

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

ANDRÉA FARIAS ASMUS

SISTEMA PARA CONSERVAR O NITROGÊNIO NA URINA  
VISANDO SEU REUSO COMO FERTILIZANTE

CAMPO GRANDE  
2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

ANDRÉA FARIAS ASMUS

SISTEMA PARA CONSERVAR O NITROGÊNIO NA URINA  
VISANDO SEU REUSO COMO FERTILIZANTE

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, na área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

**ORIENTADOR: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Paula Loureiro Paulo**

Aprovada em:

**Banca Examinadora:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Paula Loureiro Paulo  
Orientadora – UFMS

Prof. Dr. Marc Árpád Boncz,  
Instituição – UFMS

Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves  
Instituição – UFES

Campo Grande, MS  
2009

# DEDICATÓRIA

*Aos meus pais:  
Guilherme Lafourcade Asmus e  
Rosa Maria Farias Asmus*

## **AGRADECIMENTOS**

Poucos tiveram a chance de ter o auxílio de um par de professores tão excepcionais como os que eu tive: Paula Loureiro Paulo e Björn Vinneras. A vocês, agradeço pela oportunidade, paciência e dedicação. Em particular, agradeço ao Björn pela recepção na Suécia, confiança e esforço para que eu me sentisse em casa; e à Paula, por ter sido companheira, amiga, ouvinte, além de uma excelente orientadora.

Agradeço ao grupo de pesquisa, em especial à Annika, Jacob e Josefine, pelo companheirismo, auxílio no laboratório, calorosas discussões, e pelas risadas.

Aos colegas e professores do PGTA, em especial à Natalia, Marcelo, Ana Cláudia, Drica, Ednéia, Thaina, Anderson e Adriana, pela companhia e apoio.

Aos meus ex-vizinhos, em especial à Renata e Marília, pela enorme paciência, amizade e conversas regadas a bolo de cenoura e brigadeiro.

Aos meus amigos de dormitório, em especial à Camilla, pelas receitas trocadas, companhia constante - seja para festas ou idas no final de semana ao supermercado - , e por procurar compreender as diferenças.

Ao “pessoal da dança”, em especial ao Eduardo, Juliano, Pedro, Ana, Lyara e Débora; que tem “PhD” no quesito combate ao estresse e mau - humor.

Aos meus amigos, embora alguns já tenham sido citados anteriormente, quero enfatizar o meu agradecimento afinal, sei que não foi fácil agüentar a minha instabilidade de humor em alguns momentos.

Ao Instituto Veterinário Nacional (SVA) - Uppsala, Suécia – pela receptividade, financiamento do projeto, e oportunidade de desenvolver este experimento com um dos maiores especialistas na área de saneamento ecológico.

À Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, pela oportunidade e apoio durante o decorrer do mestrado.

Ao CNPQ, pela concessão da bolsa.

E à minha família - Rosa, Guilherme, Gabriela, Carolina e Bernardo – pelo constante e incondicional apoio, o que me auxiliou e me auxilia a seguir sempre adiante.

# SUMÁRIO

Lista de figuras.....	v
Lista de tabelas.....	vi
Lista de siglas e abreviaturas.....	vii
Lista de símbolos.....	viii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
1 Introdução Geral.....	1
1.1 Urina.....	2
1.1.1 Uréia e urease.....	3
1.1.2 pH.....	4
1.1.3 Micronutrientes.....	4
1.1.4 Hormônios e substâncias farmacêuticas.....	5
1.1.5 Microrganismos.....	5
1.2 A urina como fertilizante.....	6
1.2.1 Produção e aplicação.....	6
1.2.2 Interação da urina com o solo.....	6
1.3 Estabilização da urina.....	7
1.3.1 Acidificação.....	7
1.3.2 Alcalinização.....	8
1.3.3 Inibidores da ureólise.....	8
1.4 Métodos para concentrar a urina.....	8
1.4.1 Concentração por congelamento.....	9
1.4.2 Osmose reversa.....	9
1.4.3 <i>Steam-stripping</i> (tratamento com vapor).....	9
1.4.4 Zeolitos.....	10
1.4.5 Evaporação.....	10
1.5 Cinza de madeira (lenha).....	11
1.5.1 Composição da cinza.....	11
1.5.2 Cinza e a agricultura.....	13
2 Sistema para conservar o nitrogênio na urina visando seu reuso como fertilizante.....	14
2.1 Introdução.....	15
2.2 Material e métodos.....	17
2.2.1 Aparato experimental.....	18
2.2.2 Experimentos.....	18
2.2.3 Análises.....	21
2.3 Resultados.....	22
2.3.1 O pH e a proporção urina/cinza para os experimentos 1, 2 e 3.....	22
2.3.2 Concentrações de nitrogênio ao longo dos experimentos 1, 2 e 3.....	23
2.3.3 Método indireto de acompanhamento dos sistemas: quantificação do nitrogênio volatilizado entre as trocas do SCA.....	24
2.3.4 Demais observações referentes aos experimentos 1, 2 e 3.....	25
2.4 Discussão.....	26
2.4.1 pH.....	26
2.4.2 Recuperação do Nitrogênio.....	27
2.5 Conclusões.....	32
2.6 Recomendações.....	32
2.7 Referências Bibliográficas.....	32

Anexos.....	38
Anexo A – Valores experimentais não mostrados .....	38
Anexo B - Metodologia das análises dos parâmetros físico-químicos .....	40

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Sistema de secagem de urina usado no experimento.....	18
Figura 2 Valores do pH e da proporção urina/cinza em função do tempo nos diferentes experimentos	
A- Experimento 1.....	22
B- Experimento 2.....	22
C- Experimento 3.....	22
Figura 4 A distribuição do nitrogênio em volatizado e recuperado, por temperatura, ao final dos experimentos	
A- Experimento 1.....	23
B- Experimento 2.....	23
C- Experimento 3.....	23
Figura 5 Variação de concentração de urina, representada pelos experimentos 2 e 3, de acordo com o ponto de alimentação	
A- Variação do pH nas diferentes amostras retiradas do sistema do experimento 2.....	25
B- Variação visual das diferentes amostras do experimento 3.....	25



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais constituintes da urina.....	3
Tabela 2. Resumo dos experimentos: Indicação da duração de cada experimento, periodicidade da alimentação do sistema, da medição do valor do pH e da troca do sistema de captura de amônia. ....	20
Tabela 3 Porcentagem de nitrogênio encontrado nos diferentes SCAs das quatro temperaturas dos experimentos 1, 2 e 3.....	24
Tabela 4 Comparação dos valores de recuperação de nitrogênio total (NT), concentração final de NT e volume final dos diferentes métodos reportados na literatura com os melhores valores encontrados em cada experimento desta pesquisa.....	31

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	American Public Health Association
CHPT	Fosfato Ciclohexil Triamida
DBO <sub>5,20</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio, incubado durante 5 dias a 20°C
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EcoSan	Saneamento Ecológico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia Estatística
NBR	Normas Brasileiras
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPDA	Fenil Fosforodiamidato
SCA	Sistema de Captura de Amônia
SVA	Statens Veterinärmedicinska Anstalt
TIMES	Thermoelectric Integrated Membrane Evaporation Subsystem
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UFMS	Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
UNESCO	United Nations Educational Scientific and Cultural Organization
VAPCAR	Vapor Phase Catalytic Ammonia Removal
VCD	Vapor Compression and Distillation

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Bicarbonato de cálcio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de cálcio
$\text{CaO}$	Óxido de cálcio
$\text{Cl}$	Cloro
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Uréia
$\text{CO}_2$	Dióxido de Carbono
$\text{H}_2\text{O}$	água
$\text{HCO}_3^-$	Bicarbonato de cálcio
$\text{K}$	Potássio
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Carbonao de Potássio
$\text{K}_2\text{O}$	Óxido de Potássio
$\text{KOH}$	Hidróxido de Potássio
$\text{m}^3$	metro cúbico
mbar	milibar
meq	miliequivalente
$\text{MgO}$	Óxido de Magnésio
$\text{MJ}$	megajoule
$\text{N}$	Nitrogênio
$\text{N}_2$	Nitrogênio gás
$\text{Na}$	Sódio
$\text{NH}_3$	Amônia
$\text{NH}_4^+$	Íon Amônio
nm	nanómetro
$\text{NO}_2^-$	Nitrito
$\text{O}_2$	oxigênio
$\text{OH}^-$	íon hidroxido
$\text{P}$	Fosforo
$\text{S}$	Enxofre
v	volume

## RESUMO

*Asmus, A.F.. (2009). Sistema para conservar o nitrogênio na urina visando o seu reuso como fertilizante. Campo Grande, 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.52p.*

O uso da urina na agricultura pode ser uma solução viável para diminuir o uso insustentável dos fertilizantes químicos. No entanto, as tecnologias atualmente disponíveis não solucionam os problemas inerentes ao transporte e armazenamento dos grandes volumes de urina, o que gera ônus financeiro e perdas de nitrogênio presente na urina. Na literatura, existem vários estudos sobre métodos para concentrar e estabilizar a urina, muitos deles complexos e inviáveis em escala real. A presente pesquisa teve como objetivo avaliar uma nova, simples e acessível tecnologia para concentrar a urina através da evaporação natural e da utilização da cinza de lenha como estabilizante, impedindo a ocorrência da ureólise. Os experimentos foram realizados em escala de bancada nas temperaturas de 14°C, 24°C, 35°C e 55°C. Os resultados mostraram que nos casos onde a ureólise ainda não tenha ocorrido, é possível usar este sistema para concentrar a urina e manter até 95% do seu nitrogênio na temperatura de 14 °C, 86% em 24°C, 67% em 35°C e 89% em 55°C. Essa estabilização ocorreu através de uma conjunção de fatores, como o alto pH inicial da cinza, sua composição, e da concentração de componentes da própria urina.

**Palavras-Chave:** ureólise, uréia, concentração, estabilização, cinza de lenha

## ABSTRACT

*Asmus, A.F. (2009). Evaluation of technology for production of dry urine based fertiliser. Campo Grande, 2009. Master Dissertation – Federal University of Mato Grosso do Sul, Brazil.52p.*

The use of urine as fertilizer can replace part of chemical fertilizer used in the agricultural. However, the available technologies do not solve the problems about large volumes to be handled and the risk of ammonia evaporation. There are many studies in the literature about stabilizing and reducing the urine volume by different techniques. The majority are complex and impossible to be done in real scale. Based on this, the aim of this study was to asses a new, cheap and simple technology to concentrate urine. Natural evaporation and wood ash were used to stabilize the urine and so avoid hydrolysis of urea. Four urine drying experiments were performed at four different temperatures: 55°C, 35°C, 24°C and 14°C. It was concluded that this drying system works, recovering around 95% at 14°C, 86% at 24°C, 67% at 35°C and 89% at 55°C. It was also observed that more than one factor influences the urine stabilization, such as the initial pH of the ash wood, its composition, and the concentration of the urine.

**Key-words:** hydrolysis, urea, concentration, stabilization, wood ash

# 1 Introdução Geral

As estações de tratamento de esgoto sanitário e complexas infra-estruturas de recalque e adução são a principal alternativa para o esgotamento sanitário, porém financeiramente inacessíveis para muitas cidades e países. Os sistemas de esgotamento sanitário, cujo principal objetivo é remover fezes e urina das residências, não consideram o uso potencial da reciclagem dos nutrientes disponíveis nas excretas, tornando-se insustentáveis do ponto de vista ambiental. Em uma população mundial de 6,5 bilhões de habitantes, há pelo menos 2,6 bilhões de pessoas sem acesso ao saneamento básico, e em países em desenvolvimento, essa porcentagem é ainda maior (ECOSANRES. 2005). No Brasil, o sistema de tratamento e distribuição de água abrange 97,9% da população, enquanto que 75,5% possuem alguma forma de coleta e tratamento do esgoto sanitário (PMSS, 2009).

O esgoto sanitário é geralmente composto por fezes, urina e águas cinza, sendo esta última toda a água de uma residência exceto aquelas provenientes da bacia sanitária. As fezes são a principal fonte de patógenos presentes no esgoto, a água cinza, de compostos químicos e pela maior parcela do volume de água, enquanto a urina é principal fonte de nutrientes. A urina contribui com aproximadamente 80% de nitrogênio, 55% de fósforo e 60% de potássio presentes no esgoto de uma residência, em menos de 1% do seu volume total, contribuindo largamente para a eutrofização dos corpos receptores de esgoto (Jönsson *et al.*, 1999; Vinnerås & Jönsson, 2002). Conseqüentemente, se a urina for coletada separadamente e reutilizada como fertilizante, encontrar-se-ia disponível e acessível uma limpa e concentrada fonte de nutrientes. Isso significa uma economia de 36% de energia, a qual deixaria de ser utilizada nas estações de tratamento de esgoto e na produção de fertilizantes (Jönsson, 2002); e uma redução de até 25% no uso de fertilizantes comerciais (Lind *et al.*, 2001).

O aproveitamento da urina como fonte de nutrientes se ajusta aos conceitos do saneamento ecológico (Ecosan), cujo principal foco é o reuso dos nutrientes presentes na urina, fezes e água cinza; tal como minimizar a poluição da água e usá-la de forma racional. Recentemente, com o desenvolvimento de bacias sanitárias com separação de urina, tornou-se possível a obtenção das excretas separadamente do restante do esgoto, criando a possibilidade da urina deixar de ser um poluente para vir a ser uma fonte nutricional.

Apesar da pequena contribuição volumétrica da urina com relação ao grande volume de esgoto sanitário, seus nutrientes encontram-se em alto grau de diluição. Normalmente sua maior produção ocorre na área urbana, o que implica no seu armazenamento e transporte de grandes volumes para a área rural. Frequentemente, durante o seu armazenamento e manejo há perdas do nitrogênio através da hidrólise da uréia em amônia, pela ação de microrganismos, diminuindo o seu valor nutricional. Durante o seu transporte, é subtraído do seu valor econômico o ônus com o combustível e com os impactos ambientais, como a emissão de dióxido de carbono. Ambos, transporte e armazenamento, aumentam a relação custo/benefício, diminuindo economicamente a viabilidade do reuso da urina.

O objetivo desta pesquisa, na falta de uma alternativa economicamente viável e eficiente na recuperação dos nutrientes, foi estudar o potencial da cinza de lenha, como estabilizante, durante o processo de concentração da urina através da evaporação natural, avaliando a capacidade da cinza em manter o nitrogênio na urina concentrada.

## **1.1 Urina**

A urina é composta por sub-produtos do metabolismo humano, filtrados da corrente sanguínea através dos rins. Conseqüentemente, a composição da urina é reflexo do alimento que foi consumido e digerido (Guyton, 1992 citado por Vinnerås, 2002).

A composição da urina varia entre os diferentes seres humanos, tanto quanto em um único indivíduo. Esta variação é decorrente principalmente das diferenças climáticas (temperatura), dieta e atividades praticadas. A quantidade de urina excretada é em torno de 1,5L pessoa dia<sup>-1</sup>, distribuídos em 7 vezes (Vinnerås *et al.*, 2006). A urina matinal (entre 5:00 horas e 8:30 da manhã) é normalmente mais concentrada, contendo em torno de 37% do fósforo e 32% do nitrogênio excretados diariamente (Hellström & Kärrman, 1996).

Tabela 1. Principais constituintes da urina

Elemento	Quantidade (g pessoa.dia <sup>-1</sup> )
Fósforo (P)	0,26 – 2,7
Nitrogênio (N)	3,75 – 17
Potássio (K)	1,30 - 2,85
Sódio (Na)	0,94 - 0,98
Cloro (Cl)	3,45 - 5,55
Enxofre (S)	0,195 - 0,33
Massa seca	0,5 - 3,82%

Fonte consultada: Vinnerås *et al.* (2006); Fittschen & Hahn (1998); Hellström & Kärrman (1996); Kirchmann & Pettersson (1995); Hugosson, *et al.* (1990).

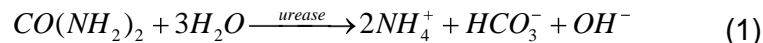
A composição da urina, em g/pessoa.dia, dos diferentes elementos nela contidos, está especificada na tabela 1.

A grande disparidade, entre os valores máximos e mínimos, da maioria dos elementos elencados na tabela 1, refletem, provavelmente, as condições em que a urina se encontrava durante as diferentes análises realizadas pelos diferentes autores. As possíveis variantes condicionais são: grau de diluição e de atividade microbiana (urina fresca ou armazenada), dieta da pessoa de onde proveio a urina, período do dia em que foi coletada, clima da região e homogeneização da amostra. Um exemplo é a pesquisa de Fittschen e Hahn (1998) que, ao analisarem a urina de indivíduos de ambos os sexos e em diferentes faixas etárias, encontraram coeficientes de variação entre 0,2 e 4 para os parâmetros: volume, condutividade, amônia (NH<sub>4</sub>-N), uréia, fósforo total, potássio, DQO, DBO, N/P, P/K e N/K.

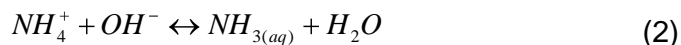
### 1.1.1 Uréia e urease

Uma das principais formas de nitrogênio encontrada na urina, dentro do corpo humano ou recém coletada, é a uréia, que contribui com cerca de 80% da quantidade total de nitrogênio (Behrendt *et al.*, 2002; Lind *et al.*, 2001; Hellström *et al.*, 1999; Hannaeus *et al.*, 1996; Geigy Scientific Tables, 1981 citado por Kirchmann e Pettersson, 1995). Esta uréia, em contato com o meio ambiente, é hidrolisada em amônia e bicarbonato pela enzima urease, com o conseqüente aumento do pH, como mostra a equação 1 (Jönsson *et al.*, 2004; Lind *et al.*, 2001; Hellström *et al.*, 1999).





A amônia produzida está dissolvida no líquido e em equilíbrio com o amônio (equação 2), o qual está em equilíbrio com sua forma gasosa (equação 3).



Como resultado, a hidrólise da uréia (ureólise) provoca o aumento da concentração de nitrogênio amoniacal do meio e, conseqüentemente, o risco de perdê-lo na forma do gás amônia. Adicionalmente, o alto grau de atividade enzimática, no encanamento que transporta a urina, pode aumentar a rapidez com que ocorre esta reação. De acordo com Udert *et al.* (2003), se a urina sem diluição permanecesse no encanamento, a reação completa da ureólise ocorreria em aproximadamente dois minutos. Se o mesmo experimento fosse realizado com urina diluída, o processo seria ainda mais rápido (Hellström & Kärrman, 1996).

### 1.1.2 pH

O pH da urina recém coletada tem o valor de aproximadamente 6. Contudo, este valor está relacionado principalmente com a dieta alimentícia (Hedelin *et al.*, 1986), podendo variar entre 4,5 e 8,2 (Lentner *et al.*, 1981 citado por Jönsson *et al.*, 2004). O pH é mantido por bases fortes, produzidas principalmente pelo sódio, potássio, amônio e cálcio; neutralizadas por ácidos fortes constituídos por cloreto, sulfato, fosfato e bicarbonato (Kirchmann & Pettersson, 1995). Entre estes, o fosfato é o principal agente tamponante da urina (Edin-Liljegren *et al.*, 1992).

### 1.1.3 Micronutrientes

A urina é também constituída por micronutrientes, como cobre, zinco, ferro e boro; e uma pequena quantidade de metais pesados (Kirchmann & Pettersson, 1995). De acordo com Vinnerås (2002), a quantidade de metais é tão ínfima que está aquém dos valores encontrados em outros fertilizantes orgânicos, como por exemplo a “cama de galinha” ou dejetos bovinos, provenientes de culturas

orgânicas. A urina de uma amostra da população sueca contém valores inferiores a 0,001 mg/l, 0,001 mg/l e 0,03 mg/l de cádmio, mercúrio e chumbo, respectivamente (Jönsson *et al.*, 1999). Essa quantidade, quando equivalente ao volume de urina correspondente a 100kg de nitrogênio por hectare, esta dentro dos parâmetros suecos permitidos para o uso de esgoto na fertirrigação de solos lavráveis. Comparando ainda estes valores com o dos fertilizantes suecos, considerados como livres de cádmio, a urina contém menos cádmio por grama de fósforo (Vinnerås *et al.*, 2006).

#### **1.1.4 Hormônios e substâncias farmacêuticas**

Alguns hormônios e substâncias farmacêuticas também podem ser encontrados em pequenas quantidades na urina. Essas substâncias, apesar de serem biologicamente degradáveis, oxidam lentamente na água (com relação ao solo), com efeitos negativos à vida aquática. Um exemplo destes efeitos é a manifestação de intersexualidade nos peixes (Jobling *et al.*, 2002) e deterioração de unidades funcionais de seus corpos (Triebkorn *et al.*, 2004). Contudo, a quantidade de farmacêuticos encontrados na urina é inferior à quantidade de pesticidas utilizados nas lavouras, os quais são tão biologicamente ativos quanto estas substâncias (Jönsson *et al.*, 2004).

#### **1.1.5 Microrganismos**

Apenas alguns organismos patógenos podem ser excretados via urina, como por exemplo o *Schistosoma haematobium*, *Salmonella typhi*, *Salmonella paratyphi* e *Leptospira interrogans* (Feachem, 1983 citado por Vinnerås *et al.*, 2008). Alguns, como *Mycobacterium tuberculosis* podem ser excretados por indivíduos com infecção renal (Daher *et al.*, 2007). Porém, a grande maioria é proveniente de contaminação cruzada (contato da urina com as fezes) ou contaminação por bactérias presentes na pele (Höglund *et al.*, 2000).

## **1.2 A urina como fertilizante**

### **1.2.1 Produção e aplicação**

A forma iônica na qual os nutrientes se encontram na urina torna-os prontamente disponíveis às plantas, e a sua formulação, comparável aos fertilizantes comerciais (Winbland & Simpson-Hébert, 2004; Kirchmann & Pettersson, 1995).

Pesquisas sobre o uso da urina como fertilizante comprovaram sua eficiência ao fornecer os nutrientes necessários às plantas, e aumentar a produção (Jönsson *et al.*, 2004). Winbland & Simpson-Hébert (2004), ao utilizarem urina diluída como fertilizante no Zimbábue, obtiveram espinafres até 6 vezes mais pesados do que aqueles irrigados somente com água. Resultados similares foram encontrados por Guadarrama *et al.* (2001) em plantações de alface no México (Jönsson *et al.*, 2004). Simons & Clemens (2004), citado por Jönsson *et al.* (2004), encontraram melhores resultados ao substituírem o fertilizante mineral pela urina. Heinonen-Tanski *et al.* (2007) também compararam o fertilizante químico com a urina na produção de pepino e, apesar de obterem uma melhor produção ao utilizarem a urina, notaram pouca diferença entre ambos.

### **1.2.2 Interação da urina com o solo**

De acordo com Heinonen-Tanski *et al.* (2007), a urina deve ser preferencialmente aplicada em solos com excesso de fósforo ou juntamente com a cinza. Como a cinza é rica em fósforo e potássio, ela supre a demanda destes nutrientes, que se encontram, proporcionalmente ao nitrogênio, em pequenas quantidades na urina. Entretanto, como citado anteriormente, grande parte do nitrogênio presente na urina está na forma de uréia e sua constante aplicação no solo pode gerar alguns problemas. Quando há uma grande taxa de ureólise, o ambiente se torna inóspito para as bactérias do tipo *nitrobacter* (oxidam nitrito em nitrato), com conseqüente acúmulo de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), tornando-se tóxico para as plantas. Para impedir esse déficit na produção, é necessário inibir a ureólise (Bremner, 1995).

### **1.3 Estabilização da urina**

A estabilização da urina consiste em evitar a degradação da matéria orgânica, perdas de nitrogênio através da volatilização da amônia, e a precipitação de compostos de baixa solubilidade, como o fósforo. Estes processos são desencadeados por atividades microbianas portanto, para estabilizar a urina é necessário evitar o crescimento microbiano. (Maurer *et al.*, 2006).

A estabilização da urina pode ser feita através da acidificação, alcalinização, ou utilizando inibidores da ureólise.

#### **1.3.1 Acidificação**

A acidificação consiste em acrescentar ácido na urina de forma que seu pH fique baixo o suficiente para evitar a ação dos microrganismos e a conseqüente perda de nutrientes (Hanaeuas *et al.*, 1996).

Hellstrom *et al.* (1999) testaram a capacidade do ácido em evitar a ureólise através da adição de ácido acético e sulfúrico. A adição do ácido foi efetuada de duas formas: uma dosagem única no início do experimento ou através de dosagens constantes. Já a urina, foi acrescentada constantemente ao sistema. As amostras, nas quais o ácido foi acrescentado continuamente, não apresentaram resultados satisfatórios, atingindo o valor de pH 8 nas primeira três semanas. As demais, acrescidas de 60 meq de ácido por litro de urina, apresentaram perdas insignificantes de amônia durante todo o experimento (300 dias) com o acréscimo o ácido sulfúrico, e nos primeiros 200 dias com o acréscimo de ácido acético. Os autores também concluíram que o aumento do pH é proporcional à formação de amônia enquanto esta equivale a uma fração inferior a 50% do nitrogênio presente no meio. Hanaeuas *et al.* (1996) também adicionaram ácido sulfúrico na urina de forma a manter o seu pH inferior 3. O experimento durou 135 dias sem que o valor do pH ultrapassasse o valor 4, e sem grandes perdas de nitrogênio. Resultados similares foram encontrados por Zancheta (2007). Em seu experimento o volume da urina foi reduzido através da evaporação natural, mantendo 66% do nitrogênio no sistema através do acréscimo de ácido sulfúrico. A quantidade de ácido sulfúrico acrescentada foi o suficiente para manter o pH abaixo de 4.

### **1.3.2 Alcalinização**

A alcalinização possui o mesmo propósito que a acidificação, porém inibe a hidrólise química e biológica da urina ao manter o pH acima de 10 (Kabdasli *et al.*, 2006). Em locais onde as bacias sanitárias são secas, adicionar substâncias alcalinas (cinza produzida na queima da lenha, por exemplo) no recipiente receptor de excretas é uma prática comum para evitar o mau cheiro (muitas vezes proveniente da amônia) e diminuir a umidade dos dejetos (Winbland & Simpson-Hébert, 2004). Entretanto, não existem pesquisas publicadas sobre a interferência do alto pH na hidrólise da urina.

### **1.3.3 Inibidores da ureólise**

Os inibidores da ureólise são substâncias que diminuem a atividade da urease, estabilizando momentaneamente a uréia. Sua comercialização restringe-se, atualmente, à sua utilização na agricultura, como forma de evitar grandes perdas de nitrogênio após a aplicação do fertilizante no solo. Seu uso reduz de 15% a 20% as perdas de nitrogênio; entretanto, a grande maioria destas substâncias ainda está em fase de teste. (Agrotain, 2009; Watson, 2000 citado por Scivittaro & Gomes, 2006; Cantarella, 2008).

Varel (1997) testou o uso dos inibidores PPDA (fenil fosforodiamidato) e CHPT (fosfato ciclohexil triamida) em excrementos de vaca e porco. Ele manteve amostras com administração freqüente do inibidor, outras com o acréscimo do inibidor apenas no início, e as terceiras, sem nenhuma adição. As amostras sem inibidor apresentaram a ureólise completa do seu conteúdo em um período de 24 horas, as demais, apresentaram a hidrólise após 11 dias de experimento. Aquelas com adição freqüente do inibidor, apresentaram uma ureólise mais lenta, e mantiveram uma maior quantidade de nitrogênio ao final do experimento.

## **1.4 Métodos para concentrar a urina**

A concentração da urina normalmente é realizada usando os métodos de congelamento, osmose reversa, evaporação, *steam stripping* (tratamento com vapor), ou através de zeólitos.

### 1.4.1 Concentração por congelamento

O método de concentração por congelamento consiste em um processo lento de congelamento e/ou liquefação, onde a concentração da urina ocorre pela capacidade da água em formar “cristais puros” (Lind *et al.*, 2001). Estudado por Gulyas *et al.* (2004), este método é eficiente na recuperação de nutrientes (em torno de 80%) com uma redução volumétrica em torno de 75%. Entretanto, o sistema é complexo e consome grandes quantidades de energia, quando não realizado em ambientes que apresentam baixas temperaturas: aproximadamente  $878,4 \text{ MJ m}^{-3}$  em pequena escala.

### 1.4.2 Osmose reversa

Recuperar os nutrientes da urina através da osmose reversa consiste em filtrá-la, sobre pressão, através de uma membrana semipermeável de pequena porosidade. A concentração da urina ocorre através da junção de 3 fatores: o efeito hidrodinâmico, repulsão de cargas entre o composto e a membrana, e o pH do meio (Maurer *et al.*, 2006; van Voorthuizen *et al.*, 2005). Este é um processo que demanda energia e, no geral, não recupera eficientemente o nitrogênio, que acaba volatilizado. Segundo Maurer *et al.* (2003) para reduzir o volume da urina em 5 vezes, alcançando uma concentração de  $3,1 \text{ kgNm}^{-3}$ , são necessários  $89,9 \text{ MJm}^{-3}$ . Maurer *et al.* (2006) afirmam que este sistema mantém no concentrado 15% do nitrogênio e 98% do fósforo presente na urina. Já Kurama (2002), ao trabalhar com o sistema de osmose reversa para a potabilidade de água, afirma que a membrana tem a capacidade de rejeitar até 96,9% de amônia. Contudo, em seus experimentos, não foi considerada a recuperação do nitrogênio.

### 1.4.3 *Steam-stripping* (tratamento com vapor)

O *steam-stripping* é um sistema complexo que consiste em transferir a amônia presente na urina para uma fase gasosa, através do aquecimento do líquido, e então recuperá-la. Neste sistema é possível concentrar a urina em 15 a 34 vezes, recuperando até 97% da amônia e com um gasto energético de  $680 \text{ MJm}^{-3}$  (Tettenborn *et al.* 2006). No entanto, o *stream-stripping* é eficiente somente na recuperação do nitrogênio, sendo necessário combiná-lo com outros sistemas para tornar possível a recuperação dos demais nutrientes.

#### 1.4.4 Zeolitos

O termo zeolito, segundo Braga e Morgan (2007), designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, dotados de estruturas cristalinas bem definidas. Sua constituição microporosa (< 2 nm de diâmetro) permite a adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos seus poros, conferindo-o boas capacidades adsorventes.

Sob condições experimentais, Tettenborn *et al.* (2006) utilizaram o zeolito para a remoção do nitrogênio presente na urina. Eles obtiveram uma remoção de 98% do nitrogênio, utilizado 1g de zeolito pra cada mg de amônia removida. Entretanto, ao tentarem reutilizá-lo após lavá-lo em água corrente, a eficiência do zeolito reduziu para 63%. Portanto, apesar deste sistema oferecer uma boa recuperação de nitrogênio em seu primeiro uso, não oferece uma concentração satisfatória do volume a ser transportado, devido ao acréscimo do volume do zeolito.

#### 1.4.5 Evaporação

A evaporação é um método eficiente para concentração da urina. Wieland (1994) propõe quatro métodos para evaporar a urina, cujo objetivo principal é recuperar a água, razão pela qual apresentam baixas recuperações de nutrientes. Dos quatro, três métodos consideram a recuperação da fase sólida: método de compressão do vapor seguido de destilação (VDC), sistema de evaporação termoelétrico integrado (TIMES), e remoção catalítica da amônia na fase gasosa (VAPCAR).

No VCD, a urina passa por dois processos. No primeiro a urina evapora sob baixa pressão, liberando os nutrientes, em seguida, o vapor é condensado por compressão, recuperando a água. O uso da evaporação a baixa pressão oferece uma economia de 20% da energia, com uma recuperação de 96% da água e 50% dos sólidos.

O método TIMES é similar ao VCD, porem há uma transferência de calor do condensador para o evaporador através do sistema termoelétrico, recuperando 25% da energia. Em média, há uma recuperação de 93% da água e 38% dos sólidos.

A qualidade da água e a porcentagem dos nutrientes recuperados pelo método VCD e TIMES, pode ser superior caso seja utilizada urina pré-tratada

(estabilizada). Com o uso de urina pré-tratada, Maurer *et al.* (2006) calculam que é possível manter no concentrado 95% de nitrogênio e 100% do fósforo.

No método VPCAR não é necessária a estabilização prévia da urina. Este método utiliza altas temperaturas para a evaporação da água e dos compostos voláteis, que são oxidados cataliticamente. Os produtos deste método são: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>). Maurer *et al.* (2006) calcularam que a energia necessária para este método, em larga escala e considerando a reciclagem de energia, é em torno de 150-180 MJm<sup>-3</sup>.

Para concentrar a urina, Tettenborn *et al.* (2007) utilizaram um evaporador que mantém o líquido sob pressão a vácuo de -300 mbar, e à temperatura em torno de 75°C. Com este sistema, foi possível concentrar a urina em até 57 vezes, mantendo 95% e 100% do nitrogênio e fósforo, respectivamente. A urina utilizada foi previamente acidificada com ácido sulfúrico e acético e o consumo energético, em pequena escala, foi de 2.200 MJ m<sup>-3</sup>.

Zancheta (2007) também obteve bons resultados usando a evaporação natural (sem ônus energético) para concentrar a urina. Ela obteve, a cada quilo de urina concentrada, 170g de nitrogênio, 20g de fósforo e 150g de potássio.

## **1.5 Cinza de madeira (lenha)**

Nas últimas décadas, o uso da combustão da madeira (lenha) como fonte energética aumentou, com a conseqüente necessidade de dispor adequadamente a cinza gerada neste processo. Em muitos países, opta-se por destiná-la aos aterros sanitários, apesar de ser de 33% a 66% mais caro que a disposição no solo (Naylor & Schmidt, 1986; Campbell, 1990).

### **1.5.1 Composição da cinza**

A cinza utilizada nesta pesquisa é um resíduo resultante da combustão da lenha. A sua composição química e física varia de acordo com a espécie arbórea da qual provém. Como exemplo, podemos citar as espécies Pinheiro, Aspen e Polar. As duas primeiras espécies apresentam maiores concentrações de potássio, entretanto, a Polar possui uma quantidade superior de sódio com relação às demais (Misra *et al.*, 1993).

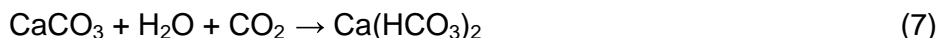
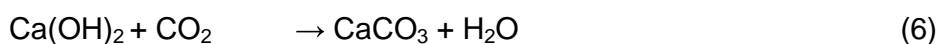
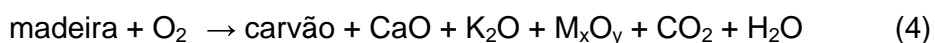


Há também variações entre exemplares da mesma espécie, que ocorrem de acordo com o clima da região, o tipo de solo, o sistema e temperatura da combustão utilizada, e entre as diferentes partes da planta (Campbell, 1990; Ellis, 1962; Naylor e Schmidt, 1986; Risse, 2002; Van Ryssen & Ndlovu, 2004; Misra *et al.*, 1993). Pesquisas realizadas por Ellis (1962) mostram que, no extremo oeste dos Estados Unidos, a mesma espécie de pinheiro pode apresentar variações de 37% na concentração de cálcio. Ao comparar as diferentes partes de uma mesma planta, esta diferença alcança 97%.

No geral, a cinza de lenha apresenta alta alcalinidade, com valor de pH em torno de 12. Esta alcalinidade é conferida principalmente pelos óxidos, hidróxidos e carbonatos presentes (Campbell, 1990).

Os principais constituintes da cinza são cálcio, potássio e magnésio. Os dois primeiros estão predominantemente na forma de carbonatos, e o último, na forma de óxido (Misra *et al.*, 1993; Campbell, 1990). Há também a presença de enxofre, fósforo, manganês e sódio; e alguns metais como zinco, ferro, alumínio, boro e cobre. A quantidade de nitrogênio encontrada é insignificante e, em termos de valor como fertilizante, considera-se a proporção de 0-1-3 (N-P-K) para cinza proveniente de altas temperaturas (1300 °C), e 0-3-14, para aquela proveniente de baixas temperaturas (600 °C).

As reações envolvidas na sua produção (equação 4 a 9), segundo Campbell (1990) são:



Segundo Misra *et al.* (1993) entre 700°C e 900°C, os carbonatos de cálcio e potássio podem se dissociar, em torno de 800°C - 900°C inicia-se a volatilização do potássio, e aos 1000°C - 1200°C, há a volatilização do enxofre, boro e cobre. Portanto, os principais compostos da cinza proveniente de baixas temperaturas são o CaCO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, e de altas, o CaO e MgO.

A densidade da cinza é proporcional à porcentagem de carbono presente, conseqüência da eficiência da combustão. Combustões incompletas produzem cinzas com altas porcentagens deste elemento, enquanto que sistemas bem oxigenados (leitos fluidizados) mantêm apenas 1% do carbono. Em geral, madeiras macias produzem uma quantidade inferior de cinza comparadas às duras (Campbell, 1990).

### **1.5.2 Cinza e a agricultura**

Atualmente, os principais destinos da cinza são os aterros sanitários, aplicação no solo, usada como matéria prima para a produção de cimento, correção do solo em áreas florestais, ou como matéria prima na construção de estradas. Os aterros sanitários e a aplicação no solo têm sido os destinos mais comumente utilizados. No primeiro, devido à capacidade da cinza em neutralizar os metais, a matéria orgânica presente no chorume, e seus conseqüentes maus odores. No segundo, pela possibilidade de devolver ao solo os micros e macros nutrientes dele retirado (Campbell, 1990; Risse, 2002).

Devido o seu alto pH, a cinza é um excelente substituto para a cal e o calcário na neutralização de solos ácidos, e na redução da toxicidade do alumínio e do magnésio (Campbell, 1990). Naylor & Schmidt (1986) analisaram e compararam quimicamente o calcário, carbonato de potássio e a cinza de lenha proveniente de aquecimento de caldeira e fogões à lenha. A cinza de lenha proveniente de caldeiras, comparada com o calcário, possui quantidades inferiores de cálcio (50%) e magnésio (20%); contudo, possui 10 vezes mais fósforo, 20 vezes mais potássio, 7 vezes mais cobre e 2,5 vezes mais zinco. Já a cinza proveniente de fogões apresenta quantidades equivalentes de cálcio quando comparada com o calcário, e quantidades superiores de potássio quando comparada à outra qualidade de cinza.

Esta dissertação trata, como descrito no capítulo dois, da avaliação de um novo sistema, simples e barato, para concentrar e estabilizar a urina. O método de concentração utilizado foi a evaporação natural, e o estabilizante, a cinza de lenha. O critério de avaliação utilizado para determinar a eficiência do sistema foi a quantidade de nitrogênio que permaneceu nas unidades de secagem (béqueres preenchidos com cinza) ao final dos experimentos. Durante os experimentos esse fator foi acompanhado, indiretamente, pela quantidade de nitrogênio presente no Sistema de Captura de Amônia (SCA) e pelos valores do pH.

## 2 Sistema para conservar o nitrogênio na urina visando seu reuso como fertilizante <sup>1</sup>

### RESUMO

O uso da urina na agricultura pode ser uma solução viável para diminuir o uso insustentável dos fertilizantes químicos. No entanto, as tecnologias atualmente disponíveis não solucionam os problemas inerentes ao transporte e armazenamento dos grandes volumes de urina, o que gera ônus financeiro e perdas de nitrogênio presente na urina. Na literatura, existem vários estudos sobre métodos para concentrar e estabilizar a urina, muitos deles complexos e inviáveis em escala real. A presente pesquisa teve como objetivo avaliar uma nova, simples e acessível tecnologia para concentrar a urina através da evaporação natural e da utilização da cinza de lenha como estabilizante, impedindo a ocorrência da ureólise. Os experimentos foram realizados em escala de bancada nas temperaturas de 14°C, 24°C, 35°C e 55°C. Os resultados mostraram que nos casos onde a ureólise ainda não tenha ocorrido, é possível usar este sistema para concentrar a urina e manter até 95% do seu nitrogênio na temperatura de 14 °C, 86% em 24°C, 67% em 35°C e 89% em 55°C. Essa estabilização ocorreu através de uma conjunção de fatores, como o alto pH inicial da cinza, sua composição, e da concentração de componentes da própria urina.

**Palavras-Chave:** ureólise, uréia, concentração, estabilização, cinza de lenha

### ABSTRACT

The use of urine as fertilizer can replace part of chemical fertilizer used in the agricultural. However, the available technologies do not solve the problems about large volumes to be handled and the risk of ammonia evaporation. There are many studies in the literature about stabilizing and reducing the urine volume by different techniques. The majority are complex and impossible to be done in real scale. Based on this, the aim of this study was to asses a new, cheap and simple technology to concentrate urine. Natural evaporation and wood ash were used to stabilize the urine and so avoid hydrolysis of urea. Four urine drying experiments were performed at four different temperatures: 55°C, 35°C, 24°C and 14°C. It was concluded that this drying system works, recovering around 95% at 14°C, 86% at 24°C, 67% at 35°C and 89% at 55°C. It was also observed that more than one factor influences the urine stabilization, such as the initial pH of the ash wood, its composition, and the concentration of the urine.

**Key-words:** hydrolysis, urea, concentration, stabilization, wood ash

---

<sup>1</sup> Este capítulo foi redigido no formato da revista Water Research, à qual será submetido posteriormente após ser traduzido para a língua inglesa.

## 2.1 Introdução

A urina é uma fonte natural de nitrogênio, fósforo e potássio, com baixos níveis de metais pesados; normalmente estéril, e com níveis hormonais e de substâncias farmacêuticas aquém da quantidade de pesticidas utilizados nas lavouras, os quais são tão biologicamente ativos quanto as substâncias farmacêuticas. (Jönsson *et al.*, 1999; Vinnerås & Jönsson, 2002; Jönsson *et al.*, 2004). Presente no esgoto, a urina é a principal fonte de poluição dos cursos d'água receptores de esgoto; porém, presente nas lavouras, ela diminui a utilização de fertilizantes químicos provenientes de fontes não renováveis (Saab & Paula, 2008; Drangert, 2007).

Embora a eficiência da urina como fertilizante em vários tipos de culturas já esteja comprovada através de projetos piloto e pesquisas científicas (Jönsson *et al.*, 2004; Winbland & Simpson-Hébert, 2004), os conhecimentos sobre aspectos relacionados a transporte e perda de nitrogênio veiculado através da urina ainda são incipientes e necessários para viabilizar a sua aplicação em larga escala. A maior produção de urina ocorre na área urbana, o que implica no seu armazenamento e transporte para a área rural. O nitrogênio na urina está presente principalmente na forma de uréia, de acordo com Udert *et al.* (2006), em torno de 85% e, freqüentemente, durante o seu armazenamento e manejo, há perdas em decorrência da ureólise - hidrólise da uréia em amônia e dióxido de carbono através da enzima urease (Vinnerås *et al.*, 2006; Behrendt *et al.*, 2002). Durante o transporte, é subtraído do seu valor econômico o ônus com o combustível e com os impactos ambientais, como a emissão de dióxido de carbono. Ambos, transporte e armazenamento, aumentam a relação custo/benefício, diminuindo economicamente a viabilidade do reuso da urina. Para diminuir esta relação, o ideal seria estabilizar – ou seja, manter o nitrogênio na forma de uréia – e concentrar a urina na forma sólida, para que não sejam necessárias adaptações nos sistemas de aplicação de fertilizante já utilizados na lavoura, e evitar perdas dos nutrientes presentes da urina.

Na literatura, existem muitas pesquisas sobre métodos para estabilizar e concentrar os nutrientes da urina, muitos deles complexos e inviáveis em escala real (Tettenborn *et al.*, 2006; Maurer *et al.*, 2006; Dalhammer, 1997 citado em Maurer *et al.*, 2006; Gulyas *et al.*, 2004). A estabilização da urina pode ser feita através da acidificação, alcalinização, ou utilizando inibidores da ureólise. A acidificação consiste em acrescentar ácido na urina de forma que seu pH fique baixo o suficiente

para evitar a ação dos microrganismos e a conseqüente perda de nutrientes (Hanaeuas *et al.*, 1996). Hellström *et al.* (1999) e Zancheta *et al.* (2007), por exemplo, conservaram os nutrientes da urina sem diluição ao manterem o pH em valores inferiores a 4, com a adição de ácido acético ou sulfúrico. A alcalinização possui o mesmo propósito que a acidificação, porém inibe a hidrólise química e biológica da urina ao manter o pH acima de 10 (Kabdasli *et al.*, 2006). Entretanto, não existem pesquisas publicadas sobre a interferência do alto pH na hidrólise da urina. Com relação aos inibidores, Varel (1997) testou o uso do PPDA (fenil fosforodiamidato) e CHPT (fosfato ciclohexil triamida) em excrementos de vaca e porco e observou que a ureólise só foi evitada nos primeiros 11 dias de experimento, mesmo quando administrados frequentemente.

A concentração da urina, normalmente, é realizada usando os métodos de congelamento, osmose reversa, tratamento com vapor (*steam stripping*), evaporação, ou através de zeolitos. O método de concentração por congelamento é eficiente na recuperação de nutrientes (em torno de 80%) com uma redução volumétrica em torno de 75%, porém, o sistema é complexo e consome aproximadamente 878,4 MJ m<sup>-3</sup> em pequena escala (Gulyas *et al.*, 2004) Similar a este método, em termos de altas demandas energéticas, a osmose reversa é um processo que, no geral, não recupera eficientemente os nutrientes, apesar da possível rejeição de até 96,9% da amônia (Kurama, 2002). De acordo com Maurer *et al.* (2006), para reduzir o volume da urina em 5 vezes através da osmose reversa, alcançando uma concentração de 3,1 kgNm<sup>-3</sup>, são necessários 89,9 MJm<sup>-3</sup>. Outro método pesquisado é o tratamento com vapor. Neste sistema é possível concentrar a urina de 15 a 34 vezes, recuperando até 97% da amônia, com um gasto energético de 680 MJ m<sup>-3</sup> (Tettenborn *et al.*; 2006). Com o uso de zeolitos, também é possível uma grande recuperação dos nutrientes da urina, devido o seu grande poder adsorvente. Contudo, para uma remoção de 98%, utiliza-se 1g de zeolito para cada mg de amônia, o que requer o transporte de grandes volumes deste componente. Já um método bastante promissor para as áreas tropicais, pelo fato de ser possível aproveitar a energia solar como fonte energética, é a concentração da urina pela evaporação. Porém, para sua aplicação, é necessária uma estabilização prévia da urina. Utilizando este método, Tettenborn *et al.* (2006) obtiveram uma urina 57 vezes mais concentrada, sob pressão de -300 mbar e temperatura em torno de 75°C. O seu consumo energético foi de 2200 MJm<sup>-3</sup> de urina e, manutenção de 95% e 100% do nitrogênio e fósforo, respectivamente, enquanto Wieland (1994) evaporou

88-96% da água presente na urina, consumindo de 150-180 MJm<sup>-3</sup>. Zancheta *et al* (2007) também obtiveram bons resultados ao evaporar a urina naturalmente, obtendo 170g de nitrogênio e 20g de fósforo por quilograma de urina concentrada.

Deste modo, nota-se que todos os métodos de estabilização e concentração da urina possuem pontos positivos e negativos. Entretanto, entre os métodos de estabilização, a alcalinização se sobrepõe pela possibilidade de se utilizar resíduos de outras atividades, como a cinza proveniente da queima da lenha. Já entre os métodos de concentração, a evaporação se destaca pela eficiência na concentração e recuperação dos nutrientes, além da possibilidade de ser realizada sem ônus energético. Na falta de uma alternativa economicamente viável e eficiente na recuperação dos nutrientes, o objetivo principal desta pesquisa foi estudar o potencial da cinza de lenha, como estabilizante, durante o processo de concentração da urina através da evaporação natural, avaliando a capacidade da cinza em manter o nitrogênio na urina concentrada.

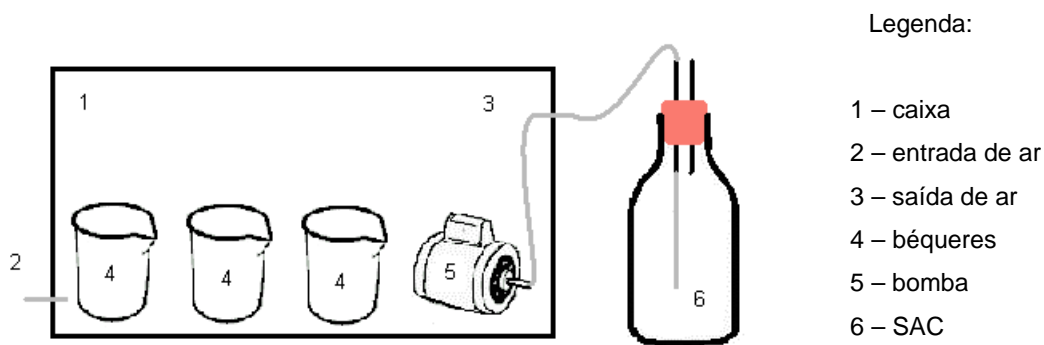
## **2.2 Material e métodos**

Os experimentos foram realizados no laboratório do SVA (Instituto Veterinário Nacional), em Uppsala, Suécia; durante os meses de outubro de 2006 a março de 2007. Foram realizados três experimentos, em escala de bancada, para avaliar o efeito da temperatura e da cinza na estabilização da urina, e reproduzir as condições nas quais o sistema poderá ser submetido em escala real. Para tal, utilizou-se uma amostra composta de urina humana, de ambos os gêneros, na faixa etária entre 20 e 49 anos, e cinza proveniente da queima de lenha (cinza de lenha) utilizada em incineradores e aquecedores. A urina foi coletada diariamente em frascos de vidro esterilizados, e armazenada em estufa a 35°C. Alíquotas destas amostras foram coletadas diariamente e armazenadas a -20°C, para posteriores análises do teor de nitrogênio total. A cinza de lenha, com um pH em torno de 13, foi peneirada, homogeneizada e armazenada em um recipiente fechado, a temperatura ambiente.

## 2.2.1 Aparato experimental

O sistema de secagem de urina foi composto de quatro caixas plásticas, hermeticamente fechadas - uma para cada temperatura - cada qual conectada a uma bomba de aquário. A função da bomba era manter o fluxo de ar uniforme (60L/h) em todas as caixas, direcionando-o para um lavador de gases preenchido com ácido sulfúrico, denominado sistema de captura de amônia (SCA). Em cada caixa foram dispostos três béqueres (triplicata) – unidades de secagem – com capacidade para 250 mL cada (Figura 1).

Figura 1. Esquema do sistema de secagem de urina usado no experimento.



## 2.2.2 Experimentos

As considerações neste experimento, visando a sua similaridade com um possível sistema em escala real, foram de que o sistema de secagem de urina é um container já preenchido com cinza e acoplado à bacia sanitária, cujo encanamento é fixo e direciona a urina para um único ponto dentro do container. A média de uso do sistema é de 7 vezes / pessoa dia (Vinnerås *et al.*, 2006). Considerando estas premissas e o objetivo da pesquisa em reproduzir as condições nas quais o sistema poderá ser submetido em escala real, a cinza para cada experimento foi adicionada previamente em cada béquer (unidades de secagem), apenas no início do experimento, e o sistema foi alimentado manualmente com urina 7 vezes ao dia, sempre em um mesmo ponto, durante um período de tempo. Procurando simular também as variações climáticas regionais, cada caixa foi mantida em umas das seguintes temperaturas: 14°C, 24°C, 35°C e 55°C. A última temperatura está relacionada com a possibilidade do sistema ser parte integrante de

um “banheiro compostável”, os quais são confeccionados para atingirem elevadas temperaturas. A quantidade de urina colocada diariamente foi mensurada em pré-experimentos que determinaram a quantidade possível de urina a ser evaporada nas diferentes temperaturas.

No primeiro experimento (1), utilizou-se a proporção 1/3 (v/v) de urina/cinza, por ter-se mostrado a menor proporção com capacidade de atingir o pH 10 em 5 minutos, durante testes preliminares. No entanto, observou-se o alagamento do sistema, e por esse motivo, nos segundo e terceiro experimentos utilizou-se a proporção 1/6 (v/v - urina/cinza). Como mencionado anteriormente, a quantidade de cinza permaneceu a mesma durante todo o experimento, sendo que a proporção inicial de urina/cinza deste experimento foi de 1/3 (v/v). Entretanto, se for considerado a urina acrescentada no sistema ao longo do experimento, o volume final de urina/cinza foi de 6,7 (v/v). Este experimento teve a duração de 30 dias, sendo 20 dias de alimentação, com duas pausas de 5 dias realizada a cada dez dias, como mostra a tabela 2.

No segundo experimento (2) ocorreram pausas de alimentação (20 dias) e alguns dias com super-dosagens intencionais (2 dias). O sistema foi alimentado durante 28 dias com pausa de 5 dias antes do término (Tab. 2), simulando o armazenamento do concentrado. Para possibilitar o cálculo da perda de nitrogênio durante esta simulação, o SCA foi trocado no início deste período. A proporção inicial de urina/cinza foi de 1/6 (v/v), e a final, 5,7 (v/v).

O terceiro experimento (3) teve como objetivo avaliar o potencial do sistema em evitar a perda do nitrogênio sob a ação da enzima urease. Para alimentar o sistema, foram adicionadas 400 unidades de urease por grama de uréia na urina, previamente misturadas durante 5 segundos em vortex. Esse experimento teve a duração de 27 dias e pausa de 10 dias antes do término (Tab. 2), simulando o armazenamento do concentrado. Porém, diferente do experimento anterior, o SCA foi trocado após três dias sem alimentação, para possibilitar uma maior secagem do sistema. Neste experimento também foram aplicadas pausas de alimentação (4 dias) e uma super-dosagem. A proporção inicial de urina/cinza foi de 1/6 (v/v), e a final, 2,5 (v/v).

Valores do quantitativo de urina e cinza no início e final do experimento estão especificados no anexo A.



Tabela 2. Resumo dos experimentos: Indicação da duração de cada experimento, periodicidade da alimentação do sistema, da medição do valor do pH e da troca do sistema de captura de amônia.

EXPERIMENTO	DIAS																											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
1	U	U P	U P	U P	U P	U P	U P	U P	U P	U P S						U	U	U	U	U	U	U	U	U	U			
2	U P	U	U	U	U	U P	4*U P	U P			U P	U	U	U	U P													
3	U P	U		U P		U	U P	U	U P	3U			U	U P	U	U P	U				P S							S
	DIAS																											
	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
1				S																								
2					U	U	4U	U	U	U		U	U	U S	U	U	U		U	U	U	S P						S
3																												

Legenda: U – dia no qual foi colocada urina no experimento

P – dia no qual foi mensurado o valor do pH

S – dia no qual se trocou o sistema de captura de amônia

\* As células com números representam dias com super-dosagem de urina. Os números multiplicam a quantidade de urina que era normalmente utilizada para alimentar o sistema.

### 2.2.3 Análises

As análises de nitrogênio (amônia total -  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) foram realizadas por espectrofotometria na amostra concentrada de urina (mistura urina/cinza presente no béquer no final de cada experimento), na urina utilizada nos experimentos (previamente congelada a  $-20^\circ\text{C}$ ) e no conteúdo do SCA. As amostras para as análises espectrofotométricas que continham cinza foram preparadas de acordo com o método de Bremner (1982), padronizadas anteriormente com uma quantidade conhecida de uréia.

Alguns béqueres foram mantidos à temperatura ambiente (réplicas do experimento) para ocasionais medições de pH. Cada medição de pH era realizada utilizando todo o conteúdo de um béquer, distribuída em quatro amostras. As amostras eram divididas em circunferências que iam do centro do béquer (ponto onde era colocada a urina) ate suas laterais. Assim, a primeira amostra era o conteúdo do ponto onde era colocada a urina (ponto de alimentação), a segunda, um anel ao redor da primeira, a terceira, um anel ao redor da segunda e a última, era composta pelo conteúdo restante do béquer. Cada amostra era misturada no vortex, com água deionizada, na proporção de 1/10 (g/g). Em cada amostra, eram realizadas duas leituras de pH: logo após a diluição da amostra e, decorridos 30 minutos.

O sistema de captura de amônia (SCA) foi trocado ocasionalmente ao longo dos experimentos, possibilitando conhecer o potencial do sistema em diferentes períodos de cada condição testada. As médias dos teores de Nitrogênio do SCA e do concentrado de urina/cinza, nas diferentes temperaturas e nos diferentes experimentos, foram comparadas estatisticamente pelo método de Tukey, com 95% de confiança. As variáveis, proporção urina/cinza e pH, foram correlacionadas entre si pelo teste de correlação de Pearson.

As análises de nitrogênio e pH foram realizadas de acordo com o referenciado no anexo B, e com a metodologia preconizada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>th</sup> ed. (APHA, 2005).

## 2.3 Resultados

### 2.3.1 O pH e a proporção urina/cinza para os experimentos 1, 2 e 3

Os resultados obtidos (Figura 2) indicaram haver um aumento constante da proporção urina/cinza e um decréscimo do valor médio do pH, que tendeu à estabilização, e a ocorrência de uma alta correlação negativa entre ambos. O pH médio das amostras manteve-se entre o valor 10 e 10,5, com o valor máximo referente à amostra mais distante do ponto onde era feita a alimentação (amostra 4), e o valor mínimo referente ao ponto de alimentação (amostra 1). No experimento 1 (Figura 2A) a correlação entre pH e proporção urina/cinza foi de  $r = -0,902$ ;  $p = 0,0002$ , no experimento 3 (Figura 2B),  $r = -0,9338$ ;  $p = 0,0010$ , e no experimento 2 (Figura 2C), só houve correlação ao descartar o último valor de pH, sendo  $r = -0,8590$  e  $p = 0,0142$ . Os valores mínimos e máximos do pH médio encontrados foram respectivamente: 12,53 e 9,05 para o experimento 1, 12,52 e 8,69 para o experimento 2 e, 12,92 e 8,79 para o experimento 3.

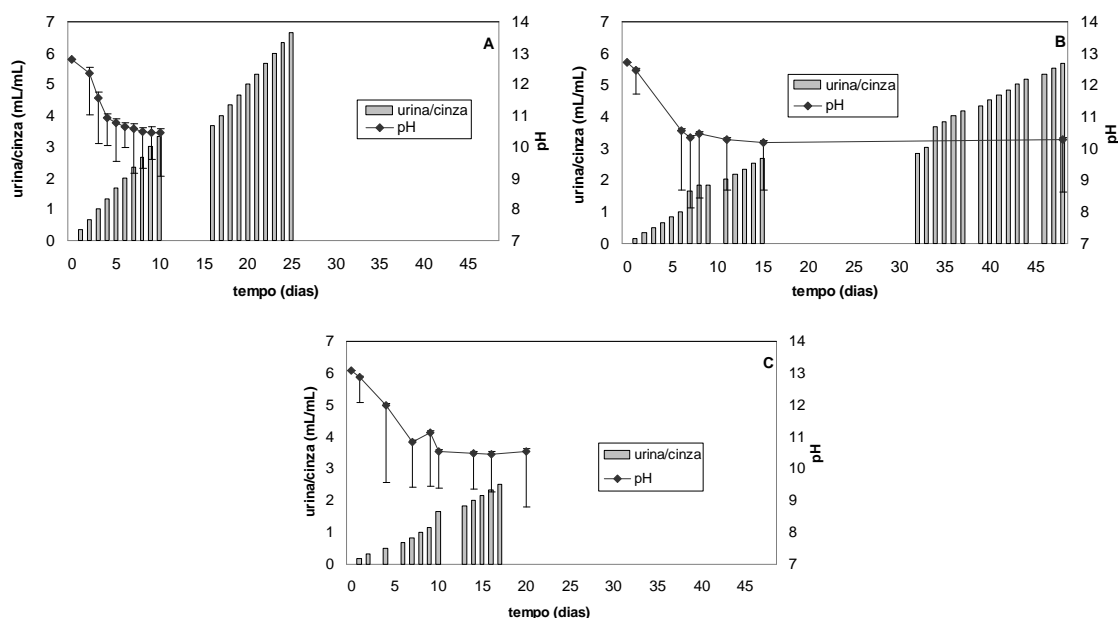


Figura 2. Valores do pH e da proporção urina/cinza em função do tempo nos diferentes experimentos com seus respectivos erros padrões. **A:** experimento 1; **B:** Experimento 2; **C:** Experimento 3.

### 2.3.2 Concentrações de nitrogênio ao longo dos experimentos 1, 2 e 3.

A Figura 3 mostra a distribuição do nitrogênio no sistema. Considera-se como volatilizado o nitrogênio que foi encontrado no SCA e, recuperado aquele que permaneceu concentrado com a cinza. Os valores absolutos estão no anexo A.

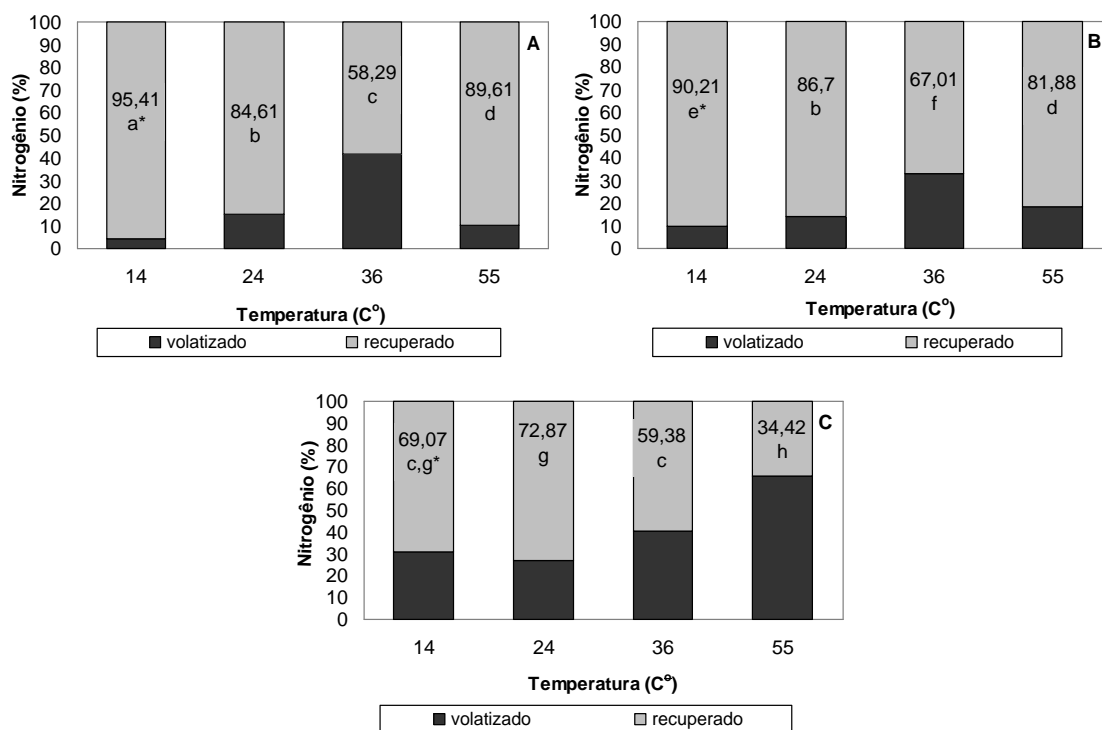


Figura 3 A distribuição do nitrogênio em volatilizado e recuperado, por temperatura, ao final dos experimentos. **A:** experimento 1; **B:** Experimento 2; **C:** Experimento 3.

\* Dados médios de três repetições. Médias seguidas da mesma letra são estatisticamente iguais pelo método de Tukey (95%).

Observa-se pelas figuras 3A e 3B, que os experimentos 1 e 2 perderam menos nitrogênio nas temperaturas 14°C, 24°C e 55°C, enquanto que a temperatura 35°C foi a que apresentou maior perda. Já no experimento 3, apesar da pequena proporção final de urina/cinza alcançada (2,5; fig. 3C), foi o que apresentou as maiores perdas de nitrogênio (figura 3C), com ênfase na temperatura de 55°C, onde menos de 40% do nitrogênio foi mantido no sistema. Observa-se ainda que, apesar do experimento 2 apresentar a menor proporção final de urina/cinza com relação ao experimento 1, ambos apresentaram, estatisticamente, a mesma proporção de recuperação de nitrogênio nas temperaturas 55°C e 24°C. Entretanto, ao tentar fechar o balanço do nitrogênio, observa-se uma quantidade superior deste elemento

no sistema – recuperado + volatilizado – do que foi aplicado. Essa disparidade ocorreu em todas as temperaturas de todos os experimentos.

### 2.3.3 Método indireto de acompanhamento dos sistemas: quantificação do nitrogênio volatilizado entre as trocas do SCA

As porcentagens de nitrogênio encontrado no SCA (valores de perda de nitrogênio) no decorrer dos três experimentos e, entre as diferentes trocas, estão dispostas na Tabela 3. Os valores absolutos estão no anexo A.

Tabela 3 Porcentagem de nitrogênio encontrado nos diferentes SCAs das quatro temperaturas dos experimentos 1, 2 e 3.

	Temperatura (C°)			
	14	24	35	55
<b>Exp.1</b>				
<b>1° SCA</b>	4,03% a*	5,23% a	30,82% b	9,49% c
<b>2° SCA</b>	3,18% d	15,10% e	33,46% f	7,45% d
<b>Exp. 2</b>				
<b>1° SCA</b>	9,77% g	14,94% h	40,56% i	20,16% j
<b>2° SCA</b>	8,64% k/g	7,17% k/l	9,89% k/l	6,90% l
<b>3° SCA</b>	1,36% m	0,22% n	4,57% o	2,50% p
<b>Exp. 3</b>				
<b>1° SCA</b>	39,26% r	33,54% r	48,09% q/r	85,39% q/r
<b>2° SCA</b>	2,55% s	2,31% s	1,40% t	66,33% u

\* Dados médios de três repetições. Médias seguidas da mesma letra são estatisticamente iguais pelo método de Tukey (95%).

Observa-se pela Tabela 3, que as porcentagens de perda de nitrogênio no experimento 1 mantiveram-se constantes durante todo o experimento, com exceção da temperatura 24°C. Já no experimento 2, onde o SCA foi trocado 3 vezes, observa-se que a segunda troca mostrou perdas percentuais muito inferiores com relação à primeira, com exceção da temperatura de 14°C. Na terceira troca, após o sistema ter passado por um período sem alimentação, as perdas de nitrogênio foram ínfimas, chegando a valores próximos de zero na temperatura de 24°C. Já no decorrer do experimento 3, observa-se constantes perdas de nitrogênio.

Mesmo quando o sistema foi mantido sem alimentação e com pouca umidade, situação anterior à segunda troca, ocorreram perdas em todas as temperaturas, com ênfase na temperatura de 55°C, que foi superior a 66,0%.

### 2.3.4 Demais observações referentes aos experimentos 1, 2 e 3

A figura 4 indica uma variação de concentração de urina nas unidades de secagem ocorridas em todos os experimentos. Na figura 4A estão plotados os valores de pH das diferentes amostras no decorrer do experimento 2, e a figura 4B, a unidade de secagem da temperatura de 24°C, do experimento 3, após 5 dias de alimentação.

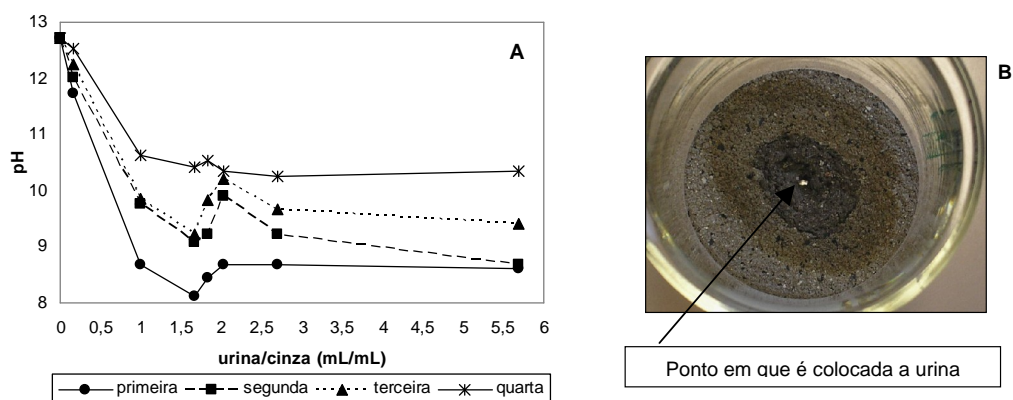


Figura 4 Variações de concentração de urina, representado pelos experimentos 2 e 3, de acordo com o ponto de alimentação do sistema. **A:** Variação de pH nas diferentes amostras retiradas do sistema do experimento 2 ; **B:** Variação visual das diferentes amostras do experimento 3.

Observa-se, pela figura 4A, que o valor de pH variou de acordo com a amostra, sendo que as amostras mais próximas do ponto de alimentação (amostras 1 e 2) apresentaram valores inferiores à aquelas que estavam mais distantes (amostras 3 e 4). Observações feitas durante os experimentos, e mostradas na figura 4B, revelaram que a quantidade de urina utilizada na alimentação não era o suficiente para umedecer toda a cinza presente no béquer, concentrando-se próximo ao redor do ponto de alimentação. Outra observação foi que, depois de um tempo de experimento, o ponto de alimentação da urina começou a ficar esbranquiçado, mais sólido (incrustado), e a urina passou a demorar um tempo maior para infiltrar na

cinza, chegando a demorar 20 segundos na temperatura 50°C ao final do experimento 2.

## **2.4 Discussão**

O sistema de secagem de urina foi avaliado, no decorrer desta pesquisa, indiretamente, através do controle do pH e da quantidade de nitrogênio no SCA, e ao final da pesquisa, através da soma da quantidade de nitrogênio encontrado nos SCAs e nas unidades de secagem (béqueres preenchidos com cinza).

### **2.4.1 pH**

Percebe-se um padrão comportamental no pH médio dos diferentes experimentos (exp. 1, 2 e 3). Ao observar a figura 2, nota-se que o decaimento dos valores de pH ocorreram de forma similar, estabilizando-se entre os valores 10 e 10,5. A Figura 4A mostra que esta estabilização do pH ocorreu em todas as amostras, apesar da diferença dos valores de pH nas diferentes amostras. Esse padrão diferiu daquele observado no experimento de Zancheta *et al.* (2007), onde o pH ácido manteve-se constante durante todo o experimento. Os autores, ao concentrar a urina através da evaporação natural em meio ácido, realizaram um experimento comparável a este, já que o ácido e a base agem de forma similar para evitar as perdas de nitrogênio. Assim, a diferença observada entre os dois experimentos ocorreu, provavelmente, devido às diferentes metodologias empregadas, já que o sistema de Zancheta *et al.* foi alimentado apenas no início do experimento. Nos experimentos 1, 2 e 3, as unidades de secagem de urina foram alimentadas com a quantidade de urina potencialmente evaporável no decorrer de um dia, isto é, antes da alimentação subsequente, o sistema estava seco. Assim, a explicação para o decaimento inicial do pH nas unidades (fig. 2 e 4A), com os valores aproximando-se do pH da urina, indica que, mesmo esta secando diariamente, os seus componentes responsáveis por manter o pH próximo do neutro (bases e ácidos fortes) permanecem ativos, influenciando no pH final do sistema. Isto indica que, o uso contínuo da mesma cinza, com o intuito de manter um alto pH no sistema, não é viável, apesar deste fato não desabilitar o sistema quanto a sua

capacidade em manter o nitrogênio através de outros meios, como indicam os altos índices de recuperação de nitrogênio apresentados na Figura 3.

Após o decaimento inicial do pH, como mostra a figura 4A, ele tendeu à estabilização, que ocorreu após uma curta duração do experimento, e é explicada por outros fatores. A Figura 4A mostra que os valores de pH foram estabilizados em torno de 8,5 para as amostras 1 e 2, e em um valor mais alto para as demais amostras. A diferença constante de pH entre as amostras indica que a urina não se espalhou uniformemente na cinza, criando diferentes ambientes dentro do béquer. Como a proporção de urina/cinza era baixa (1/3 para o experimento 1, e 1/6 para o experimento 2 e 3) e a alimentação era realizada em um único ponto, a distribuição da urina na cinza foi realizada de forma desigual, apresentando algumas regiões bem irrigadas e outras secas como mostra a Figura 4B. Essa forma de alimentação, colocar a urina sempre no mesmo ponto, unido à alta capacidade de absorção da cinza, facilitaram a concentração da urina nas amostras 1 e 2, o que resultou na incrustação observada neste ponto, e na dificuldade de infiltração e alcance da urina nas amostras mais distantes, o que explica a constância e o valor mais elevado de pH nas amostras 3 e 4 ao final dos experimentos. Uma forma de evitar esse incidente (a má distribuição da urina) em um sistema em escala real, é aplicar a urina em diferentes pontos da cinza. Isso pode ser realizado através da rotação do encanamento que leva à urina ao seu container de armazenamento.

Ao manter a urina sem um estabilizante a uréia é hidrolisada à amônia e bicarbonato, com o conseqüente aumento do pH e sua estabilização em valores próximos de 9 (Lind *et al.*, 2001). No estudo realizado por Zancheta *et al.* (2007) foi constatado que, ao manter a urina sem acidificação, o pH da amostra foi estabilizado entre 8,5 e 9,0, valores estes similares aos encontrados nas amostras 1 e 2 deste experimento, após a estabilização do pH. Isso sugere que a concentração da urina, nestas amostras, foi o suficiente para sobrepor o efeito estabilizante da cinza, resultando na ureólise da urina e redução do pH das amostras até o valor que normalmente atingiria sem a presença de um estabilizante.

#### **2.4.2 Recuperação do Nitrogênio**

As amostras 1, 2 e 3 atingiram um pH inferior a 10 no início do experimento (fig. 4A), o que supostamente resultaria em grande perda de nitrogênio devido à ureólise. Entretanto, os resultados das análises de nitrogênio ao final dos



experimentos 1 e 2 (fig. 3A e 3B) não confirmaram esta hipótese. Observa-se nas Figuras 3A e 3B recuperações de nitrogênio acima de 80% em todas as temperaturas (com exceção de 35°C), embora a literatura sugira possível hidrólise de 85% do nitrogênio e sua perda na forma de amônia (Udert *et al.*, 2006). De acordo com Wall & Laidler (1952), em urina altamente concentrada a atividade da enzima urease é parcialmente inibida, o que explica o fato das perdas de urina serem baixas mesmo quando as amostras mantiveram um pH inferior a 10. Outra explicação é a possível presença de sódio, potássio e metais na cinza (Misra *et al.*, 1993 e Campbell, 1990), ou mesmo dos íons produzidos pela reação da ureólise, os quais podem agir como inibidores da urease (Vasudevan *et al.*, 1989; Wall & Laidler, 1952), explicando a baixa perda de nitrogênio, mesmo com condições de pH favoráveis a ureólise.

Outra peculiaridade observada ao comparar os experimentos 1 e 2 (fig. 3A e 3B) é a perda inferior de nitrogênio no experimento 1 com relação ao 2, apesar do primeiro ter alcançado uma proporção final de urina/cinza superior ao segundo: 6,7 e 5,7, respectivamente. Uma possível explicação são as diferentes condições metodológicas impostas aos experimentos. O experimento 1 recebeu uma maior quantidade de urina diariamente, e possuía uma menor relação inicial de urina/cinza; o que resultou em um excesso de urina no sistema – impossível secar ao longo de um dia de experimento – e conseqüentemente, o uso de toda cinza presente no béquer através do alagamento do sistema. Porém, as análises de pH por amostras (resultados não mostrados) mostram diferentes valores de pH, nas diferentes amostras, nos primeiros 16 dias de experimento, sugerindo que a “homogeneização do sistema” e completo uso da cinza só ocorreu depois do décimo sétimo dia. Essas observações, sugerem que o sistema tem capacidade de suportar uma quantidade superior de urina daquela usado no experimento 1, sem que ocorram grandes perdas de nitrogênio.

Observa-se também, nas Figuras 3A e 3B, uma menor recuperação de nitrogênio na temperatura de 35°C. De acordo com Almeida *et al.* (2008) e Baumer e Diego (2008), a urease é uma enzima cuja velocidade de reação varia de acordo com a temperatura do sistema. O acréscimo de calor no sistema provoca um aumento na velocidade da reação entretanto, temperaturas elevadas desnaturam a enzima. A maioria das enzimas é passível de desnaturação irreversível a temperaturas acima de 40°C ou 50°C. Já a temperatura ótima é aquela na qual a enzima alcança a velocidade máxima de reação. Portanto, como o sistema

apresentou maiores perdas de nitrogênio na temperatura de 35°C, podemos inferir que a temperatura ótima para esta enzima esteja próxima desta temperatura.

Para os cálculos que determinam a porcentagem de nitrogênio presente no SCA, considerou-se que a quantidade de nitrogênio possível de ser hidrolisado e volatilizado foi aquela aplicada no início do experimento e ainda presente até a data de troca do SCA. Assim, esperava-se que esta porcentagem se mantivesse ao longo do experimento ou aumentasse, devido à redução do valor de pH. Entretanto, com exceção da temperatura de 24°C no primeiro experimento, a taxa de volatilização de nitrogênio diminuiu ao longo do experimento, o que sustenta a hipótese de que a ureólise foi impedida principalmente pela concentração de inibidores presentes naturalmente na urina (Hedelin *et al.*, 1986) que aumentou ao longo do experimento; e não pelo alto valor de pH inicial da cinza. A presença de nitrogênio no SCA no período em que o experimento 2 não estava sendo alimentado indica que ocorreu a ureólise nesta fase, o que pode estar associado ao desprendimento tardio da amônia, ou indicar que o sistema ainda possuía umidade suficiente para que ocorresse a reação de hidrólise da uréia.

Nota-se ainda pelas Figuras 3A e 3B, que nas temperaturas 14°C e 55°C obtiveram-se as maiores recuperações de nitrogênio durante os experimentos 1 e 2. Uma explicação para o ocorrido é a baixa velocidade apresentada nas reações quando o sistema é submetido a temperaturas extremas, sejam elas baixas ou altas. Vinnerås *et al.* (2008) ao estudarem a inativação de bactérias e vírus nas temperaturas de 4°C, 14°C, 24°C e 34°C em diferentes diluições observaram que em baixas temperaturas (abaixo de 24°C) a diluição da urina tem uma grande influência na inativação destes organismos. Essas temperaturas podem ser mantidas facilmente em um sistema real: através de compartimentos enterrados para o armazenamento de urina, para manter as baixas temperaturas; ou de compartimentos munidos de aquecimento solar, para as altas temperaturas; ambos com ventilação natural forçada. Entretanto, a temperatura de 55°C possui uma taxa de evaporação superior as demais temperaturas, o que implica na necessidade de um container de armazenamento de urina de menor área superficial, para manter a mesma taxa de evaporação que as demais temperaturas.

Em bacias sanitárias com separação de urina é comum encontrar grandes quantidades de urease presentes na tubulação que transporta a urina. Baseado nisto, o experimento 3 diferiu dos dois anteriores por ser alimentado com urina enriquecida com urease, simulando a sua passagem por uma tubulação com

grandes quantidades desta enzima. Esta diferenciação fez com que este experimento não apresentasse resultados similares aos anteriores. Ao observar a Figura 3C, nota-se que a recuperação do nitrogênio alcançou porcentagens até 50% inferiores em relação aos experimentos 1 e 2, sendo que a quantidade de urina utilizada na alimentação - proporcional a temperatura - influenciou na perda de amônia. Assim, de acordo com os resultados deste experimento, pode-se afirmar que a cinza não é capaz de impedir a perda da amônia ou a ureólise quando esta já foi iniciada, sendo portanto de extrema importância que o comprimento do cano que transporta a urina até o tanque de armazenamento seja o mais curto possível.

Comparando-se a quantidade de nitrogênio alimentada e a soma da quantidade encontrada no SCA e no concentrado de urina e cinza, nota-se uma maior quantidade final de nitrogênio do que inicial. Descartando-se eventuais problemas de análise, uma das hipóteses para o ocorrido é a presença de nitrogênio na cinza. Ao considerar os valores nutricionais da cinza como fertilizante, Misra *et al.*, (1993) e Campbell, (1990) não consideraram a presença do nitrogênio. Contudo, em seus experimentos Niwagaba *et al.* (2009) encontraram para cada 100 gramas de cinza, em média 0,7 gramas de  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Se a cinza utilizada neste experimento contivesse a mesma quantidade proporcional de nitrogênio encontrado por Niwagaba *et al.* (2009), a proporção de nitrogênio incluída no sistema pela cinza não excederia 3% no experimento 1 e 2, em relação a quantidade de nitrogênio colocada no sistema; e 8% no experimento 3. Contudo, esta proporção passível de ser encontrada no sistema originada da cinza, é muito aquém daquela que foi contabilizada nos experimentos. Em todos os experimentos, a quantidade de nitrogênio “acrescentada” variou de 10% a 70%. A segunda hipótese é a disponibilização de compostos nitrogenados presentes na urina devido o alto pH inicial da cinza (Vinnerås, 2007). O pH da cinza provavelmente transformou alguns compostos complexos da urina em substâncias mais simples, o que ocorreria normalmente após uma decorrência maior de tempo. Em escala real, o uso deste concentrado de urina e cinza provavelmente disponibilizaria uma maior quantidade de nitrogênio a curto prazo, entretanto, não haveria uma diferença significativa a longo prazo.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados com maior recuperação de nitrogênio total dos experimentos 1, 2 e 3, considerando a soma do nitrogênio recuperado e do volatilizado; os resultados encontrados no experimento de Zancheta

et al. (2007), ao utilizarem evaporação natural e urina acidificada; e os resultados de Wieland (1994) com o sistema VCD e TIMES.

Tabela 4 Comparação dos valores de recuperação de nitrogênio total (NT), concentração final de NT e volume final dos diferentes métodos reportados na literatura com os melhores valores encontrados em cada experimento desta pesquisa.

<b>Métodos de evaporação</b>	<b>N recuperado (%)<sup>(1)</sup></b>	<b>Conc. Final de N g/L<sup>(2)</sup></b>	<b>Volume final (%)<sup>(3)</sup></b>
Exp. 1 - 14 <sup>o</sup> C	95,41	47,28	15%
Exp. 2 - 14 <sup>o</sup> C	90,21	38,25	17,55%
Exp. 3 - 24 <sup>o</sup> C	72,87	13,55	40,02%
Natural com ácido	66	40,92	12%
VCD	50	93,00	4%
TIMES	62	65,90	< 7%

<sup>(1)</sup> valor dado pelo experimento

<sup>(2)</sup> calcula-se considerando que inicialmente a concentração da urina era de 7,44g/L de nitrogênio e a porcentagem do volume final  $\rightarrow 7,44 * (\%N_{recuperado} / 100) / \%volume\ final$

<sup>(3)</sup> considera como volume inicial o volume de urina colocado no sistema, e final, o volume a ser transportado. Assim, qualquer substância acrescentada no sistema, cinza por exemplo, será contabilizada no volume final.

A tabela relaciona a porcentagem de nitrogênio mantida no sistema, a concentração final de nitrogênio – considerando o volume final alcançado e a quantidade de nitrogênio que permaneceu no sistema – e a porcentagem do volume final com relação ao volume inicial. Nota-se que a temperatura de 14<sup>o</sup>C no experimento 1 foi a que manteve a maior porcentagem de nitrogênio porém, devido o uso da cinza, esse nitrogênio ficou concentrado em volume superior aos experimentos que não utilizaram esse componente . Por outro lado o sistema VCD foi o mais eficiente em evaporar a água do sistema, apesar da pequena recuperação de nitrogênio alcançada. Sistemas que apresentam boas recuperações de nitrogênio otimizam o uso deste elemento, já sistemas que oferecem boas concentrações de nitrogênio, tem um menor ônus com o transporte e os impactos ambientais causados pela emissão de dióxido de carbono na queima de combustível. Percebe-se portanto, que ambos os sistemas são vantajosos sob diferentes aspectos, e a escolha do melhor sistema vai depender das condições e prioridades consideradas.

## 2.5 Conclusões

O sistema de concentração de nitrogênio estudado, usando a cinza como estabilizante, mostrou-se eficiente em manter o nitrogênio sob a forma de uréia. Constatou-se que a temperatura influencia na recuperação de nitrogênio, e dentre as temperaturas estudadas (14°C, 24°C, 35°C e 55°C), a primeira e a última foram as mais eficientes. No entanto há hipóteses de que a eficiência da cinza de lenha na recuperação do nitrogênio ocorre devido a uma conjunção de fatores, como o alto pH inicial da cinza, sua composição, e a concentração de compostos presentes na urina que inibem a atuação da urease.

## 2.6 Recomendações

Apesar da hipótese para o sucesso do sistema estar relacionado à uma série de fatores, desconhece-se a atuação de cada um destes elementos, sendo necessário uma pesquisa para o estudo de cada um deles. Recomenda-se também que, em pesquisas posteriores, seja realizado o controle constante do pH (e não apenas eventualmente, como ocorreu nesta pesquisa) e análises de nitrogênio do concentrado urina/cinza ao longo do experimento, e não somente no final.

## 2.7 Referências Bibliográficas

AGROTAIN. **Agrotain**: product information guidebook. Saint Louis, p. 55, 2009.

ALMEIDA, V. V.; BONAFÉ, E. G.; STEVANATO, F. B.; EVELÁZIO, N. S.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. Catalisando a hidrólise da uréia em urina. **Química nova na escola**, n. 28, p. 42-46, 2008.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th ed, Washington D.C: American Public Health Association, 953 p., 2005.

BAUMER, J. D.; DIEGO, S. M. M. **[Apostila sobre enzimas]**. Florianópolis, SC: UFSC. 2008. Estágio em Docência, Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 22 p., 2008.

BEHRENDT, J.; AREVALO, E.; GULYAS, H.; NIEDERSTE-HOLLENBERG, J.; NIEMIEC, A.; ZHOU, J.; OTTERPOHLE, R. Production of value added products from separately collected urine. **Water Science and Technology**, n. 46, p. 341-346, 2002.

BRAGA, A. A. C.; MORGAN, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 01, p. 178-188, 2007.

BREMNER, J. M. Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 42, n. 01-03, p. 321-329, 1995.

BREMNER, J. M. **Nitrogen-urea**. Monografia, Iowa State University Ames. Iowa, Estados Unidos, 1982.

CAMPBELL, A. G. Recycling and disposing of wood ash. **Tappi journal**, v. 73, n. 09, p. 141-146, 1990.

CANTARELLA, H. Perspectiva para fertilizantes nitrogenados no Brasil: atual e futura. In: WORKSHOP MAXIMIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA E MINIMIZAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DA ADUBAÇÃO NITROGENADA, 2008, Piracicaba. **Apresentação**, Piracicaba, 2008.

DALHAMMER, G. **Comunicação pessoal**, 1997.

DAHER, E. D. F.; SILVA JÚNIOR, G. B. D.; DAMASCENO, R. T.; SANTOS, G. M.; CORSINO, G. A.; SILVA, S. L. D; GUTIÉRREZ-ADRIANZÉN, O. A. End-stage renal disease due to delayed diagnosis of renal tuberculosis: a fatal case report. **Brazilian Journal of Infectious Diseases**, v. 11, n. 01, p. 169–171, 2007.

DRANGERT, J. Phosphorus – food security and food for thought. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE SANITATION: “FOOD AND WATER SECURITY FOR LATIN AMERICA”, 2007, Fortaleza. **Apresentação**, Fortaleza: Ecosanlac, 2007.

ECOSANRES. 2005. **The sanitation in crisis – Ecosanres Fact Sheet 1**. Report. 2005.

EDIN-LILJEGREN, A.; GRENABO, L.; HEDELIN, H.; PETTERSSON, S.; WANG, Y. H. The influence of pH and urine composition on urease enzymatic activity in human urine. **Urological Research**, v. 20, n. 01, p. 35-39, 1992.

ELLIS, E. L. Inorganic constituents of wood. **Forest Products Journal**, v. 24, p. 271–274, 1962.

FEACHEM, R. G. **Sanitation and Disease: Health Aspects of Excreta and Wastewater Management**. Wiley, Chichester, 1983.

FITTSCHEN, I.; HAHN, H. H. Characterization of the municipal wastewater part human urine and a preliminary comparison with liquid cattle excretion. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 06, p. 9-16, 1998.

GEIGY SCIENTIFIC TABLES. Vol1. **Ciba Geigy Limited Basel**, Switzerland, 1981.

GUADARRAMA, R. O.; PICHARDO, N. A.; MORALES-OLIVER, E. Urine and Compost Efficiency Applied to Lettuce under Greenhouse Conditions in Temixco, Morales, Mexico. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ECOLOGICAL SANITATION, 2001, Nanning, China. **Anais...** Nanning, China: 2001.

GULYAS, H.; BRUHN, P.; FURMANŠKA, M.; HARTRAMPF, K.; KOT, K.; LUETTENBERG, B.; MAHMOOD, Z.; STELMASZEWSKA, K.; OTTERPOHL, R. Freeze concentration for enrichment of nutrients in yellow water from no-mix toilets. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 06, p.61-68, 2004.

GUYTON A. C.. **Human Physiology and Mechanisms of Disease**. Philadelphia: W.B.Saunders Company, 1992.

HANAEUAS, A.; HELLSTRÖM, D.; JOHANSSON, E. Conversion of urea during storage of human urine. **Vatten**, n. 52, p.263-270,1996.

HEDELIN, H.; GRENABO, L.; PETTERSSON, S. The effects of urease in undiluted human urine. **The Journal of Urology**, v. 136, n.03, 1986. p. 743-745.

HEINONEN-TANSKI, H.; SJÖBLOM, A.; FABRITIUS, H.; KARINEN, P. Pure human urine is a good fertiliser for cucumbers. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 214–217, 2007.

HELLSTRÖM, D.; JOHANSSON, E.; GRENNBERG, K. Storage of human urine: acidification as a method to inhibit decomposition of urea. **Ecological Engineering**, v. 12, n. 03, p. 253-269, 1999.

HELLSTRÖM, D.; KÄRRMAN, E. Nitrogen and Phosphorus in fresh and stored urine. **Environmental Research Forum**, v. 5-6, p. 221-226, 1996.

HÖGLUND, C.; VINNERÅS, B.; STENSTRÖM, T. A.; JÖNSSON, H. Variation of chemical and microbial parameters in collection and storage tanks for source separated human urine. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 35, n. 8, p.1463–1475, 2000.

HUGOSSON, J.; GRENABO, L.; HEDELIN, H.; PETTESSON, S.; TARFUSSER, I. How variations in the composition of urine influence urease-induced crystallization. **Urological Research**, v. 18, p. 413–417, 1990.

JOBLING, S.; BERESFORD, N.; NOLAN, M.; RODGERS-GRAY, T.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; TYLER, C. R. Altered sexual maturation and gamete production in wild roach (*Rutilus rutilus*) living in rivers that receive treated sewage effluents. **Biology of Reproduction**, v. 66, n. 02, p. 272–281, 2002.

JÖNSSON, H.; VINNERÅS, B.; HÖGLUND, C.; STENSTRÖM, T. A. Source separation of urine. **Wasser and Boden**, v. 51, n. 11, p. 21-25, 1999.

JÖNSSON, H. Urine separating sewage systems - environmental effects and resource usage. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 06-07, p. 333-340, 2002.

JÖNSSON, H.; STINZING, A. R.; VINNERÅS, B.; SALOMON, E. **Guidelines on the use of urine and faeces in crop production: Report 2004-2**. Estocolmo, 2004.

KABDASLI, I; TÜNAY, O.; ISLEK, C; ERDINÇ, E.; HÜSKALAR, S.; TATLI, M. B. Nitrogen recovery by urea hydrolysis and struvite precipitation from anthropogenic urine. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 305-312, 2006.

KIRCHMANN, H.; PETTERSSON, S. Human urine - Chemical composition and fertilizer use efficiency. **Fertilizer Research**, v. 40, n. 02, p.149-154, 1995.

KURAMA, H.; POETZSCHKE, J.; HASENEDER, R. The application of membrane filtration for the removal of ammonium ions from potable water. **Water Research**, v. 36, p. 2905–2909, 2002.

LENTNER, C.; WINK, A. **Units of Measurement, Body Fluids, Composition of the Body, Nutrition. Geigy Scientific tables.** Ciba-Geigy, Basel, Switzerland, 1981.

LIND, B.; BAN, Z.; BYDÉN, S. Volume reduction and concentration of nutrients in human urine. **Ecological Engineering**, v. 16, n. 04, p. 561-566, 2001.

MAURER, M., PRONK, W., LARSEN, T. A. Treatment processes for source-separated urine. **Water Research**, v. 40, p.3151-3166, 2006.

MAURER, M.; SCHWEGLER, P.; LARSEN, T. A. Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 01, p. 37-46, 2003.

MISRA, M. K.; RAGLAND, K. W.; BAKER, A. Wood ash composition as a function of furnace temperature. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 02, p. 103-116, 1993.

NAYLOR, M. L.; SCHMIDT, E. J. Agricultural use of wood ash as fertilizer and liming material. **Tappi Journal**, v. 69, n. 10, p. 114-119, 1986.

NIWAGABA, C.; KULABAKO, R. N.; MUGALA, P.; JÖNSSON, H. Comparing microbial die-off in separately collected faeces with ash and sawdust additives. **Waste Management**, v. 29, n. 07, p. 2214–2219, 2009.

Programa de Modernização do Setor Saneamento (PMSS). **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2007.** Brasília, DF: MCIDADES. SNSA, IPEA, 2009.

RISSE, M. Best management practices for wood ash as agricultural soil amendment. **Cooperative Extension service**, 2002.

SAAB, A. A.; PAULA, R. A. O mercado de fertilizantes no Brasil: Diagnósticos e propostas de políticas. **Revista de Política Agrícola**, ano 07, n. 02, p. 05-24, 2008. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 20 set. 2008.

SCIVITTARO, W.B.; GOMES, A. da S. **Inovações tecnológicas no manejo do nitrogênio para o arroz irrigado.** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2006. 27 p. (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 170).

SIMONS, J.; CLEMENS, J. (2004). The use of separated human urine as mineral fertilizer. In: **Ecosan – Closing the loop.** Proceedings of the 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, incorporating the 1st IWA specialist group conference on sustainable sanitation, 7th-11th April 2003, Lübeck, Germany. pp 595-600.

TETTENBORN, F.; BEHRENDT, J; OTTERPOHL, R. Exemplary treatment processes for yellow water – nutrients and pharmaceutical residues. IN: 2006 IWA WORLD WATER CONGRESS, 2006, Beijing, China. **Anais...** Beijing, China: 2006.



TRIEBSKORN, R.; CASPER, H.; HEYD, A.; EIKEMPER, R.; KÖHLER, H. R.; SCHWAIGER, J. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquatic Toxicology**, v. 68, n. 02, p. 151-166, 2004.

UDERT, K. M.; FUX, C.; MÜNSTER, M.; LARSEN, T. A.; SIEGRIST, H.; GUJER, W. Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 01, p. 119-130, 2003.

UDERT, K. M., LARSEN, T. A., GUJER, W. Fate of major compounds in source-separated urine. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 11-12, p. 413-420, 2006.

VAN RYSSEN, J. B. J.; NDLOVU, H. Ash from fireplaces at homestead in rural regions of South Africa as potential source of mineral to goats. **South African Journal of Animal Science**, v. 34, p. 111–113, 2004.

VAN VOORTHUIZEN, E. M.; ZWIJNENBURG, A.; WESSLING, M. Nutrient removal by NF and RO membranes in a decentralized sanitation system. **Water Research**, v. 39, p. 3657-3667, 2005.

VAREL, V. H. Use of urease inhibitors to control nitrogen loss from livestock waste. **Bioresource Technology**, v. 62, n. 01-02, p.11-17, 1997.

VASUDEVAN, P. T.; RUGGIANO, L.; WEILAND, R. H. Studies on the deactivation of immobilized urease. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 35, n. 11, p. 1145-1149, 1989.

VINNERÅS, B., PALMQUIST, H.; BALMÉR, P.; JÖNNSSON, H. The characteristics of household wastewater and biodegradable solid waste – a proposal for new Swedish design values. **Urban Water Journal**, v. 03, n. 01, p.3 – 11, 2006.

VINNERÅS, B.; JÖNSSON, H. The performance and potential of faecal separation and urine diversion to recycle plant nutrients in household wastewater. **Bioresource Technology**, v. 84, n. 03, p. 275-282, 2002.

VINNERÅS, B. **Possibilities for sustainable nutrient recycling by faecal separation combined with urine diversion**. Uppsala, Suécia: SLU. 2002. Tese (Doutorado), Department of Agricultural Engineering Uppsala, Uppsala, 88 p., 2002.

VINNERÅS, B.; NORDIN, A.; NIWAGABA, C.; NYBERG, K. Inactivation of bacteria and viruses in human urine depending on temperature and dilution rate. **Water Research**, v. 42, p. 4067 – 4074, 2008.

VINNERÅS, B. **Comunicação pessoal**, 2007.

WALL, C. M.; LAIDLER, K. J. The molecular kinetics of the urea-urease system. V. relationship between activity and concentration of urease solutions. **Urea-urease system** v. p. 307-311, 1952.

WATSON, C.J. Urease activity and inhibition – principles and practice. **The International Fertiliser Society**, 40 p., 2000.

WIELAND, P.O. **Designing of human presence in space: An introduction to environmental control and life support systems.** NASA RP-1324, Appendix E/F, 1994. p. 227-251.

WINBLAD, U.; SIMPSON-HÉRBERT, M. **Ecological Sanitation.** Estocolmo, Suécia: Stockholm Environment Institute, 2004. 141p.

ZANCHETA, P. G. **Recuperação e tratamento da urina humana para uso agrícola.** Vitória, ES: UFES. 2007. Dissertação (Mestrado), Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental, Vitória, 83 p., 2007.

ZANCHETA, P. G.; CARDINALI, C. R.; RIOS, E. C. S. V.; SANTOS, T. O.; GONCALVES, R. F. Estudo da evaporação da urina humana como método de redução de volume e concentração de nutrientes para produção de fertilizante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: ABES, 2007.

## Anexos

### Anexo A – Valores experimentais não mostrados

Tabela A. Quantidade de cinza presente nas unidades de secagem, e de urina colocada diariamente.

EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)							
	URINA (mL/dia)				CINZA (g)			
	14	24	35	55	14	24	35	55
1	1,1	2,0	6,6	15,5	1,6	2,8	9,3	21,8
2	0,8	1,5	5,0	11,6	2,3	4,2	14,0	32,8
3	0,8	1,5	5,0	11,6	2,3	4,2	14,0	32,8

Tabela B. Experimento 1 - Comparação entre a quantidade de urina colocada no sistema e os valores absolutos encontrados no sistema de captura de amônia.

Temperatura (°C)	Urina até 1° SCA N(g)	1° SCA N(g)	Urina entre 1° e 2° SCA N(g)	2° SCA N(g)
14	0,307	0,012	0,197	0,016
24	0,544	0,028	0,351	0,131
35	1,828	0,564	1,177	0,817
55	4,286	0,407	2,760	0,495

Tabela C. Experimento 2 - Comparação entre a quantidade de urina colocada no sistema e os valores absolutos encontrados no sistema de captura de amônia.

Temperatura (°C)	Urina até 1° SCA N(g)	1° SCA N(g)	Urina entre 1° e 2° SCA N(g)	2° SCA N(g)	3° SCA N(g)
14	0,458	0,045	0,102	0,045	0,006
24	0,814	0,122	0,180	0,063	0,002
35	2,734	1,109	0,606	0,221	0,074
55	6,408	1,292	1,427	0,451	0,128

Tabela D. Experimento 3 - Comparação entre a quantidade de urina colocada no sistema e os valores absolutos encontrados no sistema de captura de amônia.

Temperatura (°C)	Urina até 1° SCA N(g)	1° SCA N(g)	2° SCA N(g)
14	0,236	0,093	0,004
24	0,420	0,141	0,006
35	1,410	0,678	0,010
55	3,305	2,822	0,320

Tabela E. Experimento 1 – Valores absolutos da quantidade de nitrogênio encontrado no SCA e nas unidades de secagem ao final do experimento (béqueres)

TEMPERATURA (°C)	Quantidade Nitrogênio (g)	
	SAC	S Unidades de secagem
14	0,028	0,581
24	0,159	0,876
35	1,381	1,930
55	0,901	7,777

Tabela F. Experimento 2 – Valores absolutos da quantidade de nitrogênio encontrado no SCA e nas unidades de secagem ao final do experimento (béqueres)

TEMPERATURA (°C)	Quantidade Nitrogênio (g)	
	SAC	S Unidades de secagem
14	0,095	0,875
24	0,186	1,147
35	1,404	2,851
55	1,871	8,454

Tabela G. Experimento 3 – Valores absolutos da quantidade de nitrogênio encontrado no SCA e nas unidades de secagem ao final do experimento (béqueres)

TEMPERATURA (°C)	Quantidade Nitrogênio (g)	
	SAC	S Unidades de secagem
14	0,096	0,216
24	0,147	0,395
35	0,688	1,006
55	3,142	1,649

## Anexo B - Metodologia das análises dos parâmetros físico-químicos

<b>PARÂMETRO</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO APARELHO</b>
pH	Método eletrométrico	Inolab 720 pH meter (WTW, Weilheim, Germany).
amônia	Método do indofenol (Merck, Whitehouse Station, NJ, USA)	Thermo Aquamate (Thermo Electron Ltd, Cambridge, UK)

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)