

VI-059 – EMISSÃO DE N₂O NA DESNITRIFICAÇÃO EM EFLUENTES DA SUINOCULTURA COM VISTAS AO REÚSO DE EFLUENTES TRATADOS

Marcelo Bortoli⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade do Contestado – UnC. Mestre e doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) com ênfase em Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos voltados ao Tratamento Biológico de Resíduos. Professor Adjunto do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná câmpus de Francisco Beltrão (UTFPR-FB).

Airton Kunz

Químico Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria, doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Professor do programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e pesquisador da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

Anildo Cunha Júnior

Químico pela UFSC. Mestre em Química pela UFSC com ênfase em química orgânica. Analista A da Embrapa Suínos e Aves.

Marina Celant De Prá

Engenheira Ambiental pela Universidade do Contestado – UnC. Mestre em Engenharia Química pela UFSC com ênfase em Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos votados ao Tratamento Biológico de Resíduos, doutoranda em Engenharia Química.

Hugo Moreira Soares

Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), mestrado em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP), doutorado em Engenharia Ambiental - University of Massachusetts, EUA e Pós-doutorado na Universidade de Aachen, Alemanha. Atualmente é professor associado da UFSC.

Endereço⁽¹⁾: Estrada para Santa Bárbara, s/n - Interior - caixa postal 135 - Francisco Beltrão - PR - CEP: 85601-970 - Brasil - Tel: (46) 3520-2634 - e-mail: marcelobortoli@gmail.com

RESUMO

Os Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs) têm sofrido fortes pressões, relacionadas aos impactos ambientais causados pela geração de grandes quantidades de efluentes e o consumo elevado de água. Buscando alternativas para a diminuição desses impactos, o tratamento e o reúso dos efluentes tratados surgem como alternativas para viabilizar, ambientalmente, os SPACs.

No entanto, os processos para remoção de nitrogênio conhecidos, ainda geram efluentes com nitrato (NO₃⁻) residual, e o reúso desses efluentes tratados, na limpeza das instalações suínícolas, causa o encontro do NO₃⁻ com o carbono orgânico presente nos dejetos, propiciando condições para que ocorra a redução do NO₃⁻ a N₂ por micro-organismos desnitrificantes.

Todavia, pouco se sabe sobre a biodisponibilidade do carbono orgânico para desnitrificação em dejetos frescos de suínos e os reais ganhos e impactos que a prática do reúso desses efluentes pode causar. Com o exposto, buscou-se com esse trabalho responder, principalmente, o efeito do aporte de NO₃⁻ em dejetos frescos de suínos e as emissões de gases de efeito estufa provenientes dessa prática.

Os experimentos foram conduzidos de forma que, inicialmente, foram avaliadas as influências da temperatura e da relação C/N na velocidade de consumo de N-NO_x e emissão de gases de efeito estufa durante a simulação do reúso em escala de laboratório.

Os resultados obtidos apontam para a importância da disponibilização do carbono orgânico nos dejetos frescos de suínos, principalmente, ao se realizar a inserção de NO₃⁻ nos dejetos frescos de suínos através do reúso dos efluentes.

Além disso, observou-se que quanto maior as relações C/N e menores as temperaturas testadas menor foram às emissões de N₂O por nitrogênio removido na forma de NO₃⁻.

PALAVRAS-CHAVE: Gases de efeito estufa, reúso, desnitrificação, dejetos de suíno, óxido nitroso.

INTRODUÇÃO

Os Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs) têm sofrido fortes pressões, relacionadas aos impactos ambientais causados pela geração de grandes quantidades de efluentes e o consumo elevado de água (FERREIRA et al., 2009). Buscando alternativas para a diminuição desses impactos, o tratamento e o reúso dos efluentes tratados surgem como alternativas para viabilizar, ambientalmente, os SPACs.

Com relação aos dejetos, grande parte dos impactos ambientais causados pela suinocultura é ocasionada pelo inexpressivo ou ausente manejo dos efluentes. A disposição destes dejetos em solos que não têm uma demanda suficiente por nutrientes têm causado a lixiviação e percolação destes elementos, apresentando, em determinadas regiões, altos índices de contaminação dos recursos hídricos.

Atualmente, existem diversos sistemas de alta eficiência de remoção de matéria orgânica para o tratamento dos efluentes gerados pela suinocultura, porém, a maioria desses sistemas tem baixa eficiência para remoção de nitrogênio. Dentre as técnicas para remoção de nitrogênio, as mais utilizadas são baseadas no processo de nitrificação-desnitrificação.

Os processos de nitrificação-desnitrificação são bastante eficientes para remoção de nitrogênio em efluentes da suinocultura, com eficiências acima de 90%, porém, geram ainda um efluente rico em nitrato (NO_3^-), entre 85 e 99% na forma de NO_3^- e o restante na forma de nitrito (NO_2^-). A faixa de concentração de N-NO_3^- no efluente final de sistemas de remoção de nitrogênio de dejetos de suínos está entre 100 mgN L^{-1} e 250 mgN L^{-1} (BORTOLI, 2010).

Processos de lodos ativados no tratamento de dejetos de suínos, por não removerem nitrogênio de forma satisfatória, podem liberar concentrações elevadas de NO_2^- e NO_3^- , e a quantidade de NO_2^- pode variar consideravelmente em consequência da falta de alcalinidade no reator de lodos ativados, podendo chegar a 500 mg L^{-1} de N-NO_2^- (KUNZ et al., 2009).

Aliado a tudo isso, o sistema produtivo de suínos tem grandes necessidades de água, os valores de consumo de água variam de acordo com a fase produtiva. Na fase de crescimento/terminação o consumo de água pode chegar a $10,4 \text{ L animal}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (TAVARES, 2012), já para unidades produtoras de leitões em granjas comerciais pode chegar a $20 \text{ L matriz}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (WARD; McKAGUE, 2007). Isto aponta para a necessidade de ações para racionalizar a utilização da água nos sistemas produtivos de suínos.

Uma das causas do grande volume de água demandado pela atividade é o desperdício causado por vazamentos no sistema hidráulico, além da utilização de água de boa qualidade para limpeza e desinfecção das instalações (MARIANI, 2008).

Assim, uma alternativa para o uso racional da água na suinocultura é o reúso no sistema produtivo dos efluentes tratados. Uma vez que esses efluentes fossem tratados em um sistema de tratamento baseado no processo de nitrificação-desnitrificação, teriam baixa concentração de carbono orgânico, porém, elevada concentração de nitrogênio na forma NO_3^- . Uma vez retornado para dentro da instalação, o efluente rico em NO_3^- entra em contato com os dejetos frescos de suínos, onde inicia um novo processo de desnitrificação utilizando a fonte de carbono ali contida (KUNZ et al., 2012).

No tratamento biológico de efluentes agropecuários e agroindustriais, a remoção de nitrogênio é uma etapa importante (KUNZ et al., 2009), porém, os processos para remoção de nitrogênio conhecidos, ainda geram efluentes com nitrogênio residual, tanto na forma de nitrato (NO_3^-) como nitrito (NO_2^-) (BORTOLI, 2010).

Ao se promover o reúso dos efluentes tratados na suinocultura, pode-se causar o encontro do nitrogênio na forma oxidada ($\text{N-NO}_x = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) residual presente no efluente tratado, com o carbono orgânico solúvel (COS) presente nos dejetos, propiciando condições para que ocorra a redução do NO_3^- a N_2 por microrganismos desnitrificantes (BERNET, 1996). Todavia, pouco se sabe sobre os reais ganhos e impactos que a prática do reúso de efluentes pode causar, principalmente com relação às emissões atmosféricas de gases de efeito estufa (GEE).

De acordo com o exposto acima, buscou-se com esse trabalho responder, principalmente, o efeito do aporte de NO_3^- , presente no efluente tratado, em dejetos de suínos, avaliando o efeito da temperatura e da relação COS/N- NO_x nas emissões de GEE provenientes dessa prática.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados em escala de laboratório, utilizando-se reatores em acrílico com volume útil de 2 L, hermeticamente fechados, com válvula de amostragem do gás do headspace e válvula para coleta das amostras líquidas.

As fezes e urina foram trazidas para o laboratório onde foram preparadas três amostras similares, juntando as fezes, urina e água de torneira, a fim de se obter teor de sólidos com aproximadamente 3% de matéria seca na amostra final conforme indicado por KUNZ et al. (2012). Esta mistura foi denominada neste trabalho como dejetos frescos de suínos (DFS). Na Figura 1 é apresentado um esquema simplificado do processo de preparo do DFS.

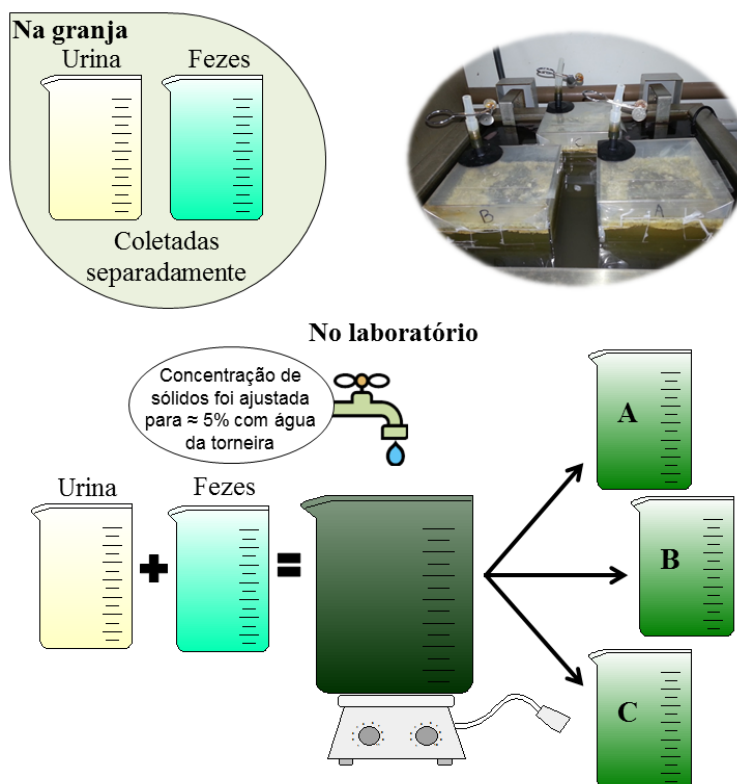


Figura 1: Esquema representativo da preparação do DFS. Etapa realizada na granja e realizada em laboratório.

Os ensaios foram realizados com temperatura controlada em banho termostatzado, em frascos de forma cúbica de 2 L de volume útil e volume de headspace de 0,45 L. As temperaturas estudadas foram 10 °C, 18 °C e 25 °C, para observar o efeito da temperatura na velocidade de desnitrificação.

Após o período de estocagem de sete dias, foram coletadas amostras para verificar a concentração de carbono orgânico solúvel (COS). Depois de verificada a concentração de COS foram adicionados 200 mL de solução de KNO_3 , atingindo as concentrações iniciais apresentadas na Tabela 1. Foram estudadas cinco relações COS/N- NO_x (2, 3, 5, 10 e 20) para cada temperatura.

Tabela 1: Concentração inicial de N-NO_3^- utilizadas nas cinéticas de consumo de NO_3^- em dejetos com tempo de estocagem de sete dias e as relações COS/N-NOx avaliadas.

Temp. (°C)	Relação COS/N-NOx	Concentração de N-NO_3^- (mg L ⁻¹)		
		Repetições		
		A	B	C
10	2	1001	1009	1008
	3	671,2	696,4	694,5
	5	417,2	440,3	428,7
	10	202,1	208,9	213,6
	20	102,6	101,8	111,6
18	2	850,3	863,6	871,4
	3	560,7	581,8	579,3
	5	307,6	340,3	348,7
	10	177,6	187,8	179,3
	20	79,21	73,45	84,68
25	2	597,8	603,7	607,3
	3	391,3	402,9	424,4
	5	233,7	263,5	247,5
	10	110,6	117,8	123,3
	20	62,32	53,79	60,65

Na figura 2 pode ser observado o esquema representativo da cinética de consumo de N-NO_3^- , demonstrando as repetições e o aparato experimental utilizado.

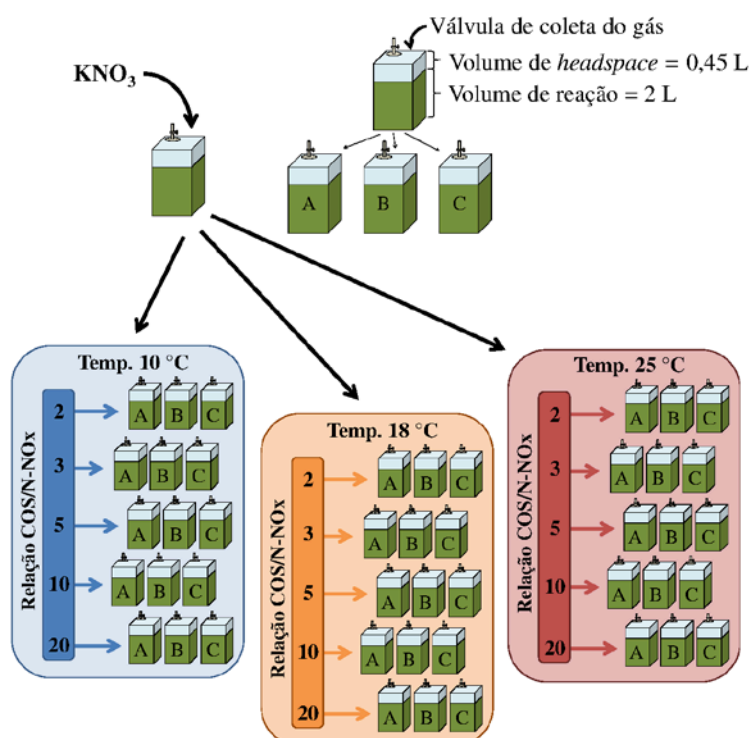


Figura 2: Esquema representativo da cinética de consumo de N-NO_3^- .

Foram coletados 5 mL do líquido sobrenadante de cada reator em seringas de plástico de 20 mL. Posteriormente, as amostras eram filtradas em membrana filtrante de PVDF de porosidade de 25 μm . A partir da amostra filtrada eram realizadas análises de COS, NO_2^- e NO_3^- , segundo APHA (2012).

As amostras gasosas eram coletadas dos diferentes experimentos em seringas de plástico de volume de 120 mL. Posteriormente, as amostras foram analisadas utilizando-se um analisador de gases de infravermelho fotoacústico (INNOVA 1412, Lumasense Technologies, Denmark).

RESULTADOS

Durante os experimentos, observou-se que a eficiência de remoção de nitrogênio nas três temperaturas estudadas foi maior quando a relação COS/N-NOx foi maior ou igual a 5. Já a menor eficiência de remoção de N-NOx observada foi verificada quando a relação COS/N-NOx foi igual a 2. A restrição de COS pode ser uma das explicações para tão baixa eficiência nas três temperaturas para a relação COS/N-NOx 2.

Itokawa et al. (2001), estudando biomassa desnitrificante mista adaptada relataram ganho de eficiência de até 83% quando a relação COS/N-NOx passou de 2 para 5. No presente estudo, nas três temperaturas quando a relação COS/N-NOx passou de 2 para 5 houve ganho na eficiência de remoção de nitrogênio de 43,1, 52,1 e 50,5% para as temperaturas de 10, 18 e 25°C, respectivamente.

Na Figura 3 pode ser observada a influência da variação da temperatura e relação COS/N-NOx na velocidade de remoção de N-NOx.

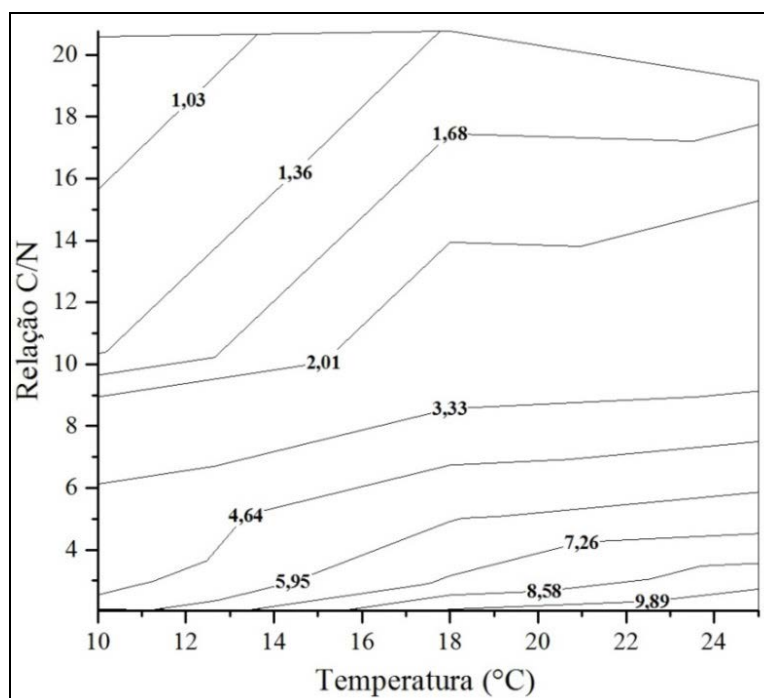


Figura 3 – Velocidade de consumo de N-NOx ($\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1}$) em função da relação COS/N-NOx e da temperatura.

Observa-se ainda na Figura 3 que a maior velocidade de remoção de N-NOx foi obtida com a temperatura de 25 °C e relação COS/N-NOx 2, atingindo nestas condições 11,17 mgN-NOx L⁻¹ h⁻¹. Porém, à medida que a relação COS/N-NOx aumenta, a velocidade de remoção de N-NOx diminui, atingindo 0,74 mgN-NOx L⁻¹ h⁻¹, quando a relação COS/N-NOx foi 20 e a temperatura 10 °C.

Os resultados indicam que a relação COS/N-NOx tem forte influência na velocidade de remoção de N-NOx até a relação COS/N-NOx de 5 e a influência é inversamente proporcional às velocidades observadas no experimento, ou seja, à medida que a relação COS/N-NOx aumenta a velocidade de consumo de N-NOx diminui.

Resultados similares foram obtidos por Xie et al. (2012), que inseriram NO₃⁻ em um reator com atividade metanogênica estável e observaram que à medida que era feita a progressão da relação COS/N-NOx a velocidade de consumo de N-NOx decrescia.

Com relação as emissões de N₂O, as emissões absolutas de N-N₂O demonstraram que para temperatura de 10 °C, a quantidade de N-N₂O emitida durante os ensaios foi significativamente inferior as observadas nas demais temperaturas (Figura 4).

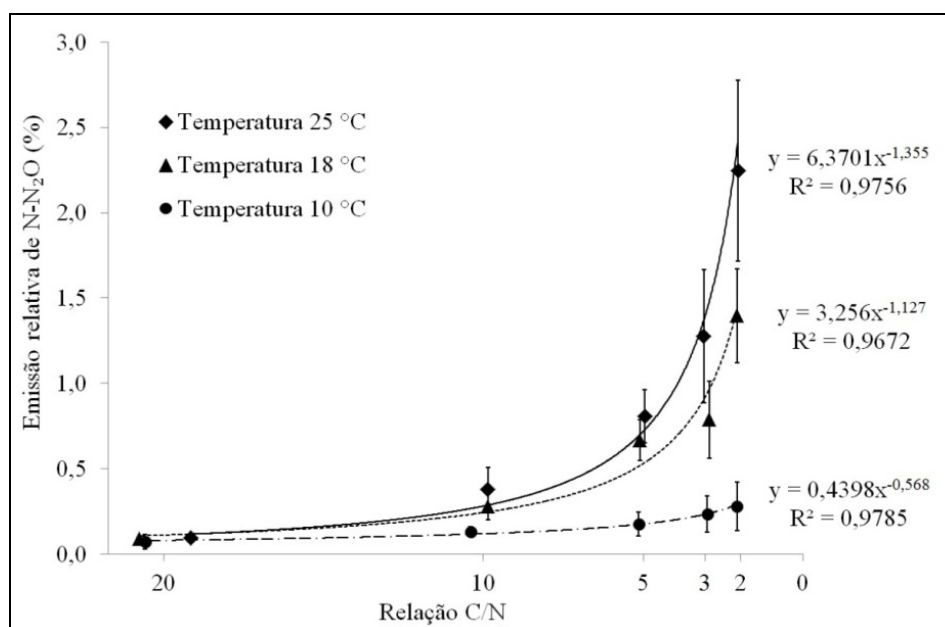


Figura 4 – Emissão de N-N₂O relativa ao nitrogênio removido em função da relação COS/N-NOx. Médias e desvio padrão da média (n = 3).

Essa diferença foi mais nítida nas relações COS/N-NOx menores ou iguais a 5. Na relação COS/N-NOx 20 foi observada emissão, acumulada durante as 48 horas de duração do experimento, de 23 ± 12, 60 ± 10, 63 ± 6 µg para as temperaturas de 10 °C, 18 °C e 25 °C, respectivamente. Novamente esses resultados comprovam a baixa emissão de N₂O na relação COS/N-NOx 20 e a pequena influência da temperatura na faixa de temperatura estudada.

Já para a relação COS/N-NOx de 2 a emissão absoluta de N-N₂O foi 0,687 ± 0,105, 6,62 ± 0,376, 11,8 ± 3,95 mg para as temperaturas de 10 °C, 18 °C e 25 °C, respectivamente, demonstrando a forte influência da temperatura quando se promove a diminuição da relação COS/N-NOx.

Os dados de emissão relativa de N-N₂O são uma importante ferramenta para a investigação da real perda de N₂O no decorrer do experimento. Percebe-se (Figura 4) que a temperatura teve influência positiva na emissão relativa de N-N₂O. Com o aumento da temperatura de 10 °C para 18 °C na relação COS/N-NOx 2 se teve um aumento de quatro vezes na emissão de N-N₂O passando de 2,79 µgN-N₂O/mgN-NOx removido para 14,0 µgN-N₂O por mg N-NOx removido.

Fazendo o mesmo comparativo com a mudança da temperatura de 18 °C e 25 °C ocorreu um aumento de 60% na emissão de $N-N_2O$, de 14,0 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$ removido para 22,5 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$ removido, demonstrando que a mudança de temperatura de 10 °C para 18 °C ocasionou um aumento na emissão proporcionalmente mais significativo que a mudança de 18 °C para 25 °C.

Observa-se que a menor emissão relativa de $N-N_2O$ ocorreu na relação $COS/N-NOx$ 20, onde foram observadas emissões de 0,674, 0,908 e 0,932 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$ removido para as temperaturas de 10, 18 e 25 °C, respectivamente, o que suporta a afirmação de que a emissão de N_2O na desnitrificação com relação $COS/N-NOx$ igual ou superior a 20 sofre influência desprezível da temperatura.

Porém, mais evidente é a influência da relação $COS/N-NOx$, onde se observou que a diminuição desta proporcionou crescimento exponencial da emissão relativa de $N-N_2O$. Na temperatura de 25 °C a diminuição da relação $COS/N-NOx$ de 20 para 10 proporcionou um aumento de três vezes na emissão relativa, de 0,932 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$ para 3,78 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$. Já observando a mudança da relação $COS/N-NOx$ de 20 para 2 observou-se um aumento de 23 vezes na emissão atingindo 22,5 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$ na relação $COS/N-NOx$ 2.

Quando foi estudada a desnitrificação na temperatura de 18 °C se observou que a influência da relação $COS/N-NOx$ também foi significativa, uma vez que a relação $COS/N-NOx$ passou de 20 para 10 a emissão relativa de $N-N_2O$ triplicou de 0,908 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$ para 2,82 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$. Analogamente à temperatura de 25 °C, comparando a velocidade de emissão na relação $COS/N-NOx$ 20 e 2, observou-se aumento de mais de 14 vezes atingindo 14,0 $\mu gN-N_2O/mgN-NOx$.

Na temperatura de 10 °C constatou-se que a relação $COS/N-NOx$ teve menor influência no aumento da emissão relativa de $N-N_2O$ quando comparada com as demais temperaturas, porém, não se pode negligenciar o fato de que com relação $COS/N-NOx$ igual ou inferior a 5 têm-se emissões relativas de $N-N_2O$ significativas.

CONCLUSÕES

Os resultados evidenciaram que a relação $COS/N-NOx$ influenciou a velocidade de consumo de substrato de maneira inversamente proporcional, uma vez que ao diminuir a relação $COS/N-NOx$ observou-se um aumento no consumo de NOx e carbono para todas as temperaturas estudadas.

As emissões de N_2O foram fortemente influenciadas pela relação $COS/N-NOx$. Quando a relação $COS/N-NOx$ foi diminuída de 20 para 2, na temperatura de 25 °C ocorreu um incremento de mais de vinte vezes na emissão relativa de $N-N_2O$.

Para a temperatura de 18 °C, quando é feito o mesmo comparativo, a emissão relativa de $N-N_2O$ teve um incremento de quatorze vezes. Já para a temperatura de 10 °C observou-se que a mesma mudança na relação $COS/N-NOx$ proporcionou um incremento de quatro vezes na emissão relativa de $N-N_2O$.

Através dos resultados conclui-se que o aporte de nitrogênio na forma de NO_2^- e NO_3^- , provocado por um possível reúso de efluentes tratados ricos em nitrogênio, pode associar elevado impacto ambiental com relação à emissão de N_2O se executado de maneira que se restrinja COS para desnitrificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
2. BERNET, N.; DELGENES, N.; MOLETTA, R. Denitrification by anaerobic sludge in piggery wastewater. *Environmental Technology*. v. 17, p. 293-300, 1996.
3. BORTOLI, M. Partida, operação e otimização de um sistema de nitrificação/desnitrificação visando à remoção de nitrogênio de efluente da suinocultura. 2010. 155 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

4. FERREIRA, L., *et al.* A importância da gestão integrada da água - novos desafios para a gestão ambiental no setor suinícola. In: I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais, 2009 Florianópolis. Anais do I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais. On line, 2009.
5. ITOKAWA, H.; HANAKI, K.; MATSUO, T.; Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition. *Water Research*. v. 35, n. 3, p. 657–664, 2001.
6. KUNZ, A; MIELE, M; STEINMETZ, R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5485-5489, 2009.
7. KUNZ, A., *et al.* Nitrogen removal from swine wastewater by combining treated effluent with raw manure. *Sci. Agric*. v. 69, p. 352-356, 2012.
8. MARIANI, L. Cadastro técnico multifinalitário aplicado à geração distribuída de energia a partir de biomassa residual de suinocultura. 2008. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
9. TAVARES, J. M. R. Consumo de água e produção de dejetos na suinocultura. 2012. 230 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
10. WARD, D.; McKAGUE, K. Water requirements of livestock. *FactsSheet*. v. 5, p. 07-023, 2007.
11. XIE, L., *et al.* Effect of carbon source and COD/NO₃⁻-N ratio on anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis for high-strength wastewater treatment. *Journal of Bioscience and Bioengineering* v. 113 n. 6, p. 759–764, 2012.