma adição de 0,45g/L a remoção atinge um mesmo percentual, mostrando que a dosagem ótima de óxido de magnésio é de 0,30g/L.

Ao adicionar 0,05g/L o rendimento é de apenas 61% em virtude do valor do pH que atinge 7,25, isto é, abaixo do valor ideal. Para uma adição de 0,15g/L a remoção aumenta para 88,7%, estando limitada não ao valor do pH, mas a concentração de magnésio, que passa a ser um agente limitante.

Para a urina estocada, a porcentagem foi de 98,9% a uma dosagem 0,15g/L, sendo esta menor que a utilizada na urina fresca em virtude da urina estocada possuir uma concentração menor de ortofosfato devido a precipitação que ocorre durante a estocagem, que segundo Bazzarella *et al.* (2005) atinge 60% da concentração de fósforo total.

Figura 3: Remoção de P-PO₄³⁻ na urina fresca.

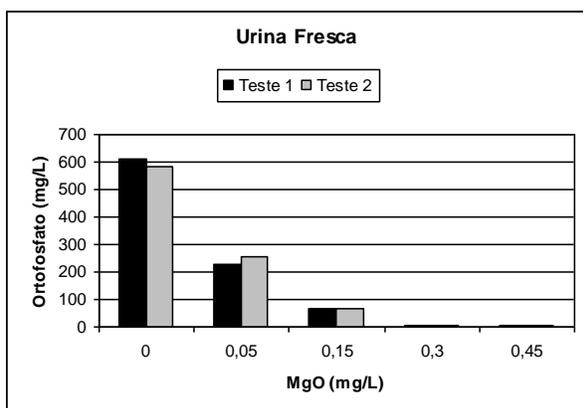
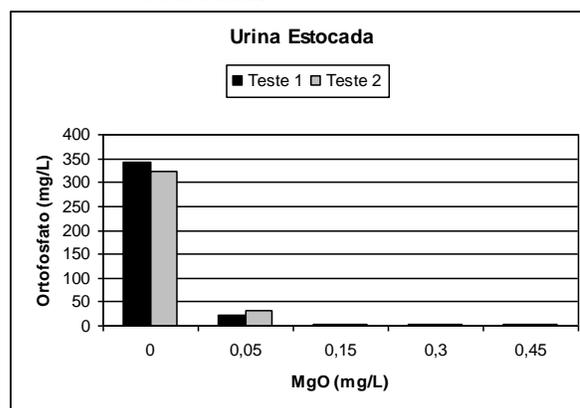
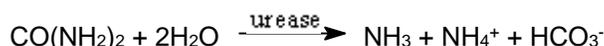


Figura 4: Remoção de P-PO₄³⁻ na urina estocada.



A concentração de nitrogênio amoniacal na urina fresca é muito menor se comparada à encontrada na estocada, pois durante a estocagem, segundo Udert *et al* (2003) a uréia – principal fonte de nitrogênio na urina, sofre uma reação de hidrólise catalisada pela enzima *urease*, liberando íons amônio e bicarbonato, de acordo com a reação abaixo:



Assim, a concentração média de amônia encontrada na urina fresca foi de aproximadamente 570mg/L, enquanto que para a estocada a concentração atinge valores próximos de 4800mg/L.

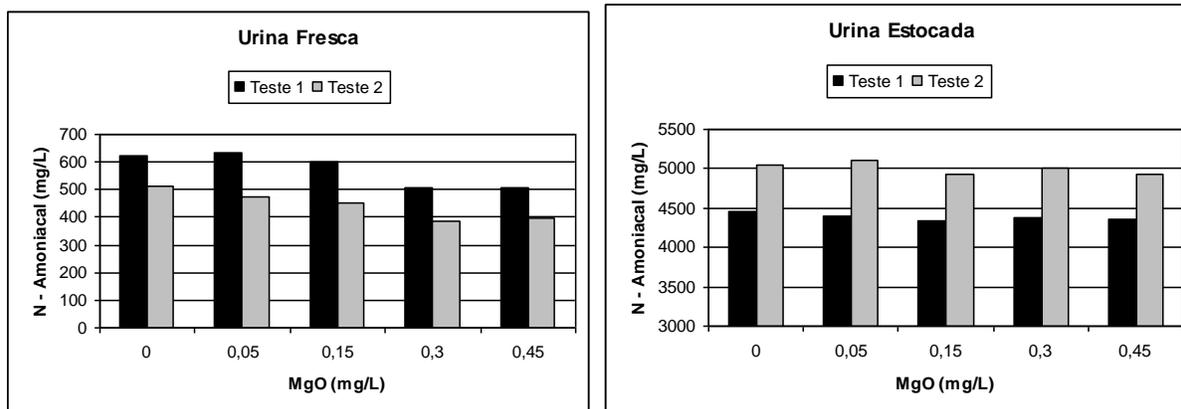
Quanto à remoção de amônia através da precipitação da estruvita, a porcentagem é menor se comparada ao ortofosfato pelo fato da amônia estar em largo excesso em ambas as urinas utilizadas.

Para a urina fresca, a remoção máxima encontrada foi de 21,9% a uma dosagem de 0,30g/L de óxido de magnésio. Já para a estocada este percentual foi bastante menor, sendo de aproximadamente 3,0%. Esta grande discrepância ocorre pelo fato de a concentração de amônia na urina fresca ser praticamente 9 vezes maior. Assim a remoção será menor, pois a precipitação da estruvita está condicionada a proporção molar de 1:1:1 de [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻].

Além disso, segundo Ganrot *et al* (2003) a amônia pode ser substituída por íons K⁺ dando origem ao composto Mg(K,NH₄)PO₄, 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 concentração de amônia foram reduzidas de 8000mg/L para 1000mg/L, sendo de aproximadamente 90%. Stratful *et al* (2003) atingiu um índice de remoção de amônia no esgoto doméstico de 55%.

Figura 5: Remoção de Amônia na urina fresca. Figura 6: Remoção de Amônia na urina estocada.



Aspecto Agronômico

O precipitado obtido tanto para a urina fresca quanto para a estocada, apresenta teores elevados de nitrogênio, fósforo e magnésio, além de concentrações consideráveis de cálcio e potássio. Na tabela 1 estão dispostos as concentrações encontradas para os nutrientes analisados, onde se observa que estes valores não se diferem consideravelmente para as urinas fresca e estocada.

A presença de cálcio em uma concentração de 14,70g/Kg e 18,70g/Kg no precipitado da urina fresca e estocada, respectivamente, indica a presença de fosfatos de cálcio nos precipitados obtidos. Sais fosfatados de cálcio como $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ e $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ precipitam espontaneamente em meio básico (Udert et al, 2003), convertendo-se posteriormente na hidroxiapatita - $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Tabela 1: Concentração dos nutrientes no precipitado obtido para a urina fresca e estocada.

Parâmetro	Concentração (g/Kg)	
	Urina Fresca	Urina Estocada
Nitrogênio	58,0	52,0
Fósforo	177,6	182,2
Potássio	4,7	3,3
Cálcio	14,7	18,7
Magnésio	180,0	160,0
Enxofre	0,6	0,6
Sódio	1,4	1,4

Comparando o valor médio obtido para a urina fresca e estocada com os teores encontrados em fertilizantes industriais do fabricante IAP, com os fosfatados (MAP, DAP e superfosfato simples), nitrogenados (nitrito 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 2, são compatíveis, e em alguns casos superiores aos encontrados nos fertilizantes industriais.

Isso mostra o potencial desta pratica, na medida em que torna possível utilizar este produto na agricultura, diminuindo a utilização de fertilizantes químicos industriais, além de facilitar o manejo, a estocagem e o transporte da urina humana para a agricultura.

Tabela 2: Comparação entre os teores obtidos para estruvita e os fertilizantes industriais.

Nutrientes	Concentrações em % (m/m)					
	Valor médio desta pesquisa	MAP	DAP	Superfosfato simples	Nitrato de Amônia e Cálcio	Sulfato de Potássio e Magnésio
N	5,5	9	16	-	20	-
P₂O₅	42	48	45	18	-	-
K₂O	0,5	-	-	-	-	18
Ca	1,7	-	-	20	2 a 8	-
Mg	17,0	-	-	-	1 a 5	4,5

CONCLUSÕES

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 para a urina fresca e 0,15g/L de MgO para a estocada. Alcançando assim, uma remoção de 98% e 99% do fósforo para a urina fresca e estocada, respectivamente.

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.

Essa técnica permite ainda reduzir o volume de urina a ser estocado facilitando assim a estocagem, o manejo e o transporte até aéreas de produção de alimentos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- APHA. (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater, 19. ed. Washington: American Public Health Association.
- 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.
- Bazzarella, B. B.; Dias, G. B.; Bastos, F.P.; Lee, P.W.; Gonçalves, R. F.; (2005) Caracterização qualitativa da urina humana com vistas ao aproveitamento agrícola. In: *Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Campo Grande - MS: ABES, 2005. v.1. p. 186-187.
- 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.
- Haneaus, Å., Hellström, D. and Johanssen, E., (1996) Conversion of urea during storage of human urine. *Vatten*, 52, 263-270.
- 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.

SIDA, Ecological Sanitation, Estocolmo, 1998.

<http://www.ecosanres.org/PDF%20files/Ecological%20Sanitation.pdf>

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.

Udert, K. M.; Larsen, T. A.; Gujer, W. (2003) Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems. *Water Research*. v. 37, p. 2667–26