



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

MARCELO BORTOLI

DESNITRIFICAÇÃO EM DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS
COM VISTAS AO REÚSO DE EFLUENTES DA
SUINOCULTURA

Florianópolis
2014

Marcelo Bortoli

DESNITRIFICAÇÃO EM DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS COM
VISTAS AO REÚSO DE EFLUENTES DA SUINOCULTURA

Tese de Doutorado submetida à Banca Examinadora como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina.
Orientador: PhD. Hugo Moreira Soares
Coorientador: Dr. Airton Kunz

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bortoli, Marcelo

Desnitrificação em dejetos frescos de suínos com vistas ao reúso de efluentes da suinocultura / Marcelo Bortoli ; orientador, Hugo Moreira Soares ; coorientador, Airton Kunz. - Florianópolis, SC, 2014.

127 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Desnitrificação. 3. Dejetos de suínos. 4. Reúso de água. 5. Emissão de gases de efeito estufa. I. Soares, Hugo Moreira. II. Kunz, Airton. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Desnitrificação em Dejetos Frescos de Suínos com Vistas ao
Reúso de Efluentes da Suinocultura**

por

Marcelo Bortoli

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares
orientador

Dr. Airton Kunz
coorientador

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
coordenador

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Débora de Oliveira

Prof. Dr. Jorge Luiz Ninow

Prof. Dr. Paulo Belli Filho

Dr^ª. Martha Mayumi Higarashi

Dr. Paulo Armando Victória de Oliveira

Florianópolis, 22 de abril 2014.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Ângelo e Maria por sempre acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Ângelo, minha mãe Maria Belmira, e meus irmãos Carlos e Fábio pelo apoio incondicional e palavras de incentivo, sem vocês eu não teria conseguido, vocês são tudo para mim.

À Marina C. De Prá por estar ao meu lado durante toda essa caminhada, pelos gestos de carinho, pela dedicação, companheirismo e principalmente, por fazer tudo valer a pena.

Ao professor Dr. Airton Kunz por tornar tudo isso possível, pelos quase dez anos de trabalho juntos. A pessoa, o professor, o pesquisador que me tornei hoje tem sua participação. Continuaremos trabalhando juntos, porém, como colegas, mas será eternamente o mestre.

Ao professor PhD. Hugo Moreira Soares pela oportunidade, orientação, disponibilidade sempre que precisei e principalmente, pelo apoio e amizade.

Ao analista Anildo Cunha Jr. pela ajuda no desenvolvimento do trabalho, pelas longas conversas, por sempre estar disponível quando precisei. Você foi um dos grandes responsáveis pelo êxito desse trabalho.

Ao Dr. Paulo Armando pela ajuda sempre que foi necessário.

Aos funcionários da EMBRAPA Suínos e Aves pela ajuda e por todos esses anos de convívio. Não tenho como agradecer a cada um, mas gostaria de registrar especialmente ao Ricardo, Márcio Busi, Rodrigo Nicoloso, Gisele, Carmo e Sônia Holdfer e todos que convivi nesses anos.

Aos professores e funcionários do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, pelo apoio para a realização do trabalho e principalmente pela contribuição para o aprendizado.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos tornando isso tudo possível.

Ao pessoal do laboratório LEAA – EMBRAPA Suínos e Aves, em especial ao Lucas, Melissa, Aline, André, Mariana e Fábio pelo apoio na realização das análises e experimentos.

Acima de tudo, o que levo desses anos na EMBRAPA Suínos e Aves, além de conhecer pessoas, convívio e aprendizado são grandes amigos, amigos para a vida, isso é o principal a agradecer.

A todos MUITO OBRIGADO!

“A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Essa é a fonte de toda a arte e ciências verdadeiras.”

(Albert Einstein)

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 (NO_3^-) residual, e o reúso desses efluentes tratados, na limpeza das instalações suinícolas, causa o encontro do NO_3^- com o carbono orgânico presente nos dejetos, propiciando condições para que ocorra a redução do NO_3^- a N_2 por micro-organismos desnitrificantes. Todavia, pouco se sabe sobre a biodisponibilidade do carbono orgânico para desnitrificação em dejetos frescos de suínos (DFS) 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 NO_3^- em DFS e as emissões de gases de efeito estufa (GEE) provenientes dessa prática. Os experimentos foram conduzidos em duas etapas. Inicialmente, foi avaliada a disponibilização do carbono orgânico, através do acompanhamento da formação de Ácidos Carboxílicos de Cadeia Curta (ACCC) na estocagem dos DFS. Na segunda etapa, foram avaliadas as influências da temperatura e da relação C/N na velocidade de consumo de N-NOx 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 no DFS, principalmente, com a formação dos ACCC, ao se realizar a inserção de NO_3^- no DFS através do reúso dos efluentes. Observou-se também a forte influência da temperatura na formação dos ACCC no DFS, uma vez que imposta a mudança na temperatura de 10 para 18 °C a velocidade de formação dos ACCC aumentou 10 vezes. Além disso, os resultados apresentam um ganho ambiental com a diminuição da emissão de GEE ao promover a desnitrificação heterotrófica com o reúso de efluentes ricos em NO_3^- na higienização das instalações suinícolas. Observou-se que na desnitrificação em DFS com relações COS/N-NOx acima de 10 e temperaturas de 18 a 25 °C obteve-se reduções acima de 80% na emissão de GEE durante a estocagem dos mesmos.

Palavras-chave: Reúso. Desnitrificação; Gases de efeito estufa.

ABSTRACT

The Concentrated Animal Feeding Operations (CAFOs) have been under pressure, due to their environmental impacts on water, soil and air, caused by the generation of large amounts of effluents and high water consumption in the farms. Treatment and reuse of treated effluents are an alternative to make feasible environmentally the CAFOs. The conventional effluents management is based on storage and use as biofertilizer. However, in areas where there are nutrients surplus is necessary treat them, aiming the removal of nutrients, e.g. nitrogen. The conventional nitrogen removal process also produces effluents with high concentrations of nitrate (NO_3^-). However, by making the reuse of these treated effluents for swine facilities cleaning can provides carbon for heterotrophic denitrification. However, few studies were been conducted about the bioavailability effect of organic carbon on the denitrifying microorganisms in fresh swine manure (FSM). The main objective of this study was to verify the effect of FSM organic carbon degradation and bioavailability on NO_3^- and greenhouse gases emissions (GHG) from this practice. The experiments were conducted in two stages, initially was evaluated, by kinetic assays, the organic carbon availability, by monitoring of short-chain fatty acids (SCFA) generation, on FSM storage time. In the second step, were evaluated the influences of temperature and C/N ratio on the $\text{NO}_x\text{-N}$ consumption rate and GHG emissions rate during reuse simulation in laboratory scale. The results pointed out the importance of the organic matter bioavailability in FSM on the $\text{NO}_x\text{-N}$ removal rate and nitrous oxide emissions (N_2O) when performing the NO_3^- insertion in FSM through the reuse of treated effluent. The results also show the strong temperature influence on the SCFA generation in FSM. When the temperature increased from 10 °C to 18 °C the SCFA generation rate increased 10 times. Furthermore, the results show a significant environmental benefit due to the decreasing of GHG emissions mixing effluents rich in NO_3^- with raw manure. The kinetic assays with C/N ratio higher than 10 and with the temperatures increasing from 18 °C to 25 °C GHG emission was reduced in 90% during storage.

Keywords: Reuse. Denitrification; Greenhouse gas emissions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	35
Figura 2 – Esquema explicativo da desnitrificação via nitrato.....	36
Figura 3 – Ciclo microbiológico do nitrogênio.....	41
Figura 4 – Influência da temperatura e do valor do pH no equilíbrio das espécies NH_3 e NH_4^+ , e NO_2^- e HNO_2	42
Figura 5 – Esquema do processo de desnitrificação completa.....	47
Figura 6 – Efeito da relação C/N na eficiência de desnitrificação..	49
Figura 7 – Esquema representativo da preparação do DFS. Etapa realizada na granja e realizada em laboratório.....	58
Figura 8 – Esquema representativo dos reatores utilizados nos ensaios de formação dos ACCC.....	60
Figura 9 – Esquema representativo da cinética de consumo de NO_3^- ..	66
Figura 10 – Concentrações dos ácidos durante as cinéticas de formação dos ACCCT em DFS para as três temperaturas avaliadas.....	72
Figura 11 – Fração dos três principais ACCC encontrados nos DFS no início dos experimentos.....	75
Figura 12 – Fração de cada um dos ACCC no início e no final dos experimentos de variação de temperatura.....	76
Figura 13 – Metano acumulado durante os experimentos em função do tempo para os três tratamentos.....	77
Figura 14 – Relação entre carbono orgânico dos ACCCT e COS em função do tempo de estocagem.....	80
Figura 15 – Distribuição proporcional das concentrações das formas protonada e ionizada dos ácidos estudados em função do pH.....	85
Figura 16 – Velocidade de consumo de N-NOx em função da temperatura e da relação COS/N-NOx.....	88
Figura 17 – Influência da temperatura na velocidade de remoção de N-NOx nas relações COS/N-NOx estudadas.....	89
Figura 18 – Velocidade de emissão de N_2O em função da temperatura para todas as relações COS/N-NOx estudadas.....	91
Figura 19 – Emissão de N- N_2O relativa ao nitrogênio removido em função da relação COS/N-NOx.....	94
Figura 20 – Emissão relativa de N- N_2O (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da relação COS/N-NOx.....	96
Figura 21 – Resultados do balanço de CO_2 equivalente calculado segundo Equação 20.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de dejetos de suínos gerados por animal em diferentes fases de crescimento.	32
Tabela 2 – Caracterização físico-química dos dejetos de suínos.....	33
Tabela 3 – Valore do K_a para os ácidos acético, propiônico e butírico.	39
Tabela 4 – Frações de urina e fezes dos DFS preparados durante os experimentos e as características físico-químicas	59
Tabela 5 – Intervalos de tempo entre as coletas de amostras para cada temperatura estudada.....	61
Tabela 6 – Concentrações das soluções tampão utilizadas e concentração dos ácidos estudados nos experimentos de volatilização dos ACCC em pH 6,5.....	63
Tabela 7 – Concentrações das soluções tampão utilizadas e concentração dos ácidos estudados nos experimentos de volatilização dos ACCC em pH 8,5.....	63
Tabela 8 – Concentração inicial de $N-NO_3$ utilizadas nas cinéticas de consumo de NO_3^- em dejetos com tempo de estocagem de oito dias e as relações COS/N- NO_x avaliadas.	65
Tabela 9 – Concentração máxima de ACCCT (A_m) e da constante da velocidade da reação (k), em função temperatura.	73
Tabela 10 – Emissão de CH_4 estimado pelas equações das velocidades de emissão diárias (Equação 24, 25 e 26)	79
Tabela 11 – Variação da concentração dos três ácidos estudados em função do tempo para pH 8,5. Valores médios	82
Tabela 12 – Variação da concentração dos três ácidos estudados em função do tempo para pH 6,5.	84
Tabela 13 – Concentrações iniciais e finais de N- NO_x nas diferentes temperaturas e relações COS/N- NO_x estudadas	87
Tabela 14 – Remoção de N- NO_x e emissão relativa de N- N_2O para as temperaturas e relações COS/N- NO_x estudadas.	93
Tabela 15 – Emissões de CH_4 e N_2O durante o processo de desnitrificação em DFS. CH_4 emitido na estocagem estimado utilizando Equação 25. Balanço calculado segundo Equação 20.....	97
Tabela 16 – Estimativa da concentração de $N-NO_3^-$ no DFS em um cenário de reúso.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS

ACCC – Ácidos carboxílicos de cadeia curta;
ACCCT - Ácidos carboxílicos de cadeia curta totais;
BOA – Bactérias Oxidadoras de Amônia;
BON – Bactérias Oxidadoras de Nitrito;
COS/N-NO_x – relação carbono nitrogênio;
CANON – Oxygen Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification;
CO_{2Eqv} – Massa total de gases de efeito estufa em equivalente CO₂;
COS – Carbono orgânico solúvel;
COT – Carbono orgânico total;
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio;
DFS – Dejetos frescos de suínos;
DQO – Demanda Química de Oxigênio;
ETEs - Estações de Tratamento de Efluentes;
FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations;
GEE – Gases de efeito estufa;
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change;
m_{CH_{4d}} – Massa de CH₄ emitido durante a desnitrificação em DFS (gCH₄);
m_{CH_{4e}} – Massa de CH₄ emitido durante a estocagem do DFS (gCH₄)
m_{N₂O_d} – Massa de N₂O emitido durante a desnitrificação em DFS;
NAR – Nitrato redutase;
NarK – transportador NO₃⁻/NO₂⁻;
NDH – NADH desidrogenase;
NiR – Nitrito redutase;
N-NO_x – Nitrogênio nas formas de NO₂⁻ e NO₃⁻;
NOR – Óxido nítrico redutase;
NOS – Óxido nitroso redutase;
SHARON – Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite;
SPACs – Sistemas de Produção de Animais Confinados;
USDA – United States Department of Agriculture;
USEPA – United States Environmental Protection Agency.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS	27
1.1.1	Objetivos gerais.....	27
1.1.2	Objetivos específicos	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	SUINOCULTURA MUNDIAL E BRASILEIRA.....	29
2.2	SUINOCULTURA NO ESTADO DE SANTA CATARINA	29
2.2.1	Suinocultura no oeste catarinense	30
2.3	IMPORTÂNCIA DO MANEJO E TRATAMENTO DOS EFLUENTES	31
2.3.1	Volume de dejetos e concentração de compostos orgânicos e nutrientes.....	31
2.3.2	Processos biotecnológicos para remoção de nitrogênio	43
2.4	ÁGUA E A SUINOCULTURA	53
2.5	REÚSO NA AGROPECUÁRIA	55
3	MATERIAL E MÉTODOS	57
3.1	COLETA E PREPARO DOS DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS (DFS)	57
3.2	ENSAIOS CINÉTICOS DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CADEIA CURTA EM DFS	59
3.3	VOLATILIZAÇÃO DOS ACCC EM ÁGUA.....	62
3.4	CINÉTICA DESNITRIFICANTE EM DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS (DFS)	64
3.5	TÉCNICAS ANALÍTICAS	67
3.5.1	Análise de ácidos orgânicos de cadeia curta (ACCC).....	67
3.5.2	Amostragem e quantificação dos gases de efeito estufa (GEE)	67
3.5.3	Nitrito ($N-NO_2^-$)	68
3.5.4	Nitrato ($N-NO_3^-$)	69
3.5.5	Nitrogênio amoniacal (NAT)	69
3.5.6	Nitrogênio total Kjeldahl (NTK).....	69
3.5.7	Carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico solúvel (COS)	69
3.5.8	Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV).....	70
3.5.9	Determinação de pH.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71

4.1	ENSAIOS CINÉTICOS DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CADEIA CURTA EM DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS.....	71
4.1.1	Parâmetros cinéticos e influência da temperatura.....	71
4.1.2	Distribuição dos ACCCT.....	74
4.1.3	Relação entre COS e ACCCT.....	79
4.2	VOLATILIZAÇÃO DOS ACCCT EM ÁGUA.....	80
4.3	ENSAIOS CINÉTICOS DE DESNITRIFICAÇÃO EM DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS	86
4.3.1	Influência da temperatura e da relação COS/N-NO _x na remoção de N-NO _x	86
4.3.2	Emissão de GEE na desnitrificação em DFS	90
4.3.3	Cenários de Reúso e suas implicações.....	100
5	CONCLUSÕES	103
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
	APÊNDICE A	121
	APÊNDICE B	127

1 INTRODUÇÃO

A tecnificação da cadeia produtiva de suínos trouxe consigo a concentração e o aumento de escala dos Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs). Atualmente, a região sul do país possui aproximadamente 50% do rebanho nacional, apesar de nos últimos anos a produção sofrer forte expansão para regiões como sudeste e centro-oeste (IBGE, 2013).

Tamanha expansão da produção incrementou ainda mais a pressão sobre os recursos naturais, principalmente recursos hídricos, gerando impactos ambientais significativos. Este fato se deve à característica dos efluentes suinícolas, que possuem altas concentrações de matéria orgânica e nutrientes como nitrogênio e fósforo, aliada ao elevado consumo de água e de outros insumos no processo produtivo (FERREIRA *et al.*, 2009).

A pecuária intensiva se destaca expressivamente com relação ao consumo de água frente às demais atividades agrícolas e, dentre as mais diversas atividades, a suinocultura é consumidora de grandes volumes de água, tanto no crescimento dos animais, pelo consumo para dessecação e produção de insumos, como no abate e processamento da carne (PALHARES, 2011).

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.*, 2009a).

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).

A EMBRAPA Suínos e Aves e a UFSC vêm estudando, há alguns anos, os possíveis impactos e benefícios do reúso, a fim de gerar resultados que deem suporte à utilização dessa prática, esses estudos têm mantido o foco na área de sanidade animal e indicação de biomarcadores de qualidade sanitária (VIANCELLI *et al.*, 2012; BILLOTA; KUNZ, 2013; VIANCELLI *et al.*, 2013; FONGARO *et al.*, 2014).

Todavia, existe uma lacuna de conhecimento sobre os reais impactos da reutilização desses efluentes tratados ricos em NO_3^- dentro das instalações, bem como sobre a eficiência desse processo de desnitrificação frente à disponibilidade de carbono orgânico nos dejetos frescos de

suínos, e ainda sobre as consequentes emissões atmosféricas de óxido nítrico (N_2O) e metano (CH_4) provenientes dessa prática.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

Avaliar os possíveis impactos do reúso de efluentes suinícolas ricos em nitrato (NO_3^-) na unidade de produção observando as eficiências de remoção de nitrogênio pelo processo de desnitrificação e as emissões de GEE nesse processo.

1.1.2 Objetivos específicos

Estudar a disponibilidade de carbono orgânico, para o processo de desnitrificação, através da formação dos ACCC em dejetos frescos de suínos.

Estudar a desnitrificação das águas com potencial de reúso, contendo NO_3^- , em dejetos frescos de suínos;

Avaliar a emissão de gases de potencial efeito estufa durante os experimentos e avaliar a influência da relação COS/N-NO_x na emissão desses gases.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUINOCULTURA MUNDIAL E BRASILEIRA

O Brasil tem participação fundamental na produção mundial de suínos. É o quarto colocado com uma produção de 3,37 milhões de toneladas de carne, com 8,5% do total de exportações mundiais, ocupando o quarto lugar (USDA, 2013).

O plantel brasileiro é de 39,3 milhões de cabeças, 4,8% do plantel mundial, a suinocultura se encontra presente em todas as regiões brasileiras, sendo que a maior concentração de animais está na região Sul (48,6%), seguindo da região Sudeste (17,9%), Nordeste (15,4%), Centro-Oeste (14,1%) e Norte (4,0%) (IBGE, 2013).

Segundo a FAO, de 2000 a 2030 o mundo terá que aumentar a produção per capita de carne em 20%. O maior crescimento ficará com a carne de aves (40,4%) e o menor com a carne bovina (12,7%) (ROPPA, 2008). Em 2011, o consumo médio mundial de carne suína situou-se aproximadamente em 14,4 kg/habitante (USDA, 2013).

Em 1970, o plantel era de 31,5 milhões de cabeças e a produção havia sido de 705 mil toneladas. Em 2005, com 39,9 milhões de cabeças, a produção aumentou para 2,707 milhões de toneladas. Portanto, em 35 anos o crescimento do plantel foi de apenas 4,4% enquanto a produção aumentou 284%. Estes números exemplificam claramente a evolução tecnológica do setor nesse período, graças a um forte trabalho dos técnicos e criadores na área de genéticas, nutrição e manejo (ROPPA, 2008).

Com os custos elevados da produção de suínos no Sul e Sudeste, vem ocorrendo desde os anos de 2000 uma forte expansão da suinocultura para a região Centro-Oeste, alavancada principalmente pela proximidade da produção de grãos o que influencia fortemente a queda do custo produtivo (MIELE; MIRANDA, 2013).

2.2 SUINOCULTURA NO ESTADO DE SANTA CATARINA

O Estado de Santa Catarina foi o maior produtor nacional em 2012 com 7,97 milhões cabeças (IBGE, 2013). Diante deste quadro, percebe-se a importância deste ramo do agronegócio.

A região oeste de Santa Catarina possui a maior concentração de animais do país e o maior complexo agroindustrial de suínos e aves do

Brasil, responsáveis por 75,8% do efetivo de suínos do estado em 2012 (IBGE, 2013).

Santa Catarina é o estado de maior expressão da suinocultura tecnificada na economia nacional, provocando efeitos multiplicadores de renda e geração de emprego em várias ramificações da cadeia de produção de proteína animal, possuindo ainda as quatro maiores agroindústrias do país. Essas quatro empresas, em 2010, possuíam 88% dos abates de suínos do Brasil (MIELE; MIRANDA, 2013).

2.2.1 Suinocultura no oeste catarinense

A região oeste catarinense detém atualmente o maior complexo agroindustrial de suínos e aves do Brasil, caracterizada pelo trabalho familiar e diversificação agrícola em pequenas propriedades rurais, responsáveis por 75,3% do efetivo de suínos do Estado, ou seja, 6,0 milhões de cabeças (IBGE, 2013).

Foi o berço da suinocultura comercial do País, com início na década de 40 e suas implicações econômicas sociais com relação à reorganização da produção e dos seus impactos ambientais. Historicamente, a suinocultura catarinense desenvolveu-se com base na produção familiar, estabelecida no início da década de 1920 com o processo imigratório germânico que se dirigiu para a região, e por colonizadores gaúchos (MARCHESAN, 2003).

Na colonização de origem europeia evidencia-se a tradição de integração entre atividades pecuária e cultivo agrícola, o que certamente deve ter contribuído para a implantação de uma agricultura familiar diversificada, base da economia regional do oeste de Santa Catarina (MARCHESAN, 2003).

Na década de 40, iniciou-se o processo de industrialização, reforçado pelo intenso intercâmbio comercial que se verificava na economia regional.

O complexo agroindustrial adquiriu importância inestimável na tecnificação da produção, tal importância pode ser observada no aumento do número de contratos de vínculo de produtores com agroindústrias que somente entre 2005 e 2009 aumentou em 8%, chegando a 93% do rebanho industrial catarinense. No mesmo período, o número de matrizes do rebanho independente foi reduzido em 47%, sendo apenas 7% do rebanho industrial catarinense (MIELE; MIRANDA, 2013).

Tal fato exemplifica a importância da suinocultura para o oeste catarinense, que ultrapassava o universo mais restrito dos suinocultores envolvidos, abrangendo um entorno maior, relacionado a empregos diretos e indiretos gerados pelo complexo agroindustrial, de crescente e vital importância para a economia regional (MIRANDA; COLDEBELLA, 2005).

2.3 IMPORTÂNCIA DO MANEJO E TRATAMENTO DOS EFLUENTES

2.3.1 Volume de dejetos e concentração de compostos orgânicos e nutrientes

O problema ambiental relacionado à questão dos dejetos na produção suína no Estado de Santa Catarina é, atualmente, um grande entrave à sua expansão.

Os principais impactos causados ao meio ambiente são decorrentes do grande volume de dejetos gerados pelos suínos, que variam de acordo com a fase de crescimento, alta concentração de nutrientes presentes nas águas residuárias e do manejo impróprio dos dejetos de suínos (KUNZ, 2009a).

A geração de grandes volumes de efluentes na criação de suínos é fortemente vinculada ao grande desperdício de água nas instalações. Estima-se que aproximadamente 17,3% da geração de efluentes líquidos dos sistemas produtivos poderiam ser evitadas com mínima manutenção dos sistemas de distribuição de água das instalações (PERDOMO *et al.*, 2003).

Observa-se na Tabela 1 que as quantidades de fezes e urina excretadas pelos animais variam significativamente com a fase de produção, mas o fato importante a ressaltar é que as fezes e urina correspondem aproximadamente 70% dos dejetos líquidos gerados diariamente no sistema produtivo, demonstrando a significativa participação da água na composição dos dejetos líquidos.

A água encontrada nos dejetos líquidos é proveniente da limpeza e desinfecção das instalações, bem como de vazamentos no sistema hidráulico, ou ainda, nos sistemas de dessedentação dos animais, que apresentam diferentes níveis de perda de água que variam com os diversos modelos tecnológicos (TAVARES, 2012).

Tabela 1 – Quantidade de dejetos de suínos gerados por animal em diferentes fases de crescimento.

Fase da produção	Fezes (Kg d ⁻¹)	Fezes + urina (Kg d ⁻¹)	Dejetos líquidos (L d ⁻¹)
25-100 Kg	2,30	4,90	7,00
Porcas em gestação	3,60	11,00	16,00
Porcas em lactação	6,40	18,00	27,00
Machos	3,00	6,00	9,00
Leitões	0,35	0,95	1,40
Média	2,35	5,80	8,60

Fonte: (Adaptado de PERDOMO *et al.*, 2003).

Não obstante ao grande volume gerado pelos SPACs, na grande maioria estes não receberam os investimentos necessários para o correto manejo dos dejetos. Como evidência desse fato, o Comitê do Rio Jacutinga e Contíguos, na microrregião de Concórdia, oeste de Santa Catarina, realizou um diagnóstico de gestão ambiental nas propriedades rurais localizadas na área de abrangência do comitê, constatando que 67% das propriedades com produção de suínos em confinamento apresentaram déficit na capacidade de armazenamento das águas residuárias de seus sistemas produtivos de suínos, estimando o excedente médio de cerca de 140 m³ de dejetos por ano, por propriedade (PILLON *et al.*, 2003).

Sendo assim, a escala máxima de produção deveria estar relacionada à capacidade de tratamento e aproveitamento dos dejetos da própria unidade de produção (KUNZ, 2005b).

O grande problema dos dejetos suínos está no lançamento sem o correto tratamento ou a utilização como biofertilizante sem o correto acompanhamento agrônômico, favorecendo o crescimento de microorganismos e diminuindo o oxigênio dissolvido da água (fruto da alta atividade microbiana), crescimento desordenado de algas e microalgas, causando a eutrofização dos corpos receptores (pelo aporte de N e P), presença de maus odores, além do aparecimento de vetores de contaminação como insetos e roedores, dentre outros problemas (DE LA TORRE *et al.*, 2000).

A poluição dos mananciais da região pode ocorrer de forma premeditada, onde são estabelecidas formas clandestinas de despejo, com a conexão subterrânea entre a esterqueira e os rios, ou acidental, causado pelas más condições de manutenção ou pelo tamanho inadequado das esterqueiras para o volume do depósito (GUIVANT, 1998).

A contaminação de águas subterrâneas é fundamentalmente causada por compostos como fosfatos, nitratos e nitritos, que, por possuírem como característica alta solubilidade, percolam facilmente o solo atingindo lençóis e depósitos profundos (KRAPAC *et al.*, 2002).

Os elevados níveis de contaminação se devem também a alta concentração de nutrientes encontrados nos dejetos de suínos. TAVARES (2012) realizou o levantamento das caracterizações dos dejetos de suínos apresentadas em diversas pesquisas ao longo dos últimos 30 anos. Os resultados do levantamento são apresentados na Tabela 2, onde podem ser observados os valores máximos e mínimos de cada parâmetro.

Tabela 2 – Caracterização físico-química dos dejetos de suínos.

Parâmetro	Concentração (g L ⁻¹)	
	Mínimo	Máximo
Sólidos Totais	12,70	99,80
Sólidos voláteis	8,43	79,06
DQO	11,53	115,59
pH	6,78	7,72
N _{Total}	1,66	8,75
P _{Total}	0,32	2,50
K _{Total}	0,26	1,20

Fonte: (Adaptado de TAVARES, 2012).

Cabe ainda ressaltar que a composição encontrada nos dejetos animais, principalmente aves e suínos, é proveniente da nutrição dos animais. A quantidade e qualidade dos dejetos são afetadas por fatores zootécnicos como tamanho, sexo, raça e sistema de criação, ambiente (temperatura e umidade), dieta, digestibilidade, conteúdo de fibra e proteína (DARTORA *et al.*, 1998). Segundo Konzen (2003), estima-se que o aproveitamento do trato gastrointestinal dos suínos tem aproximadamente 50% de eficiência no aproveitamento dos nutrientes fornecidos.

Recentemente, surgiu a discussão relacionada à importância no controle na formulação dos insumos utilizados na produção de suínos, onde se propôs que através da diminuição das concentrações dos nutrientes na ração fornecida aos animais diminuir-se-ia o excedente de nutrientes nos dejetos (PALHARES, 2008).

Frente a isso, percebe-se a relevância em avaliar, desenvolver e aplicar tecnologias alternativas de manejo e tratamento que minimizem o volume e a concentração de poluentes gerados pela atividade, a fim de alavancar o desenvolvimento sustentável da suinocultura, prospectando a possibilidade de adequação e ampliação da mesma, tanto no Sul quanto em outras regiões do Brasil (KUNZ *et al.*, 2009a).

2.3.1.1 Matéria Orgânica

Os dejetos de suínos possuem elevada concentração de matéria orgânica, além de que a alta biodisponibilidade do carbono orgânico é o principal fator causador da elevada demanda de oxigênio necessária para sua degradação tanto no solo (BERNAL *et al.*, 1998) quanto em ambientes aquáticos (DE LA TORRE *et al.*, 2000).

O carbono presente nos dejetos de suínos está, na sua grande parte, na forma orgânica. Considerando a matéria orgânica total, $40,7 \pm 2,5\%$ é carbono orgânico total e $1,2 \pm 0,6\%$ carbono orgânico solúvel (MORAL *et al.*, 2005). Ainda, com base na matéria seca dos dejetos suínos, 16,6% são proteínas, 3,1% gorduras totais (extraíveis em éter) e 15,5% aminoácidos totais (KORNEGAY *et al.* 1977).

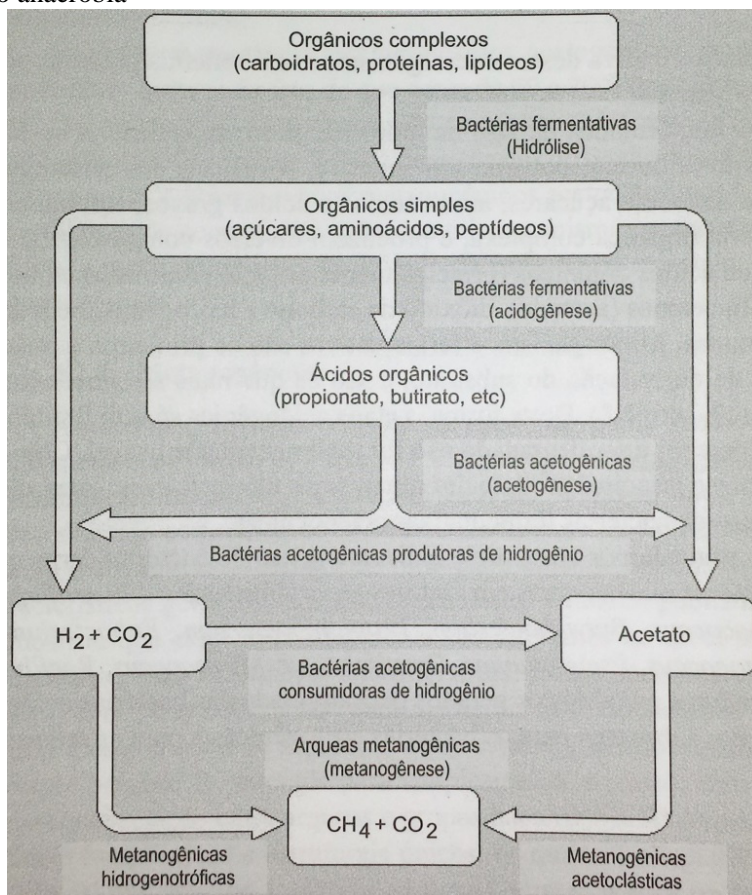
Para remoção biológica desse material orgânico presente nesses resíduos, duas são as principais vias adotadas, ambas baseadas em etapas biológicas heterotróficas. Uma delas a digestão anaeróbia, processo com elevada eficiência de remoção de carbono orgânico, porém, baixa eficiência de remoção de nutrientes. A digestão anaeróbia trás consigo a possibilidade do aproveitamento energético através do biogás (BURTON; TURNER, 2003).

A digestão anaeróbia é dividida em quatro etapas principais, são elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na etapa de hidrólise ocorre a quebra de moléculas orgânicas complexas como carboidratos, proteínas e lipídios em moléculas mais simples como açúcares, aminoácidos e peptídeos (CHERNICHARO, 2007).

A segunda etapa, a acidogênese é a etapa fermentativa onde ocorre a formação dos ácidos de carboxílicos de cadeia curta (ACCC). Na

terceira etapa os ACCC são convertidos a ácido acético, essa etapa é chamada de acetogênese. Por fim, a última etapa é a metanogênese que é a formação do metano (CH_4) por duas rotas principais, através do ácido acético ou do hidrogênio e dióxido de carbono presente no meio (CHERNICHARO, 2007). O diagrama representativo da digestão anaeróbia pode ser observado na Figura 1.

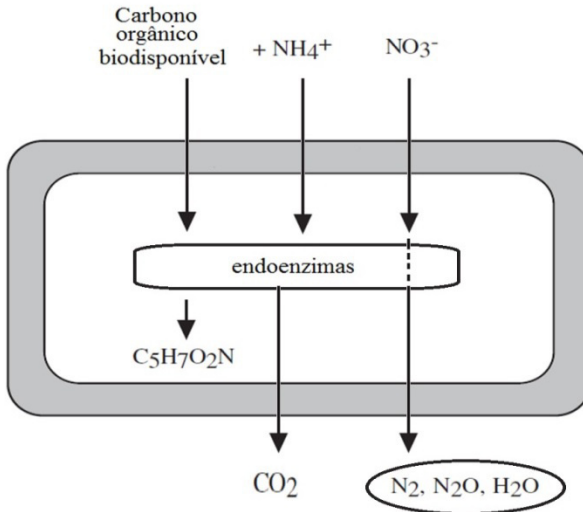
Figura 1 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia



Fonte: (CHERNICHARO, 2007).

A outra rota de tratamento é a nitrificação-desnitrificação, essa via de tratamento além de possuir elevada eficiência de remoção de carbono orgânico elimina simultaneamente nitrogênio presente nos dejetos (Figura 2). De maneira breve, uma vez que a desnitrificação será discutida no item 2.3.2 (pág. 43), o carbono orgânico presente nos efluentes é oxidado a CO_2 enquanto o NO_3^- é reduzido a N_2 . Além disso, ocorre uma pequena incorporação de nitrogênio na forma de NH_4^+ à biomassa (GERARDI, 2006).

Figura 2 – Esquema explicativo da desnitrificação via nitrato demonstra a assimilação de amônia incorporada na biomassa e a emissão de nitrogênio na forma de N_2 e N_2O .



Fonte: (Adaptado de GERARDI, 2006).

Nos dois processos, o carbono orgânico e sua biodisponibilidade são determinantes da eficiência do processo. Deste modo, a hidrólise da matéria orgânica e a acidogênese, etapas da biodisponibilização do carbono orgânico pela digestão anaeróbia, geram formas de carbono orgânico altamente disponíveis tanto para os micro-organismos anaeróbios (metanogênese) como para os anóxicos (desnitrificação) (BURTON; TURNER, 2003; METCALF; EDDY, 2003; GABIATTI *et al.* 2009).

2.3.1.1.1 Hidrólise da matéria orgânica

A hidrólise é o processo onde bactérias hidrolíticas, usando enzimas extracelulares, quebram compostos orgânicos complexos como amido, pectina, celulose, hemicelulose, lipídios e proteínas, para compostos mais simples como açúcares, aminoácidos e ácidos orgânicos (EVANS; FURLONG, 2011). Segundo Mahmoud *et al.* (2003), a hidrólise não somente é a etapa limitante da disponibilização do carbono orgânico para os micro-organismos como é fortemente influenciada pela temperatura. A importância da etapa da hidrólise na velocidade de degradação é dependente da característica do substrato envolvido, quando a matéria orgânica presente é complexa e de difícil degradação, como é o caso dos dejetos de suínos, a hidrólise tem grande importância na velocidade global de degradação da matéria orgânica e pode ser considerada como etapa limitante da reação (EASTMAN; FERGUSON, 1981; PAVLOSTATHIS; GIRALDO-GOMEZ, 1991).

2.3.1.1.2 Acidogênese

A acidogênese é a etapa de formação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCC). Nesta etapa, açúcares, aminoácidos e ácidos orgânicos de cadeia longa e outros compostos de baixo peso molecular são metabolizados para ACCC, CO_2 , H_2 , NH_3 , SO_4^{2-} e álcoois. Os ACCC produzidos nessa etapa são ácido fórmico (CH_2O_2), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), ácido propiônico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), ácido butírico e iso-butírico ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), valérico e iso-valérico ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$), capróico e iso-capróico ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$) e heptanóico ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$) (METCALF; EDDY, 2003).

Já no trato gastrointestinal dos suínos ocorre a formação de ACCC pela fermentação de carboidratos e substratos endógenos. A partir da década de 1940 a comunidade científica tomou real conhecimento da importância nutricional dos ACCC para diversas espécies de herbívoros e onívoros, principalmente suínos e humanos (BERGMAN, 1990).

Em função disso os ACCC são encontrados em baixas concentrações já nas fezes dos suínos, como reportado por Ziemer *et al.* (2009), que avaliando as fezes frescas observaram concentrações de 304,7; 139; 85,8 mg L^{-1} para ácido acético, propiônico e butírico, respectivamente, ou seja, razão molar 70:26:4. Bergman (1990) observou que esses mes-

mos três ácidos são encontrados nas fezes de várias espécies de animais, em razões molares que variam de 75:15:10 a 40:40:20.

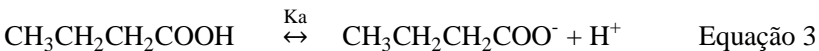
Porém, os ácidos carboxílicos de cadeia curta totais (ACCT) correspondem a menos de 10% do carbono orgânico total presente no dejetos fresco de suínos (DFS) e menos de 30% do carbono orgânico solúvel (MORAL, *et al.*, 2005). Portanto, a hidrólise e a acidogênese são etapas de significativa importância no tratamento biológico de efluentes (BURTON; TURNER, 2003).

Alguns autores citam que a hidrólise e a acidogênese são as etapas limitantes na degradação dos efluentes da suinocultura e, esta etapa de solubilização de macromoléculas, está diretamente ligada com a eficiência tanto da metanogênese quanto da desnitrificação (EASTMAN; FERGUSON, 1981; ELEFSINIOTIS; WAREHAM, 2007).

2.3.1.1.3 Volatilização dos ACCC

Os ACCC podem ser considerados voláteis em temperatura ambiente quando comparados a ácidos carboxílicos de cadeia longa, porém a influência do fenômeno de volatilização na quantidade de substrato disponível para os micro-organismos desnitrificantes não é conhecida.

A volatilização dos ACCC é influenciada por diversos fatores, como pressão parcial de cada ácido, temperatura e pH. Porém, dentre todos esses fatores o que mais se destaca é o pH, uma vez que esses ácidos em meio aquoso estão em equilíbrio entre suas formas protonada e ionizada, conforme as Equações 1, 2 e 3, para ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico, respectivamente. É na forma ácida, também conhecida como livre, que esses compostos possuem propriedade volátil (LUTZHØFT *et al.*, 2014).



Isto acontece porque os ácidos em questão são eletrólitos fracos e dissociam-se parcialmente em solução aquosa. Esse equilíbrio químico é regido por uma constante de dissociação, K_a , a qual se relaciona com as

espécies em solução de acordo com a Lei de Ação das Massas (Equação 4) (WEYNE *et al.*, 2007).

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{Equação 4}$$

K_a = Constante de equilíbrio;

$[H^+]$ = Concentração do íon hidrogênio;

$[HA]$ = Concentração do ácido;

$[A^-]$ = Concentração da base conjugada do ácido.

Através da Equação 4, Henderson-Hasselbach *apud* Vogel (2002) propuseram uma fórmula para calcular as concentrações de cada forma, protonada e ionizada, de um determinado ácido fraco em solução aquosa, a partir do valor de pH da referida solução. Através desse estudo os autores propuseram a Equação 5.

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{Equação 5}$$

pK_a = Logaritmo comum negativo da constante de equilíbrio;

Os valores de pK_a são determinados experimentalmente e amplamente conhecidos na literatura. Os valores utilizados nesse trabalho para K_a dos ácidos estudados são apresentados na Tabela 3 (LUTZHØFT *et al.*, 2014).

Tabela 3 – Valores de K_a para os ácidos acético, propiônico e butírico.

	Ácido acético	Ácido Propiônico	Ácido Butírico
K_a	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$
pK_a	4,74	4,873	4,82

Fonte: (LUTZHØFT *et al.*, 2014).

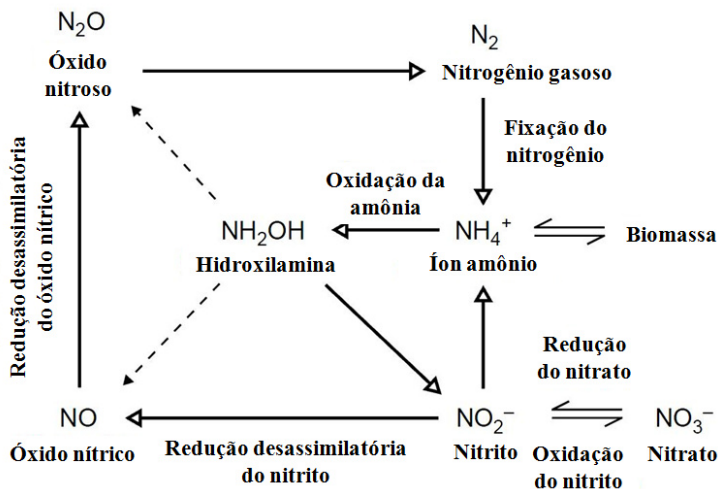
2.3.1.2 Nitrogênio

Dentro do manejo dos efluentes da suinocultura, o nitrogênio tem grande importância, principalmente pelo fato de o mesmo ser abundante nos resíduos animais, além de ser grande causador de poluição das águas superficiais e subterrâneas. O nitrogênio existe na natureza em diversos estados de oxidação: N (-III) em NH_3 (NH_4^+); N(III) em nitritos (NO_2^-), e N(V) em nitratos (NO_3^-), bem como N(0) em N_2 e em outras formas e estados de oxidação, como em óxido nitroso (N_2O) e nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). As formas estáveis de nitrogênio mais comum no meio ambiente são NH_4^+ e sua forma mais oxidada NO_3^- , ambos possuem alta solubilidade em água (BAILEY *et al.*, 2002).

O ciclo do nitrogênio é realizado por uma complexa combinação entre vários micro-organismos e reações químicas. A fixação do nitrogênio referente à conversão do N_2 em outra forma, principalmente a N (-III), é a mais frequente. Na natureza a formação de N (-III) é um processo microbiológico dos mais importantes, envolve bactérias e suas relações simbióticas com as raízes de algumas plantas. Alguns legumes têm relação simbiótica com algumas bactérias, como *Rhizobium*. Essa associação é uma das mais conhecidas para bactérias fixadoras de nitrogênio. Porém, bactérias aquáticas e algas azuis são de importância imensurável para os sistemas marinhos (BAILEY *et al.*, 2002).

A amônia ainda pode ser assimilada pelas bactérias ou oxidada a nitrito, o que ocorre com certa frequência em efluentes na presença de oxigênio. Outras reações do ciclo microbiológico do nitrogênio, que é apresentado na Figura 3 e que ocorrem comumente em efluentes com concentrações elevadas de N(-III) são: oxidação do nitrito a nitrato e redução desassimilatória do nitrato a nitrito (YE; THOMAS, 2001; BAILEY *et al.*, 2002; GERARDI, 2002).

Figura 3 – Ciclo microbiológico do nitrogênio.



Fonte: (Adaptado de YE; THOMAS, 2001).

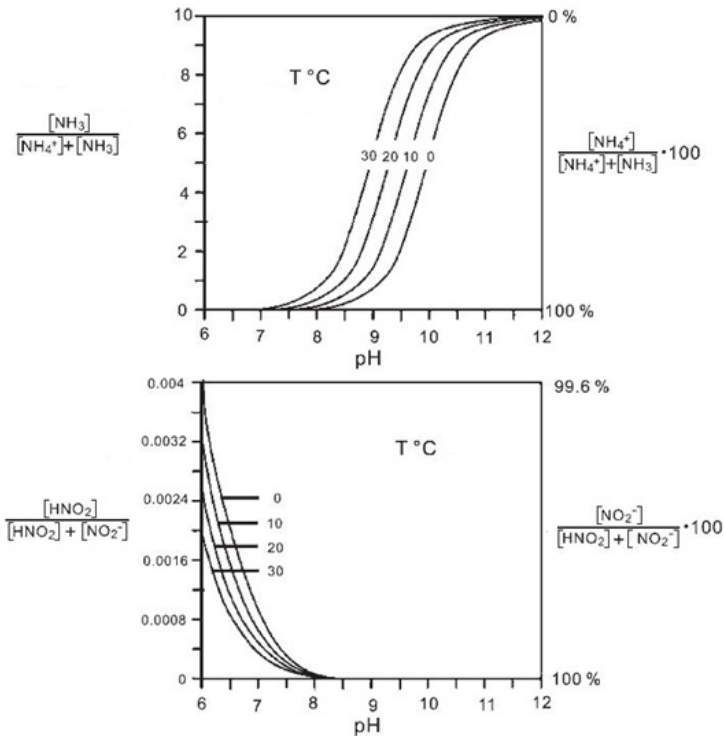
A relação entre a concentração das duas formas de nitrogênio N (-III), NH_3 e NH_4^+ , em solução aquosa é atribuída ao pH e à temperatura da solução. O equilíbrio das formas é à pH 9,4 onde se estabelece 50% de ambas as formas. Em pH abaixo de 9,24, em temperatura de 25 °C, o equilíbrio é deslocado no sentido da formação dos íons NH_4^+ e em valores acima de 9,24 o equilíbrio é deslocado no sentido do NH_3 (GERARDI, 2002).

A formação de NH_3 e NO_2^- obedece ao equilíbrio de dissociação das Equações 6 e 7, respectivamente, dependendo do pH e da temperatura.



As concentrações de NH_3 e NH_4^+ , e NO_2^- e HNO_2 em solução aquosa, variando-se pH e a temperatura podem ser observadas na Figura 4. Quando se aumenta o pH do meio se aumenta a concentração de NH_3 e diminui HNO_2 .

Figura 4 – Influência da temperatura e do valor do pH no equilíbrio das espécies NH_3 e NH_4^+ , e NO_2^- e HNO_2 .



Fonte: (Adaptado de WIESMANN *et al.* 2007).

Pode-se estimar o seu grau de estabilização da matéria orgânica contida nos efluentes pela verificação da forma como estão presentes os compostos de nitrogênio na água residuária (METCALF; EDDY, 2003). O nitrogênio presente nos dejetos frescos de animais está quase todo combinado sob a forma de proteína e ureia; as bactérias no seu trabalho de oxidação biológica transformam o nitrogênio presente primeiramente na forma de ureia em amônia, depois em nitritos e depois em nitratos (BURTON; TURNER, 2003).

A concentração com que o nitrogênio aparece sob as várias formas indica a idade da água residuária ou o grau de estabilização em relação à demanda de oxigênio. Os nitritos são muito instáveis em efluentes líquidos e se oxidam facilmente a nitratos, e raramente excede 1,0

mg L⁻¹ em esgoto sanitário ou 0,1 mg L⁻¹ nas águas de superfície. Já os nitratos são a forma final de uma estabilização e podem ser utilizados por algas ou outras plantas para formar proteínas, que por sua vez podem ser utilizadas por animais para formar proteína animal (METCALF; EDDY, 2003).

O íon nitrito tem relativa toxicidade por possuir capacidade de interagir com a hemoglobina, formando metahemoglobina que é incapaz de se ligar ao oxigênio, doença conhecida como metahemoglobinemia, causando deficiência no transporte de oxigênio pelo sangue para as células, porém, a intoxicação direta pelo íon nitrito é rara. No entanto, quando ocorre em humanos, comumente ocasionada pela ingestão de quantidades elevadas de nitrato, que no estômago é reduzido a nitrito (BAILEY *et al.*, 2002).

2.3.2 Processos biotecnológicos para remoção de nitrogênio

Existem inúmeras alternativas na remoção de compostos nitrogenados, tanto biológicas como físico-químicas. Sabe-se que os processos biológicos normalmente são de baixo custo quando comparados aos processos físico-químicos, e demandam menos mão de obra do que os demais (BURTON; TURNER, 2003).

Quanto aos processos biotecnológicos de remoção de nitrogênio cita-se: a nitrificação/desnitrificação conhecido como processo convencional, do qual os primeiros estudos datam de 1890 (KHIN; ANNACHATRE, 2004); processo SHARON, uma das alternativas da nitrificação propostas mais recentemente (VAN DONGEN *et al.* 2001); processo ANAMMOX, oxidação anaeróbia da amônia (MULDER *et al.*, 1995); processo CANON, remoção completa de amônia via nitrito (SLIEKERS *et al.*, 2002).

O processo de nitrificação/desnitrificação convencional consiste da nitrificação autotrófica da amônia a nitrato, ou seja, oxidação do N (-III) a N (V) e desnitrificação heterotrófica do nitrato a nitrogênio gasoso, redução do N (V) a N (0). Essas reações ocorrem dentro das células ou bactérias, por isso são consideradas reações bioquímicas (GERARDI, 2002).

2.3.2.1 Nitrificação

Espécies pertencentes ao gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* são responsáveis pela maior parte da nitrificação na natureza (ANTHONISEN *et al.*, 1976).

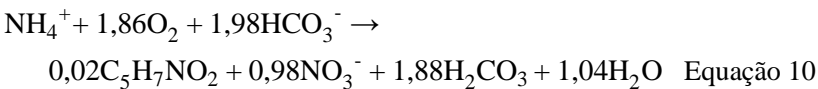
Um grupo de bactérias, conhecidas como oxidadoras de amônia (BOA), onde o gênero de predominância é o gênero *Nitrosomonas* oxidam amônia-N (-III) a nitrito-N (III) com hidroxilamina como um produto intermediário, enquanto o grupo conhecido como bactérias oxidadoras de nitrito (BON), de predominância do gênero *Nitrobacter*, oxidam N-NO_2^- (III) a N-NO_3^- (V) em uma única etapa (GRADY *et al.*, 1999).

A reação de nitrificação aeróbia da amônia envolve o oxigênio como acceptor final de elétrons, e ocorre segundo as Equações 8 e 9.



O crescimento das BOAs é mais facilmente favorecido do que o das BONs. Tal afirmação se comprova assumindo que o crescimento celular é proporcional à energia liberada na reação e pelo fato de que a reação de oxidação da amônia é 3,0-3,8 vezes mais energética (240 a 350 KJ mol⁻¹) do que a oxidação do nitrito (65 a 90 KJ mol⁻¹) (WIESMANN *et al.*, 2007).

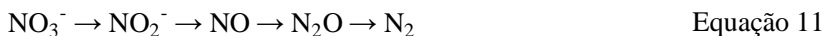
Segundo Henze *et al.* (1997) a Equação que determina a reação da oxidação da amônia a nitrato, como sendo uma única etapa, é apresentada na Equação 10.



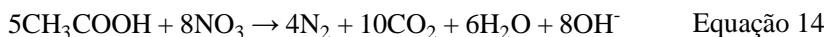
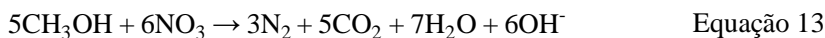
2.3.2.2 Desnitrificação

A desnitrificação faz parte do ciclo do nitrogênio, é a transformação do NO_3^- a N_2 em condições de ausência de O_2 . Este é um processo

reduzido e desta maneira é uma forma de respiração. Ocorre em quatro estágios, segundo a Equação 11.



A desnitrificação pode ocorrer em diversos ambientes e utilizar diferentes fontes de carbono orgânico. Segundo a USEPA (1993) a fórmula química $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ pode ser usada para representar o material orgânico biodegradável em efluentes (Equação 12). Outras fontes de carbono como metanol (Equação 13) e acetato (Equação 14) também podem ser usadas (METCALF; EDDY, 2003):



Cada etapa da cadeia de reações da desnitrificação é catabolizada por metaloenzimas específicas. Recentemente foram visualizadas as estruturas dessas enzimas em alta resolução, com exceção da óxido nítrico redutase. Além disso, já se sabe que podem ser mais de um tipo de redutase por etapa. Em geral, as enzimas necessárias para a desnitrificação somente são produzidas sob, ou próximo a, condições anaeróbias, e se as células em crescimento anaeróbio forem expostas ao O_2 essas enzimas são prontamente inibidas. Ainda, as reações são regidas por micro-organismos heterótrofos, que necessitam de carbono orgânico bio-disponível como fonte de carbono para sua síntese celular (SPANNING, *et al.* 2007; MENDONÇA, 2002; METCALF; EDDY, 2003).

Os micro-organismos mais frequentemente encontrados na natureza são dos gêneros *Pseudomonas* e *Alcaligenes*. Entretanto, muitos outros são descritos na literatura como sendo micro-organismos que realizam reações de desnitrificação, como *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Mora-*

xella, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Rhizobium*, *Rhodospseudomonas*, *Spirillum* e *Vibrio*, entre outros gêneros dessas bactérias (METCALF; EDDY, 2003).

Contudo, nas últimas duas décadas muitos estudos foram feitos para comprovar que as reações de oxidação da amônia e redução do nitrato podem ser realizadas por um único micro-organismo através da nitrificação heterotrófica, ou seja, a desnitrificação ocorreria em ambientes aeróbios (CASTIGNETTI; HOLLOCHER, 1984; PATUREAU, 1994; BAEK *et al.*, 2001).

Na maioria das bactérias as enzimas responsáveis pela desnitrificação recebem elétrons provenientes das correntes dos sistemas respiratórios da membrana citoplasmática. Em outras palavras, a desnitrificação é uma forma de respiração e parte componente da respiração com o sistema de transporte de elétrons.

A desnitrificação ocorre com a participação de componentes específicos. Entre eles o ubequinol/ubequinona. A reação de redução do ubequinona para ubequinol ocorre utilizando elétrons provenientes de redutores como, NADH, ácidos orgânicos voláteis, succinato, etc. Na desnitrificação, o ubequinol é oxidado diretamente na parede citoplasmática pela nitrato redutase.

Em resumo, o ubequinol é oxidado em direção à superfície periplasmática da membrana, com a liberação de H^+ para o periplasma, mas a transferência de elétrons ocorre através da membrana para o sítio ativo, que está localizado em um domínio globular que se projeta para dentro do citoplasma. Mas o ponto fundamental a observar aqui é que a transferência de elétrons por Nar, juntamente com a liberação de H^+ e absorção nos dois lados da membrana, gera uma força motriz de prótons através da membrana (BAKER *et al.*, 1998; MOIR; WOOD, 2001; SPANNING *et al.*, 2007).

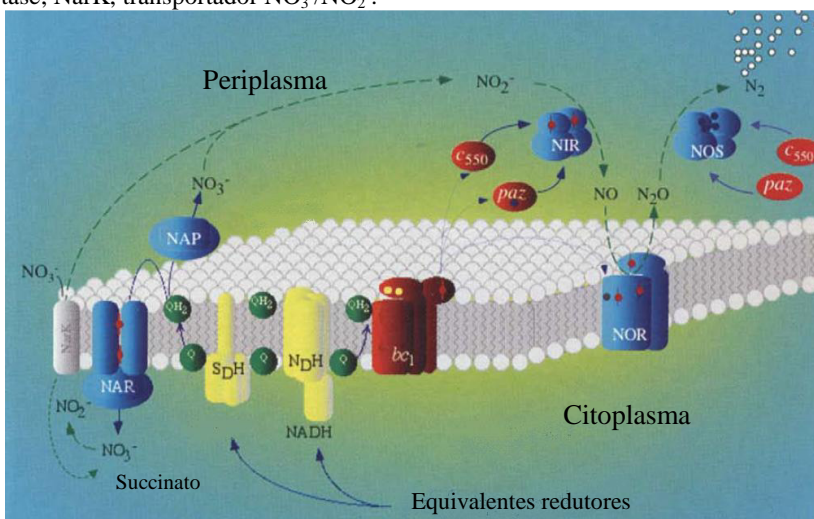
A localização do sítio de redução de NO_3^- no lado citoplasmático da membrana requer um sistema de transporte de NO_3^- , conforme observado na Figura 5. Tal tarefa acredita-se ser a função da proteína NarK que é um transportador tanto de fora para dentro da célula como o inverso. Normalmente a proteína NarK é a fusão de duas proteínas juntas. Evidências apontam para que uma dessas proteínas catalise a entrada do NO_3^- para a célula com um ou mais H^+ . Isso permitiria a entrada do NO_3^- na célula para iniciar a respiração.

No estado estacionário, a importação do NO_3^- seria em troca da exportação do NO_2^- para o periplasma, um processo que seria o inter-

câmbio neutro de elétrons e assim não afetando, nem dissipando, a força motriz de prótons.

A exportação do NO_2^- para o periplasma é necessária em função de que é onde se localiza a nitrito redutase (NIR) na Figura 5 nos sistemas desnitrificantes (BAKER *et al.*, 1998; MOIR; WOOD, 2001; SPANNING *et al.*, 2007).

Figura 5 – Esquema do processo de desnitrificação completa em *Paracoccus denitrificans*. Linhas tracejadas: transportes dos óxidos de nitrogênio; linhas sólidas: transporte de elétrons. SDH, succinato dehidrogenase; NDH, NADH dehidrogenase; Q, quinona; bc_1 , complexo citocromo bc_1 ; c_{550} , citocromo c ; paz, pseudoazurina; NAR, nitrato redutase da membrana; NIR, nitrito redutase tipo cd_1 ; NOR, óxido nítrico redutase tipo BC; NOS, óxido nitroso redutase; NarK, transportador $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$.



Fonte (Adaptado de SPANNING *et al.* 2007).

Os elétrons são entregues para o citocromo cd_1 , por um monohemo citocromo tipo c , o citocromo c_{550} , ou pela proteína cupredoxina conhecida como pseudoazurina. Estas duas proteínas periplasmáticas e hidrossolúveis são reduzidas pelo complexo integral da membrana, chamado de complexo citocromo bc_1 , que por sua vez é reduzido a ubiquinol. Este complexo não é específico da desnitrificação, ele ocorre em diversos sistemas respiratórios em todas as bactérias e na transferência mitocondrial de elétrons.

O óxido nítrico é gerado pela nitrito redutase (NAR), mas em baixas concentrações por causa da sua toxicidade, todavia este não deixa de ser um intermediário livre da desnitrificação. A óxido nítrico redutase (NOR) é uma enzima presente na membrana celular, que participa da redução do óxido nítrico a óxido nitroso. Acredita-se, ainda não comprovado em laboratório, ser fornecida pela pseudoazurina ou pelo citocromo c_{550} em comum com a nitrito redutase. A etapa final da desnitrificação é catalisada pela óxido nitroso redutase (NOS), outra enzima periplasmática, age na redução do óxido nitroso a nitrogênio gasoso (BAKER *et al.*, 1998; MOIR; WOOD, 2001; SPANNING *et al.*, 2007).

Segundo Wrage *et al.* (2001), os micro-organismos responsáveis pela desnitrificação são anaeróbios facultativos, ou seja, são capazes de utilizar tanto o oxigênio como o NO_3^- e NO_2^- . Portanto, o processo é inibido inclusive em baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

Quanto aos intermediários do processo de desnitrificação o NO e N_2O são gasosos e se acumulam no meio quando as enzimas responsáveis pela redução dessas moléculas são inibidas o acúmulo pode ocasionar a emissão para a atmosfera dos referidos gases. A inibição dessas enzimas ocorre, principalmente, de duas formas. Em função do pH e de concentrações de oxigênio dissolvido no processo de desnitrificação.

O que se observa na literatura é que pH menor que 7,0 apresenta inibição da enzima óxido nitroso redutase. Wicht (1996) afirmou que a inibição da desnitrificação pelo pH esta diretamente vinculado à concentração de NO_2^- e HNO_2 . Os autores observam elevada emissão de N_2O na desnitrificação causada pela inibição da enzima óxido nitroso redutase por HNO_2 em pH abaixo de 7.

Quanto à presença de oxigênio dissolvido na etapa desnitrificante, observou-se que com a ausência de oxigênio dissolvido sem limitação de fonte de carbono biodisponível ocorreu total redução do NO_3^- fornecido à N_2 . Com concentração próxima a $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ de oxigênio dissolvido, fornecendo como fonte de carbono ácido butírico e ácido glutâmico observou-se considerável aumento na emissão de N_2O (MORLEY; BAGGS 2010).

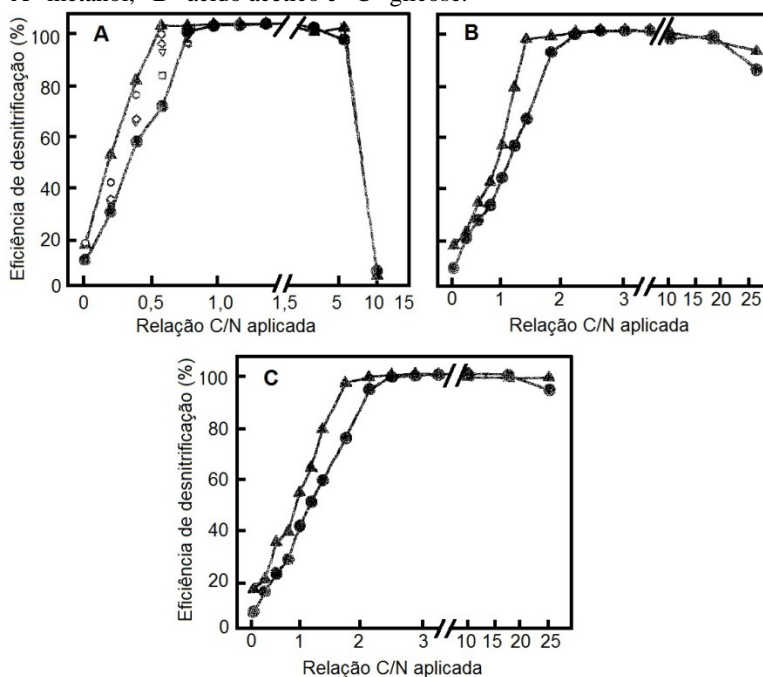
O oxigênio interfere diretamente na eficiência de desnitrificação, agindo principalmente na enzima oxido nitroso redutase que por ter maior inibição pelo oxigênio que as demais enzimas envolvidas, faz com que o N_2O acumule no meio (TSUNEDA *et al.*, 2005).

2.3.2.2.1 Influência da relação carbono/nitrogênio (C/N) na desnitrificação

A relação C/N (carbono/nitrogênio) influencia na competição entre a redução dissimilatória do nitrato a produtos gasosos e a amonificação (ISOLDI; KOETZ, 2004).

Segundo Her *et al.* (1995) a eficiência de desnitrificação não é comprometida quando a relação C/N está acima de 1 utilizando metanol e acima de 2 utilizando ácido acético e glicose como fonte de carbono, conforme observado na Figura 6. Porém, observa-se que para glicose a relação C/N é levemente superior do que quando utilizado ácido acético e aproximadamente duas vezes maior quando utilizado metanol como fonte de carbono.

Figura 6 – Efeito da relação C/N na eficiência de desnitrificação. Nitrogênio na forma de nitrato (\blacktriangle), e nitrito (\bullet). Usando como fonte de carbono em “A” metanol, “B” ácido acético e “C” glicose.



Fonte: (Adaptado de HER *et al.*, 1995).

As diferenças observadas quanto à eficiência de desnitrificação quando comparados diferentes substratos se deve a biodisponibilidade de cada substrato. Vários autores citam a preferência dos micro-organismos desnitrificantes pela utilização dos ACCC como fonte de carbono no tratamento de efluentes (ELEFSINIOTIS; WAREHAM, 2007; ADOUANI *et al.*, 2010; AHN *et al.*, 2010).

Além da preferência pelos ACCC, Elefsiniotis e Wareham (2007) observaram a grande afinidade dos micro-organismos desnitrificantes principalmente pelo ácido acético, onde a velocidade de desnitrificação utilizando esse ácido foi mais de duas vezes acima da velocidade de desnitrificação utilizando ácido propiônico. Isso se deve principalmente ao fato da incapacidade da utilização de ácidos carboxílicos de cadeias maiores por parte dos micro-organismos desnitrificantes, o que transfere a etapa limitante da desnitrificação para a acetogênese.

2.3.2.2.2 Emissão de óxido nitroso (N_2O) no processo de desnitrificação

O N_2O é abundantemente produzido pela atividade microbiológica pode ser emitido nas mais diversas etapas da remoção de nitrogênio no tratamento de efluentes (BORTOLI *et al.*, 2012). Nas últimas duas décadas inúmeros estudos citam como sendo na etapa de remoção biológica de nitrogênio em ETEs as maiores emissões de N_2O no tratamento de efluentes (CZEPIEL *et al.*, 1995; TALLEC *et al.*, 2006; ADOUANI *et al.*, 2010; MORLEY; BAGGS 2010).

Porém, segundo Czepiel *et al.* (1995), que realizaram diversas medidas da emissão de N_2O em ETEs, e observaram que 90% das emissões são provenientes de lodos ativados, 5% de caixas de separação de areia e 5% de tanques de estocagem de lodo.

Na desnitrificação o N_2O é efetivamente produzido, pois é um dos intermediários da cadeia respiratória dos micro-organismos desnitrificantes (BRETTAR; HOFLE, 1993) e vários autores citam como a etapa desnitrificante, como sendo a de maior emissão de N_2O (SUTKA *et al.*, 2005; TALLEC *et al.*, 2008).

Na desnitrificação o N_2O é conhecido como um intermediário livre, o que significa que pode ser emitido para a atmosfera em condições em que a enzima responsável pela redução dessa molécula é inibida.

Portanto, a principal causa da emissão do N_2O é a inibição da enzima óxido nítrico redutase que é a enzima que participa da redução do N_2O a N_2 (MOIR; WOOD, 2001; SPANNING *et al.*, 2007).

2.3.2.2.3 Emissão de N_2O versus disponibilidade de carbono e nitrogênio

A relação carbono orgânico total (COT) demanda química de oxigênio (DQO)/nitrogênio (COT/N ou DQO/N) é uma importante variável de controle de produção de N_2O .

É importante ressaltar que a grandeza COT muitas vezes na literatura é expressa somente como “Carbono (C)”. Ambas as grandezas COT e DQO expressam a quantidade de matéria orgânica presente na amostra, porém, por métodos analíticos diferentes. Ainda, a relação entre as grandezas COT e DQO é função de fatores como a composição da matéria orgânica e a presença de compostos inorgânicos, que consomem oxigênio, na oxidação da matéria orgânica pelo método de DQO, o que não ocorre no método de COT. De maneira simplificada, para dejetos de suínos, pode ser utilizada a relação de DQO igual a 3,4 vezes a concentração de COT (BORTOLI, 2010).

Quanto à produção de N_2O , Itokawa *et al.* (2001) observaram que quando a relação DQO/N é menor que 3,5 são observadas emissões de N_2O significativas. Com relações DQO/N de 2,4, 3,5 e 5,0 e observaram emissões de N_2O de 24,4, 59,2 e 0%, respectivamente, relativo ao nitrogênio removido, utilizando acetato como fonte de carbono orgânico.

Em outro estudo observou-se que em relações C/N entre 1,56 e 2,38 ocorreu a completa redução do NO_3^- , porém com quantidade significativa de N_2O presente na fração gasosa. Já com relação C/N de 2,38 e acima de 18,04 observou-se completa desnitrificação de todo o NO_3^- , ou seja, sem presença de N_2O (BERNET *et al.*, 1996).

Contudo, elevadas relações C/N (acima de 10) em reatores sequenciais ou pré-desnitrificantes, mostraram que o excesso de carbono pode aumentar a desnitrificação aeróbia e consequentemente os níveis de emissão de N_2O (VAN NIEL *et al.*, 1993).

Em culturas puras, pode-se citar o experimento de Schalk-Otte *et al.* (2000) que estudaram culturas puras de *A. faecalis* e observaram que de 32 a 64% do nitrogênio removido foi emitido na forma de N_2O quando submetidas à falta de carbono biodisponível. Os autores ainda citam que na falta de carbono disponível foi observado que os micro-

organismos consumiram compostos de constituição celular interna como poli- β -hidroxibutirato (PHB).

2.3.2.2.4 Influência das diferentes fontes de carbono e sua biodisponibilidade na desnitrificação

A natureza da fonte do carbono normalmente especifica sua biodisponibilidade, e interfere diretamente na quantidade de N_2O emitida na desnitrificação (KARGI; PAMUKOGLU, 2003). Outro fator de importância com relação ao carbono biodisponível é o de que as culturas de micro-organismos em reatores utilizados no tratamento de efluentes são de impressionante variabilidade de espécies e gêneros, e há grande competição pela utilização do carbono biodisponível (RIVETT *et al.*, 2008).

Na desnitrificação em efluentes observa-se que os micro-organismos têm preferência, com relação à fonte de carbono, pelos ACCC, dentre eles, três são os principais: ácido acético, propiônico e butírico (ELEFSINIOTIS; WAREHAM, 2007).

Acetato e etanol são comumente utilizados como fonte suplementar de carbono em etapas desnitrificantes de ETEs, uma vez que usualmente os efluentes apresentam déficit de carbono. Tais substratos são facilmente utilizados pelos micro-organismos desnitrificantes até mesmo sob condições desfavoráveis com temperaturas próximas a 10 °C (MARTIN *et al.*, 2009). No entanto, em se tratando da emissão de N_2O na etapa desnitrificante, o acetato possui potencial de emissão 40 vezes superior ao metanol. Sob as mesmas condições de operação, a afinidade dos micro-organismos desnitrificantes pelo metanol é maior e, conseqüentemente, a velocidade de degradação do metanol também é maior, o que diminui a emissão de N_2O no processo (ADOUANI *et al.*, 2010).

A presença de oxigênio dissolvido na etapa desnitrificante é um fator de controle importante da emissão de N_2O . Efluentes com baixa concentração inicial de oxigênio dissolvido apresentaram total redução do NO_3^- fornecido à N_2 . Com concentração próxima a 1,9 mg L^{-1} de oxigênio dissolvido, fornecendo como fonte de carbono ácido butírico e ácido glutâmico, observou-se aumento de 37,3% na emissão de N_2O (MORLEY; BAGGS 2010).

Contudo, já é de conhecimento que o oxigênio interfere diretamente na eficiência de desnitrificação. As enzimas envolvidas na desnitrificação são extremamente sensíveis a pequenas concentrações de

oxigênio dissolvido, e principalmente a oxido nitroso redutase, que, por ter maior inibição pelo oxigênio que as demais enzimas envolvidas, faz com que o N_2O acumule no meio e, posteriormente, seja emitido para a atmosfera (OTTE *et al.*, 1996).

Quanto à influência do pH, Wicht (1996) afirmou que a inibição da desnitrificação pelo pH está diretamente vinculada a concentração de NO_2^- e HNO_2 . Os autores observam elevada emissão de N_2O na desnitrificação causada pela inibição da enzima óxido nitroso redutase por HNO_2 , em pH abaixo de 7. Thoern e Soerensson (1996) obtiveram resultado semelhante quando observaram a formação de N_2O na desnitrificação em pH abaixo de 6,8. Hanaki *et al.* (1992) impuseram uma queda do pH de 8,5 para 6,5 e observaram aumento de 17,2% na emissão de N_2O .

2.4 ÁGUA E A SUINOCULTURA

A suinocultura intensiva é uma atividade pecuária de grande impacto com relação ao consumo de água. O consumo é para, principalmente, dessedentação, limpeza e desinfecção das instalações e manutenção do bem-estar dos animais. Com isso é imprescindível à quantificação da água que é utilizada nos processos para real conhecimento da demanda, utilização e controle de desperdícios de água.

A importância da quantificação do consumo de água não é restrita ao controle ambiental. Fatores inerentes ao consumo de água como qualidade de ambiência e saúde dos animais foram fortemente vinculados ao consumo de água pelos animais. Com base em observações de produtores, quando ocorre redução significativa no consumo de água por período maior que três dias, ou ainda uma diminuição superior a 30% em um único dia, é um indicativo de problemas com a saúde dos animais (PALHARES, 2011).

A qualidade da água pode ser um grande entrave para expansão dos Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs). Vários fatores, incluindo concentração de sólidos dissolvidos e contaminações bacteriológicas, afetam a qualidade da água de dessedentação na pecuária (NYACHOTI *et al.*, 2007).

Suínos requerem um suprimento de água de boa qualidade para um ótimo crescimento e bom desempenho de produção. Índices de produção como mortalidade, conversão alimentar, ganho de peso e, mais crítico, rentabilidade podem ser afetados pelo suprimento de água de baixa qualidade (STULL *et al.*, 1999).

Os dados de consumo de água durante a fase final de produção diferem consideravelmente na literatura. Tavares (2012) avaliando diferentes propriedades suinícolas em fase final de produção observou consumo total de água entre 6,54 e 10,45 L animal⁻¹ d⁻¹. A maior variação observada no estudo não foi no volume consumido na dessedentação dos animais, e sim no volume utilizado para limpeza das instalações, vazamentos no sistema hidráulico e em equipamentos de ambiência, que somados variaram de 15 a 40% do volume total consumido na produção dos suínos. O autor ainda cita que diferentes níveis tecnológicos nas instalações suinícolas, principalmente nos sistemas de fornecimento de água para os animais (bebedouros), contribuíram com a alta variabilidade do consumo de água.

Ferreira *et al.* (2009) observaram consumo em fase final de produção variando de 5,69 a 19,67 L animal⁻¹ d⁻¹, também observaram que a variação no consumo de água foi causada pelas diferenças tecnológicas nos sistemas de fornecimento de água para os animais. Os autores avaliaram também o consumo de água em unidades produtoras de leitões, onde o consumo oscilou entre 12,01 e 24,63 L matriz⁻¹ d⁻¹.

Neste contexto, a redução do consumo de água na produção de suínos deve levar em conta alguns fatores. O principal fator que aumenta o desperdício de água nas instalações são os vazamentos nas linhas de distribuição. Segundo Nyachoti e Kiera (2010) é o monitoramento e reparo das linhas de distribuição de água onde se obtém os melhores resultados na minimização do desperdício de água dentro das instalações.

A água utilizada na limpeza e desinfecção das instalações suinícolas pode representar em média 3,5% de toda a água utilizada. A quantidade de água necessária para a lavagem e limpeza irá variar muito entre as unidades produtivas, dependendo de fatores como a estrutura e sistema utilizado. Somente para a lavagem e desinfecção em unidades produtoras de leitões o consumo pode chegar a 5,5 L animal⁻¹ d⁻¹ (McKEON, 2008).

A grande variabilidade no consumo de água na lavagem e desinfecção dos galpões ocorre pelas diferenças nas práticas de manejo sanitário. Como exemplo, em algumas instalações chegam a ser executadas de 1 a 3 lavagens por dia, em matrizes produtoras de leitões, e em baias coletivas, de 2 a 12 vezes por ano (SORVALA *et al.*, 2008). Outros fatores apontados como causa das diferenças no consumo são as dife-

renças nos equipamentos de lavagem, qualidade da mão de obra executora e quantidade de dejetos presente nas baias.

Esses dados apontam para a necessidade de práticas conservacionistas da água, como por exemplo, o reúso de efluentes tratados na limpeza das instalações. Somente esse fato poderia trazer um alívio imediato para a pressão sobre os recursos hídricos, além de não utilizar água de boa qualidade para uso tão pouco nobre como a limpeza das instalações (KUNZ *et al.*, 2012).

2.5 REÚSO NA AGROPECUÁRIA

A prática do reúso já é amplamente utilizada na agricultura para irrigação, bem como já são relatadas suas vantagens na possível recuperação de nutrientes, implicações socioeconômicas, redução da aplicação de fertilizantes e redução no lançamento de efluentes em corpos de água (CANDELA *et al.*, 2007).

Porém, por ser, na maioria das vezes, realizada com efluentes animais com baixo nível de tratamento, essa prática pode trazer desvantagens, como possível toxicidade da amônia para as plantas, potencial presença de patógenos e entupimento dos sistemas de bombeamento (VIANCELLI *et al.*, 2013).

Portanto, a busca pelo tratamento dos efluentes é fundamentada não somente para a redução do impacto causado pelas águas residuárias das produções animais, mas também com o intuito de reduzir o consumo de água nos sistemas produtivos, o que poderia ainda reduzir os custos de produção (BRADFORD *et al.*, 2008).

O reúso de efluentes tratados da suinocultura pode atender a várias finalidades merecendo destaque o reúso no próprio processo produtivo e a utilização na agricultura. No entanto, o reúso puro e simples na maioria dos casos se torna inviável devido à alta carga orgânica e de possíveis micro-organismos patogênicos que podem ocasionar sérios riscos à sanidade dos rebanhos e ao solo (FONSECA *et al.*, 2007).

As águas residuárias da suinocultura têm grande potencial de reutilização dentro do próprio processo produtivo, se tratadas de forma que se remova grande parte da matéria orgânica e o nitrogênio na forma de NH_3 seja oxidado a NO_2^- e NO_3^- , uma vez que reutilizadas na limpeza das instalações de produção de suínos, ainda ocorreria um potencial processo de remoção de nitrogênio por desnitrificação, quando a água de

reúso, rica em NO_2^- e NO_3^- , entrasse em contato com os dejetos frescos de suínos estocados nas instalações (KUNZ *et al.*, 2012).

Não existem na literatura estudos relatando os efeitos que tal prática teria frente ao aporte de NO_2^- e NO_3^- e disponibilidade de COT (carbono orgânico total) para o processo de desnitrificação, bem como as emissões de gases de efeito estufa, como N_2O e CH_4 , que tal processo eventualmente ocasionaria.

Objetivando o reúso, Vanotti e Szogi (2008) observaram remoção de nitrogênio com a utilização das águas residuárias tratadas no processo produtivo e propuseram uma proporção de reúso de 40%, sugerindo ainda possíveis diminuições na emissão de GEE.

Porém, quando o reúso é proposto para fins de higienização, a proporção de utilização do efluente tratado é fortemente dependente do nível tecnológico utilizado, quanto maior o nível tecnológico utilizado no tratamento dos efluentes melhor a qualidade do efluente e, conseqüentemente, mais a proporção de reúso (O'CONNOR *et al.*, 2008).

Do mesmo modo, ainda existem poucos estudos avaliando o efeito do reúso de efluentes tratados na saúde pública e sanidade animal (SCHMITT *et al.*, 2005; VIANCELLI *et al.*, 2013).

No entanto, essa prática de reúso já é utilizada, principalmente, devido à grande demanda de água em determinadas regiões, havendo uma forte pressão com enfoque econômico sobre a mesma (cobrança pelo uso da água). A alternativa de reúso destes efluentes tratados tem recebido bastante atenção no mundo nos últimos anos e muitas pesquisas têm sido desenvolvidas nas mais diversas atividades (BIXIO *et al.*, 2006; MILLER, 2006; FONSECA *et al.*, 2007).

O reúso ainda é uma prática muito pouco difundida tanto nos setores da indústria como da agricultura. A necessidade de utilização dessa prática se faz necessário em um período que começam estados e municípios a necessitarem de água pra os mais diversos fins.

Portanto, é imprescindível, para a utilização de técnicas de reúso, que se tenha segurança, referente à saúde pública e sanidade animal, fazendo-se necessário o levantamento de informações consistentes sobre a qualidade da água envolvendo aspectos físicos, químicos e microbiológicos.

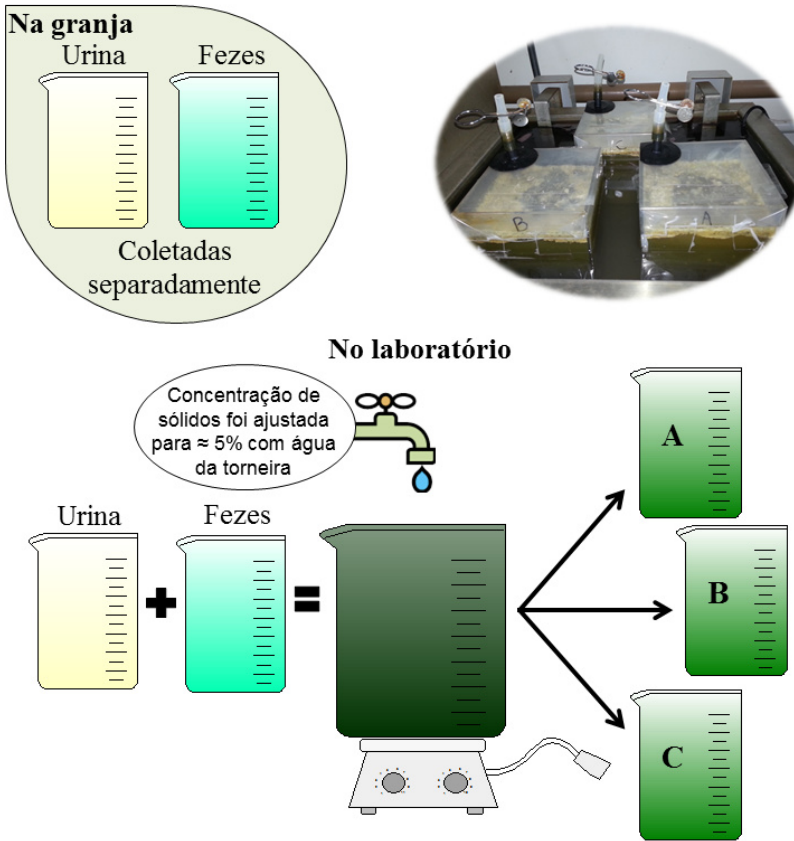
3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 COLETA E PREPARO DOS DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS (DFS)

Para obtenção de dejetos mais fresco possível, foram realizadas coletas das fezes e urina separadamente na granja da EMBRAPA-Suínos e Aves, com o objetivo de diminuir as variações normais de um processo produtivo. Para todos os experimentos foram coletadas amostras do mesmo galpão, de animais na mesma fase de produção (fêmeas em gestação) e alimentados com o mesmo tipo de ração.

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 7 é apresentado um esquema simplificado do processo de preparo do DFS.

Figura 7 – Esquema representativo da preparação do DFS. Etapa realizada na granja e realizada em laboratório.



Na Tabela 4 são apresentadas as respectivas frações de urina, fezes e água para os três experimentos e as características média das amostras utilizadas nos experimentos.

Tabela 4 – Frações de urina e fezes dos DFS preparados durante os experimentos e as características físico-químicas. Médias e desvio padrão da média (n = 3).

	Massa (g)	NTK*	NAT**	ST	SV
Fezes	333,1 ± 5,9	-	-	-	-
Urina	427,7 ± 17,3	-	-	-	-
Água	1245,3 ± 7,8	-	-	-	-
Fezes (g Kg ⁻¹)	-	11,5 ± 1,4	1,16 ± 0,06	-	-
Urina (g L ⁻¹)	-	1,24 ± 0,02	0,09 ± 0,01	-	-
Dejeto (g L ⁻¹)	-	2,18 ± 0,54	0,25 ± 0,01	31,4 ± 2,3	21,4 ± 3,9

* NTK – nitrogênio total Kjeldahl

**NAT – nitrogênio amoniacal total

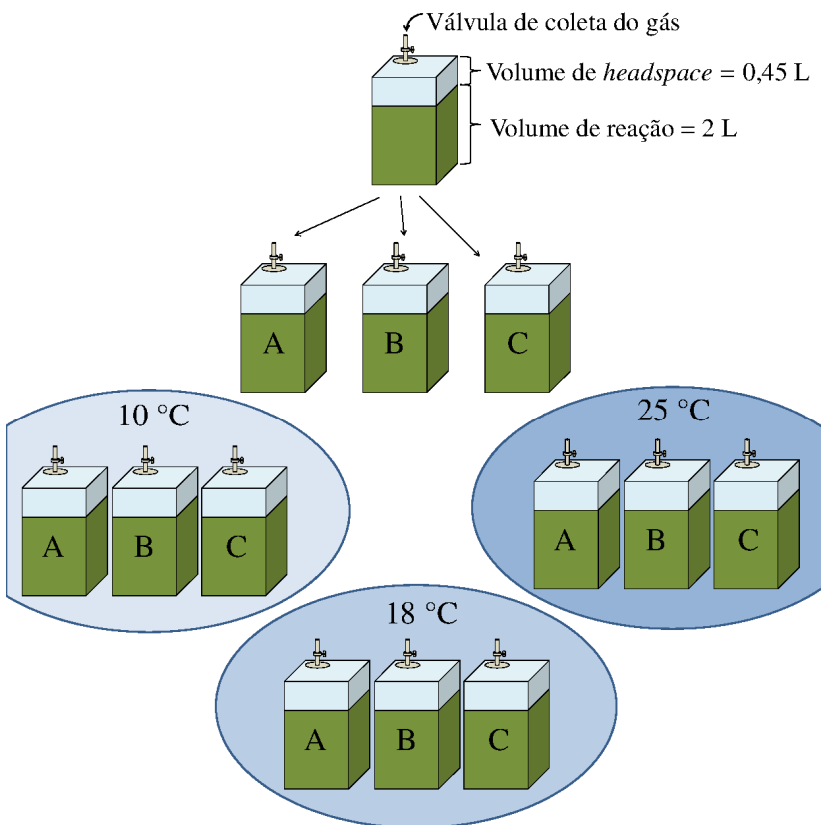
3.2 ENSAIOS CINÉTICOS DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CADEIA CURTA EM DFS

As cinéticas de formação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCC) foram realizadas em três temperaturas distintas, a fim de observar a influência da temperatura na produção desses ácidos nos DFS. Os ACCC analisados foram: ácido acético, ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido isovalérico, ácido valérico, ácido isocaprílico, ácido caprílico e ácido heptanóico (Apêndice A, pág. 121). A concentração de acidez total encontrada na amostra, ou seja, a soma de todos os ACCC foi chamada de ácidos carboxílicos de cadeia curta totais (AC-CCT).

As temperaturas estudadas foram 10 °C, 18 °C e 25 °C. As mesmas foram escolhidas na tentativa de simular as reais condições de estocagem dentro das instalações, com base nas faixas temperatura média dos dejetos na região (KUNZ *et al.*, 2005a).

Os testes cinéticos foram executados em reatores de 2 litros, em banho de água termostatzado, com a temperatura controlada nas faixas de interesse, conforme esquema apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema representativo dos reatores utilizados nos ensaios de formação dos ACCC.



Os experimentos foram realizados em triplicata, com tempo de duração de 8 dias, pois é tempo recomendado como tempo máximo de estocagem para o melhor manejo dos dejetos nas instalações (KUNZ *et al.*, 2009b). De cada reator, foi coletada uma amostra a cada intervalo de tempo, conforme mostrado pela Tabela 5, para realizar as análises de ACCC e carbono orgânico solúvel. Na temperatura de 10 °C as coletas foram realizadas somente a cada 24 horas em função das velocidades de formação dos ACCC serem mais baixas que nas demais temperaturas.

Tabela 5 – Intervalos de tempo entre as coletas de amostras para cada temperatura estudada.

		Temperatura 10 °C											
Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9			
Tempo (h)		0	24	48	72	96	120	144	168	192			
		Temperatura 18 °C											
Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tempo (h)		0	4	8	16	24	48	72	96	120	144	168	192
		Temperatura 25 °C											
Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tempo (h)		0	4	8	16	24	48	72	96	120	144	168	192

Diariamente foram feitas medidas de pH e temperatura em cada réplica, além da coleta dos gases emitidos no intervalo de tempo de 24 horas para análises de CH₄ e N₂O.

Para uma melhor observação da influência da temperatura na cinética de formação dos ácidos, foi utilizado modelo de cinética de primeira ordem com estimativa de valor máximo de produto (CONNORS, 1987). O modelo (Equação 15) estima a concentração máxima (A_m) e a constante da velocidade da reação (k).

$$A = A_m(1 - e^{-kt}) \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

A = valor determinado da concentração de ACCCT no DFS (mg L⁻¹);

A_m = concentração de ACCCT máxima (mg L⁻¹);

e = número natural;

k = constante da velocidade da reação (mg L⁻¹ h⁻¹);

t = tempo (h).

Posteriormente foi realizada uma análise da variância para avaliar o efeito da temperatura sobre as estimativas dos dois parâmetros (A_m e k), seguida do teste de Tukey para comparação de médias. Todas as análises estatísticas foram realizadas através do software SAS (2003).

3.3 VOLATILIZAÇÃO DOS ACCC EM ÁGUA

Foram realizados três experimentos de volatilização dos ACCC em água, a fim de comprovar a baixa volatilização dos respectivos ácidos nas condições de estocagem dos dejetos dentro das instalações de produção de suínos. Os experimentos foram conduzidos pelo período de quinze dias.

Optou-se por avaliar a volatilização dos três principais ácidos: acético, propiônico e butírico (Tabela 6 e 7), por representarem aproximadamente 75% dos ACCC em fezes de suínos (ZIEMER *et al.*, 2009).

Os experimentos foram realizados com as mesmas temperaturas utilizadas nos experimentos cinéticos de formação dos ACCC em DFS (10 °C, 18 °C e 25 °C) em triplicata em cubas de 2 litros em banho de água termostatizado com temperatura controlada.

Além da influência da temperatura, foi também avaliada a influência do pH na volatilização. Foram avaliadas as faixas de pH de 6,5 e 8,5. Os valores de pH foram escolhidos com base na observação dos experimentos cinéticos de formação dos ACCC em dejetos frescos (Item 3.2).

Para os ensaios de volatilização em pH 6,5 foram preparadas soluções tampão de hidrogênofalato de potássio (KHP) e hidróxido de sódio (NaOH), Tabela 6, e para os valores de pH de 8,5 foram preparadas soluções tampão de tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) e ácido clorídrico (HCl), conforme Tabela 7, ambas as soluções, tanto pH 6,5 como pH 8,5, foram preparadas em água destilada.

Tabela 6 – Concentrações das soluções tampão utilizadas e concentração dos ácidos estudados nos experimentos de volatilização dos ACCC em pH 6,5.

Temp. (°C)	Réplica	Ác. Acético (g L ⁻¹)	Ác. Propiônico (g L ⁻¹)	Ác. Butírico (g L ⁻¹)	NaOH (g L ⁻¹)	KHP (g L ⁻¹)
10	A	1,058	0,504	0,487	0,401	12,24
	B	1,067	0,497	0,478		
	C	1,057	0,496	0,474		
18	A	1,060	0,505	0,487	0,403	12,23
	B	1,059	0,497	0,488		
	C	1,053	0,504	0,487		
25	A	1,051	0,499	0,483	0,403	12,24
	B	1,053	0,502	0,483		
	C	1,054	0,497	0,489		

Tabela 7 – Concentrações das soluções tampão utilizadas e concentração dos ácidos estudados nos experimentos de volatilização dos ACCC em pH 8,5.

Temp. (°C)	Réplica	Ác. Acético (g L ⁻¹)	Ác. Propiônico (g L ⁻¹)	Ác. Butírico (g L ⁻¹)	TRIS (g L ⁻¹)	HCl (mL L ⁻¹)
10	A	1,050	0,498	0,500	50,72	13,88
	B	1,049	0,500	0,498		
	C	1,048	0,498	0,498		
18	A	1,053	0,497	0,499	50,72	13,90
	B	1,052	0,498	0,500		
	C	1,053	0,499	0,500		
25	A	1,051	0,496	0,498	50,72	13,88
	B	1,052	0,500	0,497		
	C	1,051	0,501	0,500		

De cada réplica foi coletado, diariamente, uma amostra para quantificação dos ácidos em questão. Também, diariamente, foram feitas medidas de pH e temperatura de todas as réplicas.

3.4 CINÉTICA DESNITRIFICANTE EM DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS (DFS)

Com o objetivo de observar o efeito da reutilização de efluentes tratados ricos em nitrogênio nas formas oxidadas, principalmente NO_3^- , na higienização das instalações, foram executados ensaios cinéticos de consumo de NO_3^- em DFS em batelada.

Os ensaios foram realizados com temperatura controlada em banho termostático, 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.

Os DFS foram preparados conforme item 3.1. Após o preparo, os mesmos foram mantidos nas temperaturas estudadas por oito dias, a fim de simular a sua estocagem nas calhas coletoras dentro das instalações.

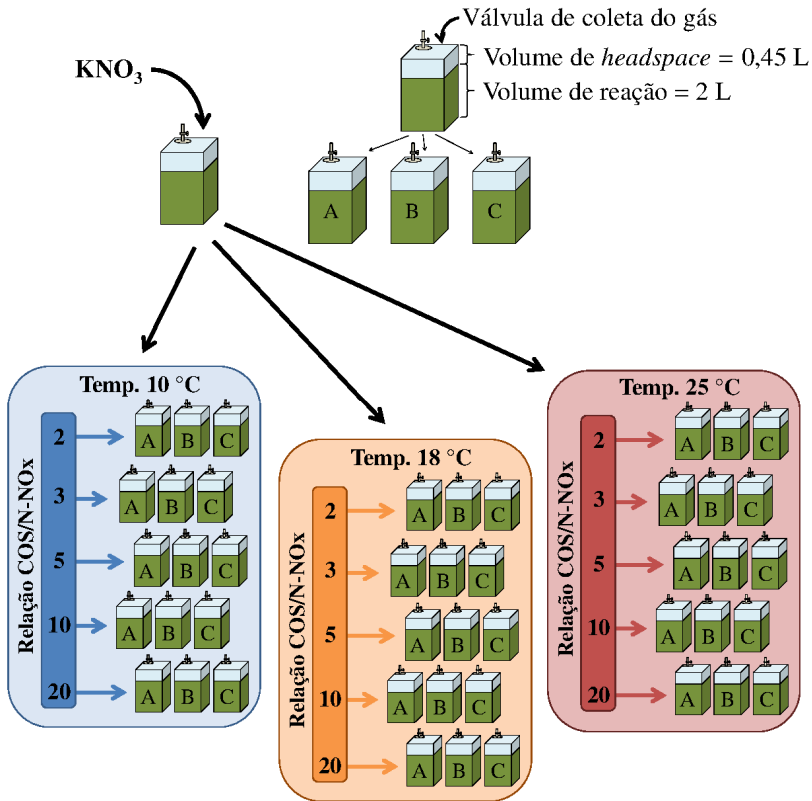
Após o período de estocagem de oito dias, foram coletadas amostras para verificar a concentração de carbono orgânico solúvel (COS). Depois de verificada a concentração de COS, foram adicionados 200 mL de solução de KNO_3 , atingindo as concentrações iniciais apresentadas na Tabela 8. Foram estudadas cinco relações COS/N- NO_x (2, 3, 5, 10 e 20) para cada temperatura.

Tabela 8 – Concentração inicial de N-NO₃ utilizadas nas cinéticas de consumo de NO₃⁻ em dejetos com tempo de estocagem de oito dias e as relações COS/N-NO_x avaliadas.

Temp. (°C)	Relação COS/N-NO _x	Concentração de N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)		
		Repetições		
		A	B	C
10	2	1000,7	1009,54	1008,7
	3	671,23	696,4	694,45
	5	417,26	440,33	428,73
	10	202,16	208,9	213,67
	20	102,62	101,83	111,68
18	2	850,3	863,6	871,4
	3	560,7	581,8	579,23
	5	307,65	340,33	348,76
	10	177,64	187,82	179,3
	20	79,21	73,45	84,68
25	2	597,82	603,72	607,32
	3	391,32	402,91	424,46
	5	233,71	263,5	247,56
	10	110,6	117,8	123,29
	20	62,32	53,79	60,65

Na Figura 9 pode ser observado o esquema representativo da cinética de consumo de N-NO₃, demonstrando as repetições e o aparato experimental utilizado.

Figura 9 – Esquema representativo da cinética de consumo de N-NO_x.



Depois de adicionadas as soluções de KNO₃, foram coletadas amostras líquidas em intervalos de 8 horas, pelo período de 24 horas e uma amostra 48 horas após o início dos experimentos. Também foram coletadas amostras dos gases formados nos mesmos intervalos de tempo das coletas de amostras líquidas. Nas amostras líquidas foram analisados COS e N-NO₃⁻ e nas amostras de gases CH₄ e N₂O.

3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.5.1 Análise de ácidos orgânicos de cadeia curta (ACCC)

As análises foram realizadas por cromatografia gasosa segundo metodologia descrita no apêndice A (pág. 121).

3.5.2 Amostragem e quantificação dos gases de efeito estufa (GEE)

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

O equipamento INNOVA mensura a fração molar (y) do gás de interesse dentro da amostra, portanto, foi necessário realizar a conversão da fração molar para massa (mg) do gás de interesse.

Para um gás genérico “A” ideal, se sabe que:

$$p_A = y_A \cdot P \quad \text{Equação 16}$$

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} \quad \text{Equação 17}$$

$$C_A = \frac{p_A}{R \cdot T} = \frac{\rho_A}{M_A} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

y_A = fração molar do gás A;

p_A = pressão parcial do gás A no *headspace* (atm);

P = pressão no *headspace* ($P = 1$ atm);

ρ_A = concentração mássica de A no *headspace* (g L^{-1});

m_A = massa de A no *headspace* (mg) ($\text{CH}_4\text{-C}$, $\text{N}_2\text{O-N}$);

V = volume do *headspace* (440 mL);

R = constante universal dos gases ($0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura da amostra (K).

M_A = massa molar de A (g mol^{-1}) ($\text{CH}_4\text{-C} = 12 \text{ g C mol}^{-1}$ CH_4 e $\text{N}_2\text{O-N} = 28 \text{ g N mol}^{-1}$ N_2O);

Substituindo as Equações 16 e 17 na Equação 18, rearranjando e isolando m_A , obtém-se a Equação 19. Com essa equação foram calculadas as massas de $\text{CH}_4\text{-C}$, e $\text{N}_2\text{O-N}$ no *headspace*.

$$m_A = \frac{(y_A \times M_A \times P \times V)}{(R \times T)} \quad \text{Equação 19}$$

3.5.2.1 Conversão da geração dos GEE para $\text{CO}_{2\text{Eqv}}$

Para obtenção dos valores de redução de CO_2 equivalente ($\text{RE-CO}_{2\text{Eqv}}$), foi utilizada a Equação 20, com valores de $\text{CO}_{2\text{Eqv}}$ para cada gás de interesse sugerido pelo IPCC (2006) onde $1 \text{ gCH}_4 = 21 \text{ gCO}_2$ equivalente (α) e $1 \text{ gN}_2\text{O} = 210 \text{ gCO}_2$ equivalente (β).

$$\text{RE-CO}_{2\text{Eqv}} = \frac{((m_{\text{CH}_4\text{e}} - m_{\text{CH}_4\text{d}}) \times \alpha) - (m_{\text{N}_2\text{Od}} \times \beta)}{(m_{\text{CH}_4\text{e}} - m_{\text{CH}_4\text{d}}) \times \alpha} \quad \text{Equação 20}$$

$\text{RE-CO}_{2\text{Eqv}}$ = redução da emissão de GEE em CO_2 equivalente;

$m_{\text{CH}_4\text{e}}$ = massa de CH_4 emitido durante a estocagem do DFS (gCH_4);

$m_{\text{CH}_4\text{d}}$ = massa de CH_4 emitido durante a desnitrificação em DFS (gCH_4);

α = fator de conversão de potencial de efeito estufa CH_4 para CO_2 (IPCC, 2006);

$m_{\text{N}_2\text{Od}}$ = massa de N_2O emitido durante a desnitrificação em DFS (gN_2O);

β = fator de conversão de potencial de efeito estufa N_2O para CO_2 (IPCC, 2006).

3.5.3 Nitrito (N-NO_2^-)

Foi utilizado um Sistema Multicanal FIALab – 2500. Equipado com espectrofotômetro (Ocean-optics S2000 – escala ótica de 200 a 850 nm), lâmpada de halogênio de quartzo. Reagente de cor: Sulfanilamida, Ácido Ortofosfórico e N-1-naftiletlenodiamina dihidracloro, sendo todos os reagentes de grau analítico (SCHIERHOLT NETO *et al.* 2006).

3.5.4 Nitrato (N-NO₃⁻)

Foi utilizado um Sistema Multicanal FIALab – 2500. Equipado com espectrofotômetro (Ocean-optics S2000 – escala ótica de 200 a 850 nm), lâmpada de halogênio de quartzo. Uma coluna com 5g de cádmio. Solução tampão: Cloreto de Amônio e EDTA Sal Dissódico. Reagente de cor: Sulfanilamida, Ácido Ortofosfórico e N-1-naftiletilenodiamina dihidracloroto, sendo todos os reagente de grau analítico (SCHIE-RHOLT NETO *et al.* 2006).

3.5.5 Nitrogênio amoniacal (NAT)

A análise de Nitrogênio amoniacal foi realizada com eletrodo de íon seletivo da marca Thermo segundo procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), pelo método potenciométrico, com alteração do volume de amostra.

3.5.6 Nitrogênio total Kjeldahl (NTK)

Foi utilizado o procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012) que consistiu na digestão da matéria orgânica com ácido sulfúrico concentrado, em presença do catalisador óxido de mercúrio a temperatura de 450 °C, com posterior destilação e titulação do nitrogênio proveniente da amostra.

3.5.7 Carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico solúvel (COS)

O COT é obtido através da diferença entre a medida do CO₂ residual da queima da amostra a 950 °C e a medida do CO₂ volatilizado da amostra quando submetida a pH abaixo de 2. O CO₂ é medido por detector NDIR por infravermelho pelo equipamento de análise elementar Multi Elementar Analytic® Multi C/N 2100 marca Analytik Jena.

Para o COS foi realizado o seguinte procedimento, as amostras líquidas inicialmente eram centrifugadas a 15.000 g e depois filtradas em filtro com membrana em PVDF de porosidade de 25 µm. Após este procedimento as amostras eram analisadas no analisador elementar Multi Elementar Analytic® Multi C/N 2100.

Para o cálculo do carbono de cada ACCC (C-ACCC) foi utilizada a Equação 21.

$$\text{C-ACCC} = C_{\alpha} \frac{M_C}{M_{\alpha}} \quad \text{Equação 21}$$

Onde:

C-ACCC = Carbono do ACCC (mg L^{-1});

C_{α} = Concentração de ACCC determinada (mg L^{-1});

M_C = Massa molar do carbono (12 g mol^{-1});

M_{α} = Massa molar da respectiva espécie de ACCC (g mol^{-1}).

Esse cálculo foi efetuado para todas as espécies de ACCC encontradas no DFS, após o cálculo do C-ACCC para cada espécie, os valores foram somados, chegando assim ao valor do carbono presente nos ACCCT.

3.5.8 Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)

A análise foi realizada segundo procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). As amostras foram secas em estufa a 105°C por uma hora (ST) e calcinadas em mufla a 550°C por 20 minutos (SV).

3.5.9 Determinação de pH

As determinações de pH foram realizadas com potenciômetro da marca TECNAL modelo Tec-3MP com eletrodo de pH e calibrado segundo os procedimentos descrito pelo Standard Methods (APHA, 2012), com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0 da marca Merk.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

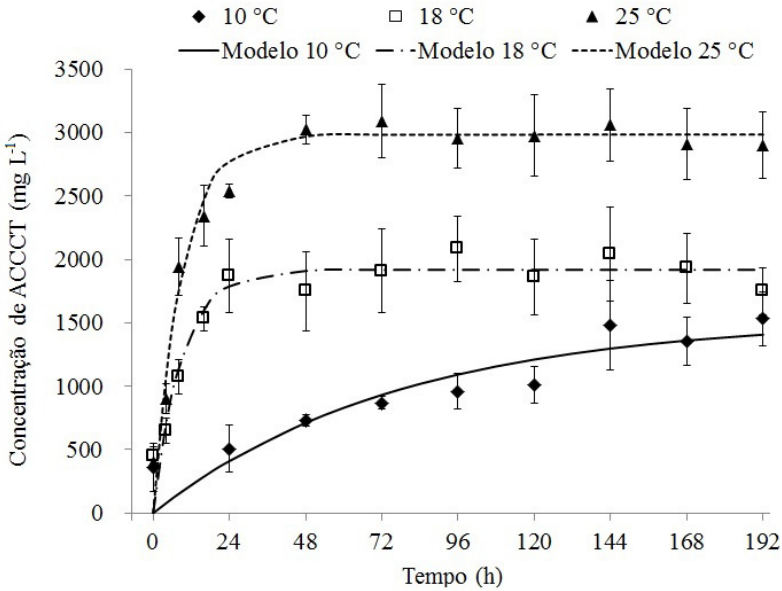
4.1 ENSAIOS CINÉTICOS DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CADEIA CURTA TOTAIS EM DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS

Durante os experimentos de formação dos ACCCT em DFS observou-se que todos os três tratamentos iniciaram na mesma faixa de concentração dos ACCCT (Figura 10). No tempo inicial a média dos ACCCT nos três tratamentos foi $404,4 \pm 45,5 \text{ mg L}^{-1}$, o que confere com os resultados obtidos por outros estudos (ZIEMER *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2004). Isso se deve ao fato de que já no trato gastrointestinal dos suínos ocorre a formação de ACCCT pela fermentação de carboidratos e substratos endógenos (BERGMAN, 1990).

4.1.1 Parâmetros cinéticos e influência da temperatura

Na Figura 10 pode ser observado o comportamento da concentração de ACCCT durante as cinéticas de formação dos mesmos. Como comentado anteriormente, nos três tratamentos os ACCCT apresentaram concentrações iniciais similares no DFS, porém, é nítida a influência da temperatura, uma vez que 24 horas após o início dos experimentos as concentrações divergem significativamente chegando em 10 °C a $506,9 \pm 187,5 \text{ mg L}^{-1}$, em 18 °C a $1770,0 \pm 290,0 \text{ mg L}^{-1}$ e em 25 °C a $2537 \pm 54,4 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 10 – Concentrações dos ácidos durante as cinéticas de formação dos ACCCT em DFS para as três temperaturas avaliadas.



Após o período inicial as concentrações dos ACCCT entram em uma fase de estabilidade nas temperaturas de 18 °C e 25 °C, no entanto na temperatura de 10 °C a concentração dos ACCCT aumentou de forma mais lenta até o 8º dia de experimento.

Através do ajuste do modelo descrito na Equação 15 (pag. 49) aos dados experimentais (R^2 médio = 0,89) foram estimados os parâmetros cinéticos A_m (concentração máxima de ACCCT) e k (constante da velocidade da reação) que são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Médias e erros padrão da concentração máxima de ACCCT (A_m) e da constante da velocidade da reação (k), em função temperatura.

Parâmetros	Temperatura (°C)			Pr>F
	10	18	25	
A_m	1533,6 ± 31,8 ^a	1917,9 ± 160,0 ^a	2983,6 ± 140,0 ^b	0,0004
k	0,013 ± 0,001 ^a	0,112 ± 0,020 ^b	0,110 ± 0,023 ^b	0,0120

Médias seguidas por letras distintas nas linhas diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Percebe-se que através do teste de significância Tukey que o k da reação para 18 °C é aproximadamente nove vezes maior quando comparado ao k observado na temperatura de 10 °C, demonstrando a forte influência da temperatura sob o k neste intervalo estudado. Vários estudos relatam a interferência da temperatura na digestão anaeróbia, observando que em temperaturas abaixo de 15 °C a hidrólise e acidogênese podem ser consideradas etapas limitantes do processo de digestão anaeróbia (SAFLEY; WESTERMAN, 1993; UCISIK; HENZE, 2008; POPOVIC; JENSEN, 2012).

Entretanto, observa-se que o parâmetro A_m não foi considerado de valor significativamente diferente pelo teste de Tukey entre os tratamentos de Temp. 10 °C e 18 °C, demonstrando que a temperatura não influencia o parâmetro A_m de forma tão significativa quanto o parâmetro k nesta faixa de temperatura.

Quando comparados os valores de k obtidos para a temperatura de 18 °C e 25 °C observa-se que a temperatura já não exerce influência significativa na constante da velocidade da reação neste intervalo de temperatura. As mudanças da constante de velocidade da reação, observadas com a mudança de temperatura, podem ser explicadas pelo fato de que mudanças na temperatura causariam alterações nos grupos de micro-organismos atuantes nas reações de hidrólise e acidogênese, o que pode explicar as mudanças no parâmetro k serem tão significativas nas faixas entre 10 °C e 18 °C e tão pouco significativas na faixa de temperatura entre 18 °C e 25 °C (KING *et al.*, 2011).

Todavia, observa-se que a temperatura influencia fortemente o parâmetro A_m quando comparados os valores desta grandeza para a

variação de temperatura de 10 °C para 25 °C, onde foi observado aumento de duas vezes na concentração máxima de ACCCT.

Desta forma, a diminuição da temperatura implica na diminuição da constante da velocidade de reação (k) na faixa de temperatura entre 10 e 18 °C e diminuição no parâmetro A_m na faixa de 10 a 25 °C.

Em termos práticos, os resultados apontam que um suposto aumento na temperatura ambiente diminuiria o tempo de estocagem do DFS necessário para que a quantidade de substrato na forma de ACCCT seja máxima. Ou seja, implicaria em mudanças no manejo do DFS nas instalações com base na temperatura.

4.1.2 Distribuição dos ACCCT

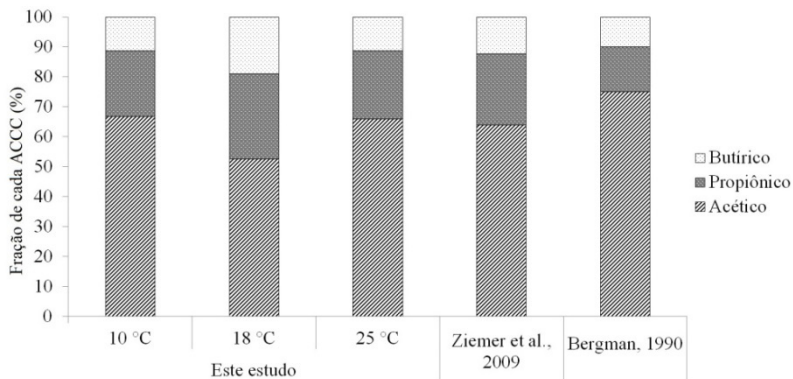
Conforme apontado por Bergman (1990), inúmeros estudos demonstraram que os ACCCT estão presentes no trato gastrointestinal dos animais de várias espécies.

Nas fezes dos suínos os ACCCT aparecem em baixas concentrações, porém, nem todos os ACCC são encontrados, sendo os principais o ácido acético, propiônico e butírico, e em menor proporção isobutírico, valérico e isovalérico (ZIEMER *et al.*, 2009).

O somatório das concentrações dos ácidos acético, propiônico e butírico representaram dentro dos ACCCT 87%, 86% e 90% no tempo inicial para os DFS utilizados nos tratamentos de 10 °C, 18 °C e 25 °C, respectivamente. Estes resultados corroboram com outros estudos que afirmam que os ácidos acético, propiônico e butírico são as principais formas dos ACCCT em dejetos de suínos (BERGMAN, 1990; MILLER; VAREL, 2003 e ZIEMER *et al.*, 2009).

Quando a distribuição dos três principais ACCC (acético, propiônico e butírico) é avaliada pela fração correspondente, observa-se que os resultados se assemelham muito aos encontrados por Bergman (1990) e Ziemer *et al.* (2009). Nos DFS utilizados nas temperaturas de 10 °C, 18 °C e 25 °C as frações molares foram 67:22:11, 53:28:19 e 66:23:11 (acético:propiônico:butírico), respectivamente, onde Ziemer *et al.* (2009) encontraram 64:24:12. Os resultados demonstram que o procedimento de mistura das fezes, urina e água executado em laboratório nesse estudo, se aproximou satisfatoriamente dos resultados encontrados para composição dos ACCC em DFS (BERGMAN, 1990; ZIEMER *et al.*, 2009), como pode ser observado na Figura 11.

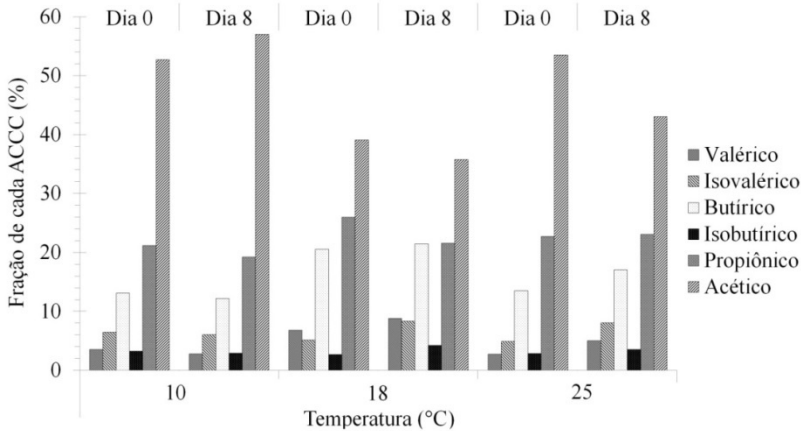
Figura 11 – Fração dos três principais ACCC encontrados nos DFS no início dos experimentos quando as temperaturas foram ajustadas para os valores estudados em comparação a outros estudos realizados por Ziemer *et al.* (2009) e Bergman (1990).



Outro dois fatores de interesse avaliados foram às influências do tempo e da temperatura na distribuição dos ACCC nos dejetos. Ao que tudo indica, a temperatura e o tempo de estocagem tiveram pouca influência na distribuição dos ACCC nos dejetos.

Como pode se observar na Figura 12 na temperatura de 10 °C nota-se uma pequena mudança na distribuição com relação a um aumento de 4% na proporção de ácido acético com relação aos ACCCT, quando comparados o DFS (dia 0) com o dejetos após 8 dias.

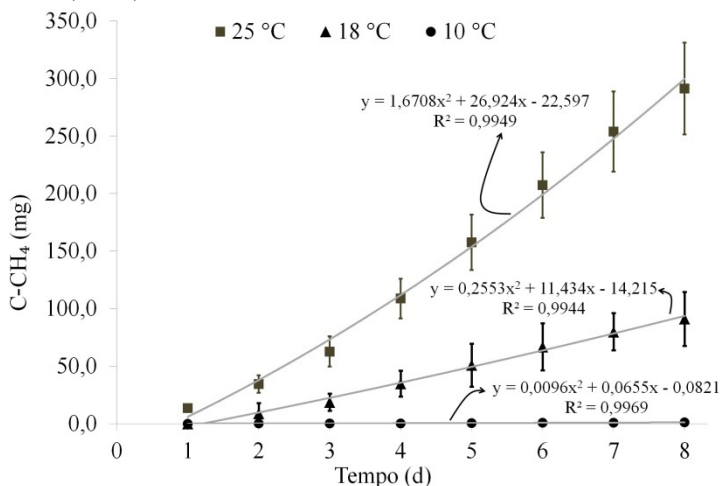
Figura 12 – Fração de cada um dos ACCC no início e no final dos experimentos de variação de temperatura.



Na temperatura de 18 °C nota-se que o comportamento foi inverso ao observado na temperatura de 10 °C. Nesse tratamento houve uma diminuição de 3% na composição do ácido acético frente aos ACCCT. Porém, na temperatura de 25 °C pode se considerar que houve mudança significativa na distribuição dos ACCCT, uma vez que o ácido acético diminuiu cerca de 15% com relação a concentração inicial passando de 53% dos ACCCT no DFS para 46% no oitavo dia.

Essas alterações na distribuição dos ACCCT podem ser atribuídas a metanogênese, que apesar de depender das reações intermediárias de hidrólise e acidogênese, nos dejetos ocorrem concomitantemente (Figura 12). Comprovando essa afirmação, observou-se produção de metano acumulada no período do experimento que pode ser observada na Figura 13.

Figura 13 – Metano acumulado durante os experimentos em função do tempo para os três tratamentos. Médias das três réplicas e desvio padrão da média (n = 3).



Uma vez que foi observada maior produção de metano na temperatura de 25 °C frente à temperatura de 18 °C, pode-se supor que a queda na concentração de ácido acético quando comparado DFS e o dejetos com oito dias de estocagem (Figura 12) pode ser atribuída a um maior consumo de ácido acético nas temperaturas de 25 °C, mesmo havendo um incremento na produção de ácido acético com a elevação da temperatura pelo aumento da acetogênese.

Na temperatura de 10 °C, apesar de se ter observado metano durante o tempo de estocagem, a sua quantidade nessa temperatura pode ser considerada insignificante. Esse resultado também corrobora com a hipótese de que ocorreu aumento no consumo de ácido acético pelo processo de metanogênese com o aumento da temperatura, uma vez que não ocorreu consumo de ácido acético pela metanogênese na temperatura de 10 °C, a concentração do ácido em questão aumentou no meio e não houve produção de metano.

Isso se explica pelo fato de que o ácido acético é o principal substrato para produção de metano. As velocidades de consumo de substrato na metanogênese, quando utilizado ácido acético, podem ser até quatro vezes maiores quando comparados com ácido propiônico e ácido butírico (AGUILAR *et al.*, 1995).

Como pode se observar na Figura 13, a produção de metano acumulada nos oito dias de estocagem na temperatura de 18 °C foi de 90,9 mg de carbono na forma de metano (C-CH₄) e 291,3 mg de C-CH₄ na temperatura de 25 °C.

A partir do ajuste de um modelo quadrático aos pontos experimentais foram obtidos os modelos que representam o comportamento da emissão de CH₄ em função do tempo, durante a estocagem do DFS. Os modelos são apresentados na Equação 22 para temperatura de 25 °C, na Equação 23 para temperatura de 18 °C e na Equação 24 para a temperatura de 10 °C.

$$y = 1,6708x^2 + 26,924x - 22,597 \quad \text{Equação 22}$$

$$y = 0,2553x^2 + 11,434x - 14,215 \quad \text{Equação 23}$$

$$y = 0,0096x^2 + 0,0655x - 0,0821 \quad \text{Equação 24}$$

Através das Equações 22, 23 e 24 pode se estimar a emissão de metano na estocagem de DFS ao longo do tempo, porém, a estimativa se daria pela quantidade de metano acumulada no tempo.

Com a necessidade de estimar a velocidade de emissão diária, as equações 22, 23 e 24 foram derivadas, obtendo-se as equações 24, 25 e 26, respectivamente.

$$y = 3,3416x + 26,924 \quad \text{Equação 25}$$

$$y = 0,5106x + 11,434 \quad \text{Equação 26}$$

$$y = 0,0192x + 0,0655 \quad \text{Equação 27}$$

As equações acima representam as equações das velocidades de emissão de CH₄ em mgC-CH₄ d⁻¹ para cada um dos reatores e nos três tratamentos.

Utilizando-se estas equações, e supondo que a emissão de metano tenha seguido o mesmo comportamento, foram estimadas as quantidades de metano que seriam emitidas no período de estocagem além do período estudado. Os valores da estimativa podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 – Emissão de CH₄ estimado pelas equações das velocidades de emissão diárias (Equação 24, 25 e 26).

Temp. (°C)	CH ₄ Emitido acumulado até dia 8 (mgC-CH ₄)	CH ₄ estimado no dia 9 de estocagem (mgC-CH ₄)	CH ₄ estimado no dia 10 de estocagem (mgC-CH ₄)	CH ₄ estimado no período de 48 h (dia 9 + dia 10) (mgC-CH ₄)
25	355,0	56,99	60,34	117,3
18	109,4	16,03	16,54	32,57
10	1,285	0,238	0,257	0,495

Foram estimadas as emissões de CH₄ para dois dias além do tempo do experimento, observa-se (Tabela 10) que a emissão acumulada para o 9º e 10º dias na temperatura de 25 °C corresponde a mais de 30% do acumulado no período de estocagem de oito dias, o que novamente demonstra que a retirada do DFS das instalações em até oito dias de tempo de estocagem minimiza a emissão de CH₄ para a atmosfera.

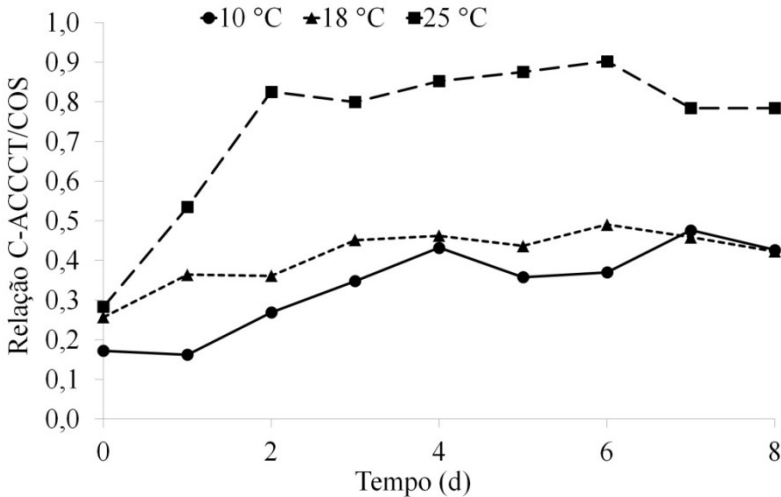
4.1.3 Relação entre COS e ACCCT

Os ACCC são altamente biodisponíveis para os micro-organismos em geral. Sabe-se também que os micro-organismos desnitrificantes tem grande afinidade pelos ACCCT, principalmente, ácido acético, propiônico e butírico (JANCZUKOWICZ *et al.*, 2013; ELEFSINIOTIS *et al.*, 2004).

No entanto, os ACCC são parte do carbono orgânico encontrado nos dejetos de suínos e são fração altamente biodisponível do carbono orgânico solúvel (COS), sendo assim, é desejável ter a maior fração possível de ACCC nos dejetos para que se tenha maior eficiência de desnitrificação.

A influência da temperatura e do tempo de estocagem na relação do carbono vindo dos ACCCT (C-ACCCT) com relação ao COS pode ser observada na Figura 14. Os valores de C-ACCCT foram calculados utilizando a equação 21.

Figura 14 – Relação entre carbono orgânico dos ACCCT e COS em função do tempo de estocagem.



Nas temperaturas de 10 °C a relação C-ACCCT/COS passou de 0,172 no DFS para 0,426 no oitavo dia e na temperatura de 18 °C a relação passou de 0,257 para 0,423 no mesmo período. O que demonstra que nessa faixa de temperatura o tempo de estocagem teve maior influência que a variação de temperatura na transformação de COS em ACCCT.

Contudo, na temperatura de 25 °C, a relação que era 0,283 no início do experimento no oitavo dia foi 0,784, aumento de 2,77 vezes. Porém, a mudança mais brusca ocorre nos dois primeiros dias de estocagem e posteriormente a relação permanece em aparente estabilidade, sugerindo que para esta faixa de temperatura o tempo de estocagem tem menor influência que a temperatura na transformação de COS em ACCCT.

4.2 VOLATILIZAÇÃO DOS ACCCT EM ÁGUA

Nos experimentos de volatilização realizados neste trabalho, tanto as faixas de temperatura como as faixas de pH estudadas não apresentaram volatilização significativa.

Os valores obtidos durante o experimento avaliando o pH 8,5 para a temperatura de 10 °C, 18 °C e 25 °C podem ser observados na Tabela 11. Nota-se que houve pouca variação na concentração dos ácidos durante o tempo de experimento (15 dias). A média dos valores de concentração para o ácido acético durante todo o tempo de experimento foi 1005,5 mg L⁻¹ com intervalo de confiança ($\alpha = 0,05$) de 55,4 mg L⁻¹, ou seja, para se considerar que houvesse perda de ácido acético por volatilização a concentração deveria estar abaixo de 950,1 mg L⁻¹, porém nenhum dos dados encontrados estava abaixo desse valor.

O mesmo raciocínio se aplica para os resultados dos ácidos propiônico e butírico. Para o ácido propiônico, a média ao longo do tempo foi 570,6 mg L⁻¹, com valor mínimo de 525,0 mg L⁻¹ e, novamente, nenhum dos valores esteve abaixo do valor mínimo. Para o ácido butírico os resultados foram semelhantes, média de 593,5 mg L⁻¹ e valor mínimo de 537,8 mg L⁻¹ e nenhum dos valores obtidos durante o tempo do experimento esteve abaixo do valor mínimo.

Quando avaliada a interferência da temperatura podemos concluir que na faixa de 10 a 25 °C não houve mudanças significativas no fenômeno de volatilização.

Na temperatura de 18 °C as médias para ácido acético, propiônico e butírico foram de 997,5 mg L⁻¹, 544,2 mg L⁻¹ e 535,3 mg L⁻¹, respectivamente, e seus respectivos valores mínimos, com base no intervalo de confiança foram de 943,7 mg L⁻¹, 516,0 mg L⁻¹ e 490,4 mg L⁻¹. O que demonstra volatilização desprezível na temperatura de 18 °C.

Na temperatura de 25 °C também não se observa volatilização de quantidades significativas de nenhum dos ácidos estudados. As médias ao longo do tempo foram 1167,8 mg L⁻¹, 653,4 mg L⁻¹ e 646,0 mg L⁻¹ para o ácido acético, propiônico e butírico, respectivamente, e seus valores mínimos correspondentes foram 1097,3 mg L⁻¹, 608,0 mg L⁻¹ e 607,5 mg L⁻¹.

Tabela 11 – Variação da concentração dos três ácidos estudados em função do tempo para pH 8,5. Valores médios. IC = intervalo de confiança ($n = 3$ e $\alpha = 0,05$).

Tempo (d)	Temperatura 10 °C					
	Ácido acético		Ácido propiônico		Ácido butírico	
	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)
0	954,38	45,21	513,87	18,74	524,55	18,38
3	1035,71	18,39	556,73	10,07	561,54	11,56
6	963,18	20,38	561,41	9,96	595,53	11,75
10	1080,86	70,64	631,20	38,16	660,30	38,99
15	993,15	13,43	589,54	5,20	625,80	5,13
Tempo (d)	Temperatura 18 °C					
	Ácido acético		Ácido propiônico		Ácido butírico	
	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)
0	988,60	40,60	557,42	26,11	533,24	28,45
3	1017,14	11,37	546,93	3,15	548,34	4,89
6	978,65	41,92	525,46	19,03	517,48	16,81
10	1070,92	52,51	573,16	14,37	582,94	59,55
15	932,10	72,31	517,89	46,32	494,58	50,20
Tempo (d)	Temperatura 25 °C					
	Ácido acético		Ácido propiônico		Ácido butírico	
	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)
0	1191,67	13,88	634,41	19,19	654,69	40,31
3	1224,95	78,35	701,78	64,34	694,89	86,84
6	1138,24	91,54	650,28	68,48	644,62	78,35
10	1177,52	58,26	667,26	53,27	643,78	41,76
15	1126,61	29,45	623,05	30,12	622,06	65,12

Esses dados demonstram que a volatilização pode ser considerada desprezível a pH 8,5 e temperaturas entre 10 °C e 25 °C. Não houve perda de massa significativa durante os 15 dias de observação.

Na Tabela 12 são apresentados os valores das concentrações observadas no experimento de volatilização para o pH 6,5 e as três temperaturas estudadas 10 °C, 18 °C e 25 °C.

Na temperatura de 10 °C e pH 6,5 as concentrações dos três ácidos estudados tiveram grande estabilidade. Os valores médios ao longo do tempo para o ácido acético, propiônico e butírico foram 818,6 mg L⁻¹, 419,0 mg L⁻¹ e 593,5 mg L⁻¹, respectivamente, e seus valores míni-

mos, com base no intervalo de confiança, foram 778,8 mg L⁻¹, 403,8 mg L⁻¹ e 537,8 mg L⁻¹, para ácido acético, propiônico e butírico, respectivamente.

Comparando os valores médios ao longo do tempo com os dados absolutos obtidos percebe-se que nenhum dos valores esteve abaixo do valor mínimo para cada ácido, o que permite afirmar que a volatilização a 10 °C e pH 6,0 foi desprezível.

Procedendo a mesma avaliação que foi utilizada para a temperatura de 10 °C, os valores médios das concentrações obtidos na temperatura de 18 °C dos três ácidos estudados e seus valores mínimos foram: para o ácido acético 896,8 mg L⁻¹ e 846,0 mg L⁻¹; para o ácido propiônico 479,0 mg L⁻¹ e 454,1; para o ácido butírico 478,1 mg L⁻¹ e 489,5 mg L⁻¹. Portanto, para o ácido acético e propiônico os valores absolutos obtidos estiveram acima dos valores mínimos o que demonstra a baixa influência da volatilização na massa absoluta inicial. Porém, foi observado que para o ácido butírico o valor encontrado para a concentração do referido ácido no 15º dia foi inferior ao valor mínimo. A concentração real final foi 2% abaixo do valor mínimo, o que pode ser considerado desprezível uma vez que o valor obtido é uma média das três repetições do experimento, com uma variação natural, ou seja, o valor para o 15º dia foi 478,1 ± 12,12 mg L⁻¹. Conclui-se, portanto que dentro da variação das repetições dos experimentos a variação pode ser considerada insignificante.

Para a temperatura de 25 °C e pH 6,5 obtiveram-se os valores médios ao longo do experimento para o ácido acético, propiônico e butírico de 856,3 mg L⁻¹, 443,2 mg L⁻¹ e 467,6 mg L⁻¹, respectivamente, e seus valores mínimos, com base no intervalo de confiança de 95%, foram 811,0 mg L⁻¹, 418,7 mg L⁻¹ e 461,0 mg L⁻¹.

Na temperatura de 25 °C nenhum dos valores das concentrações obtidos ao longo do experimento ficou abaixo dos valores mínimos, e com isso conclui-se que a volatilização também é desprezível para a temperatura de 25 °C e pH 6,5.

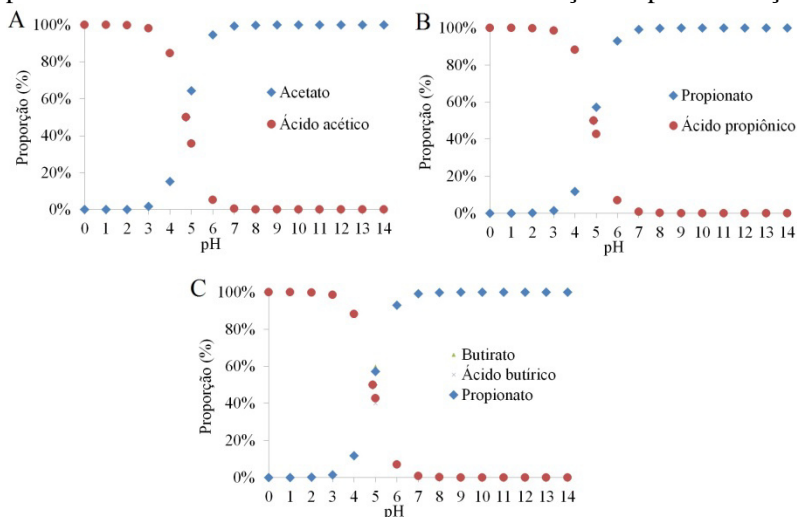
Tabela 12 – Variação da concentração dos três ácidos estudados em função do tempo para pH 6,5.

Tempo (d)	Temperatura 10 °C					
	Ácido acético		Ácido propiônico		Ácido butírico	
	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)
0	792,06	61,70	411,30	18,74	524,55	18,38
3	788,80	10,61	397,27	10,07	561,54	11,56
6	880,66	60,63	429,33	9,96	595,53	11,75
10	828,08	26,98	425,30	38,16	660,30	38,99
15	803,60	12,89	431,91	5,20	625,80	5,13
	Temperatura 18 °C					
	Ácido acético		Ácido propiônico		Ácido butírico	
	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)
0	938,62	36,46	513,76	19,84	527,43	13,70
3	958,58	21,47	490,43	9,75	541,73	8,31
6	875,50	21,31	469,95	3,13	515,38	5,94
10	853,25	23,27	468,91	7,69	509,42	0,84
15	858,24	73,14	452,04	20,01	478,10	12,12
	Temperatura 25 °C					
	Ácido acético		Ácido propiônico		Ácido butírico	
	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)	Média	IC (95%)
0	828,59	25,98	408,99	24,27	455,90	28,77
3	826,99	34,17	437,63	9,49	472,58	14,97
6	889,09	13,37	458,84	8,86	473,54	15,70
10	886,68	12,52	451,83	11,24	467,36	18,79
15	906,30	76,59	474,16	34,98	467,31	38,27

Valores médios. IC = intervalo de confiança ($n = 3$ e $\alpha = 0,05$).

Estes resultados eram esperados, uma vez que através da Equação 5 foram calculadas as concentrações relativas de cada ácido para os valores de pH estudados. Os resultados podem ser observados nas curvas de proporcionalidade das espécies em função do pH (Figura 15).

Figura 15 – Distribuição proporcional das concentrações das formas protonada e ionizada dos ácidos estudados em função do pH da solução:



*A – Ácido acético; B – Ácido Propiônico; C – Ácido butírico.

A concentração dos ácidos na forma livre é ainda baixa, pois aproximadamente 2% estão na forma ácida, ou seja, volátil, em pH 6,5 e 0,01% em pH 8,5. Tal fato reflete no comportamento estável das concentrações dos ácidos ao longo do tempo para ambas as faixas de pH, 6,5 e 8,5.

Outro ponto observado é o de que a temperatura não teve influência positiva ou negativa na volatilização dos ácidos estudados. Para as três temperaturas estudadas o comportamento da concentração dos ácidos ao longo do tempo foi estável.

Uma vez que a volatilização foi desprezível em água, ela também pode ser considerada desprezível nos dejetos, pois, segundo Conn *et al.* (2007), quanto maior o teor de sólidos presentes na matriz menor é o efeito da volatilização e conseqüentemente menor é a perda de massa dos ACCCT, uma vez que os ácidos podem ser adsorvidos no material sólido presente nos efluentes com certa facilidade. Com isso, conclui-se que o efeito da matriz dos dejetos de suínos na volatilização dos ACCCT somente poderia ser negativo, já que os mesmos possuem teores de sólidos bem elevados ($\approx 5\%$).

4.3 ENSAIOS CINÉTICOS DE DESNITRIFICAÇÃO EM DEJETOS FRESCOS DE SUÍNOS (DFS)

4.3.1 Influência da temperatura e da relação COS/N-NO_x na remoção de N-NO_x

Nos ensaios cinéticos de desnitrificação em DFS foram avaliadas a influência da temperatura e da relação COS/N-NO_x inicial na velocidade de remoção de nitrogênio. Na Tabela 13 são apresentados os valores das concentrações iniciais ($t = 0$) e finais ($t = 48$ h) e a eficiência de remoção de nitrogênio nas diferentes temperaturas e relações COS/N-NO_x estudadas.

Tabela 13 – Concentrações iniciais e finais de N-NOx nas diferentes temperaturas e relações COS/N-NOx estudadas. Médias e desvio padrão (n = 3).

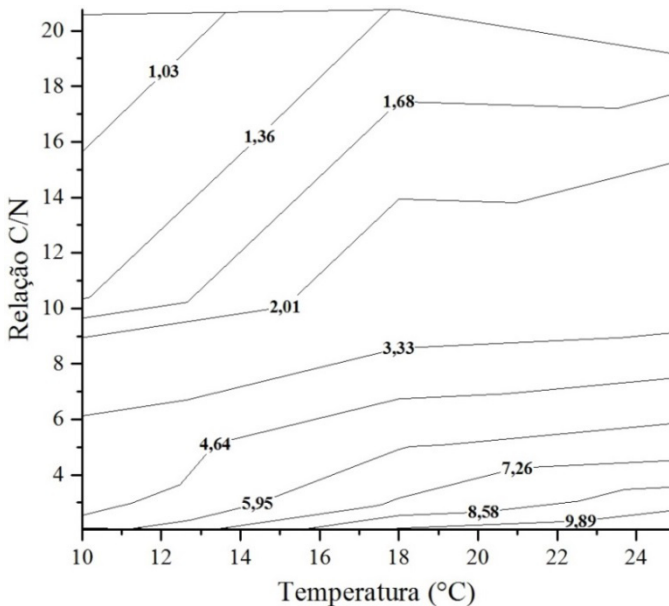
Relação COS/N-NOx	Temp. 25 °C		
	Concentração N-NOx (mg L ⁻¹) (t = 0)	Concentração N-NOx (mg L ⁻¹) (t = 48 h)	Remoção de N-NOx (%)
2,03	1006,3 ± 24,9	484,1 ± 25,3	51,9
3,10	687,3 ± 14,0	246,6 ± 22,5	64,1
4,94	428,7 ± 11,5	93,8 ± 12,1	78,1
9,87	208,2 ± 12,8	75,8 ± 8, 8	63,6
19,2	105,4 ± 12,5	37,4 ± 11,7	64,5
Relação COS/N-NOx	Temp. 18 °C		
	Concentração N-NOx (mg L ⁻¹) (t = 0)	Concentração N-NOx (mg L ⁻¹) (t = 48 h)	Remoção de N-NOx (%)
2,07	861,8 ± 30,7	388,2 ± 27,1	54,9
2,94	573,9 ± 11,5	213,6 ± 35,6	62,8
5,10	332,3 ± 21,7	54,5 ± 28,9	83,6
9,86	181,6 ± 12,5	66,8 ± 11,1	63,2
20,8	79,1 ± 12,6	13,0 ± 11,7	83,5
Relação COS/N-NOx	Temp. 10 °C		
	Concentração N-NOx (mg L ⁻¹) (t = 0)	Concentração N-NOx (mg L ⁻¹) (t = 48 h)	Remoção de N-NOx (%)
2,07	602,9 ± 24,8	357,2 ± 25,9	40,8
3,00	406,2 ± 16,8	216,0 ± 42,6	46,8
5,14	248,3 ± 14,9	113,2 ± 18,7	54,3
10,4	117,2 ± 6,4	53,8 ± 8,7	54,1
20,6	58,9 ± 4,5	24,3 ± 3,3	58,7

Através da Tabela 13 pode se observar 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 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. Neste 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 16 pode ser observada a influência da variação da temperatura em 10, 18 e 25°C em diferentes relações COS/N-NOx de 2, 3, 5, 10 e 20 na velocidade de remoção de N-NOx.

Figura 16 – Velocidade de consumo de N-NOx em função da temperatura e da relação COS/N-NOx.

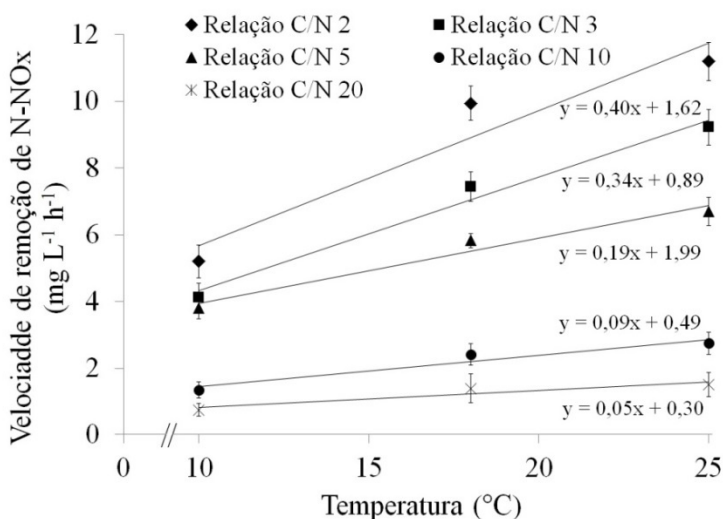


Percebe-se na Figura 16 que a maior velocidade de remoção de N-NOx foi obtida com a temperatura de 25 °C e relação COS/N-NOx 2, atingindo nestas condições 11,17 mgN-NOx L⁻¹ h⁻¹. Porém, à medida que a relação COS/N-NOx aumenta, a velocidade de remoção de N-NOx diminui, atingindo 0,74 mgN-NOx L⁻¹ h⁻¹, quando a relação COS/N-NOx foi 20 e a temperatura 10 °C.

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

Na Figura 17 pode-se observar o efeito da temperatura na velocidade de remoção de N-NO_x para as diferentes relações COS/N-NO_x estudadas.

Figura 17 – Influência da temperatura na velocidade de remoção de N-NO_x nas relações COS/N-NO_x estudadas.



Com o ajuste de um modelo linear aos dados experimentais observa-se o efeito da temperatura na remoção de N-NO_x (Figura 17), onde pode se destacar que a maior influência é na relação COS/N-NO_x 2, já para relações COS/N-NO_x 10 e 20 a influência da temperatura é menor. Isso demonstra que em situações reais, em que se apliquem relações COS/N-NO_x acima de 10 a temperatura terá baixa influência na remoção de N-NO_x nos DFS.

A velocidade de remoção de N-NOx sofreu influência significativa com a diminuição da temperatura. Observa-se na Figura 17 que a velocidade de remoção de N-NOx em todas as relações COS/N-NOx diminuíram cerca de 50%, quando foi imposta diminuição na temperatura de 25 °C para 10 °C. Isso comprova que houve um aumento substancial da atividade desnitrificante com o aumento da temperatura.

Os resultados são similares aos encontrados por Wang *et al.* (2014), que estudando reator desnitrificante alimentado com relação C/N-NO₃ de 7,5, observaram queda de 40% na velocidade de remoção de N-NOx, quando a temperatura diminuiu de 25°C para 12 °C.

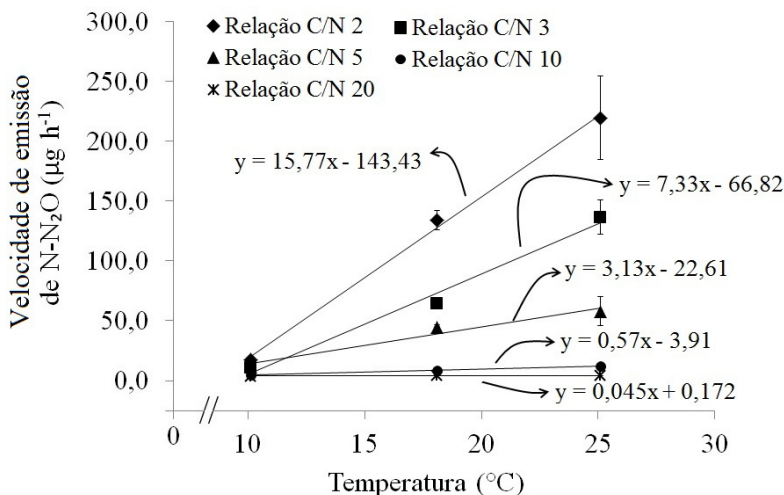
A perda de atividade de biomassa desnitrificante mista adaptada por influência da temperatura é amplamente relatada na literatura. Estudos relatam quedas na velocidade de remoção de N-NOx entre 2 e 20 vezes quando imposta diminuição de 15 °C no sistema, como na situação estudada (SUTTON *et al.*, 1975; HALMO; EIMHJELLEN, 1981; JOKELA *et al.* 2002).

Porém, não foram encontrados relatos na literatura da influência da temperatura, nem tão pouco da relação COS/N-NOx, na atividade desnitrificante em sistemas similares ao estudado, onde a desnitrificação ocorre diretamente nos DFS.

4.3.2 Emissão de GEE na desnitrificação em DFS

Na avaliação da emissão de GEE durante a desnitrificação em DFS foram estudadas as interferências da relação COS/N-NOx e da temperatura na velocidade de emissão de N₂O e na massa de N-N₂O relativa à massa de N-NOx removida. Na Figura 18 são apresentados os dados da velocidade de emissão de N₂O durante o experimento.

Figura 18 – Velocidade de emissão de N_2O em função da temperatura para todas as relações COS/N-NOx estudadas.



Inicialmente se destaca a baixa velocidade de emissão de N_2O para a temperatura de 10 °C. Outro fator relevante está na baixa influência da temperatura para as relações COS/N-NOx 10 e 20, demonstrando que em se tratando de uma situação com relação COS/N-NOx maior que 10 a temperatura teria influência desprezível na velocidade de emissão de N_2O . Observando a Figura 18 percebe-se que à medida que a relação COS/N-NOx diminui a temperatura passa a ter maior influência na velocidade de emissão de N_2O .

Deste modo, também pode ser observado a influência da temperatura na velocidade de emissão de N_2O quando comparadas as suas velocidades de emissão para as relações COS/N-NOx de 20 e 2. Para a relação COS/N-NOx de 20 e temperatura de 10 °C a velocidade de emissão foi $0,638 \pm 0,267 \mu\text{gN-N}_2\text{O h}^{-1}$, quando a temperatura aumentou para 25 °C a velocidade de emissão foi para $1,03 \pm 0,187 \mu\text{gN-N}_2\text{O h}^{-1}$, ou seja, o aumento da temperatura ocasionou um aumento de 61% na velocidade de emissão de N_2O nessa condição. Quando a mesma comparação é feita para a relação COS/N-NOx 2, a velocidade de emissão para a temperatura de 10 °C aumentou de $14,63 \pm 2,491 \mu\text{gN-N}_2\text{O h}^{-1}$ para $216,2 \pm 34,78 \mu\text{gN-N}_2\text{O h}^{-1}$, um aumento de 13,7 vezes. Ou seja, quando se aumenta a temperatura e se diminui a relação COS/N-NOx a velocidade de

emissão de N_2O aumenta. Esses resultados comprovam a forte influência da temperatura na velocidade de emissão de N_2O na desnitrificação em dejetos de suínos.

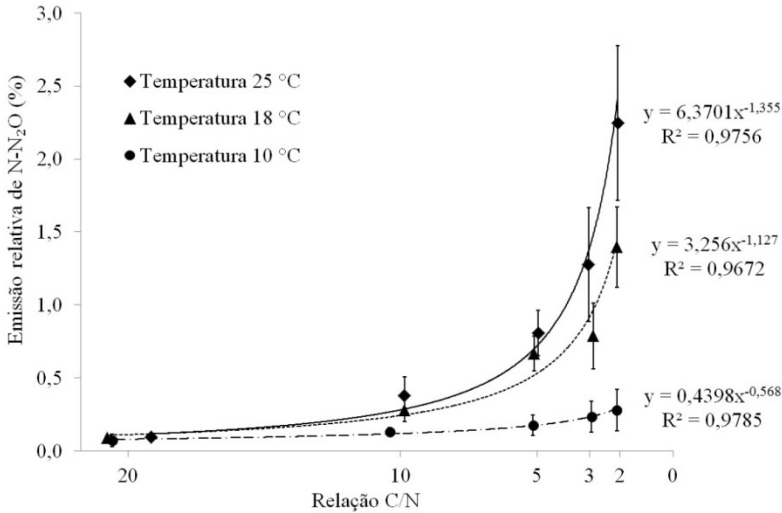
As emissões absolutas de $N-N_2O$ demonstraram que para temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}$, a quantidade de $N-N_2O$ emitida durante os ensaios foi significativamente inferior as observadas nas demais temperaturas (Tabela 14 e Figura 19). Essa diferença foi mais nítida nas relações $COS/N-NO_x$ menores ou iguais a 5. Na relação $COS/N-NO_x$ 20 foi observada emissão, acumulada durante as 48 horas de duração do experimento, de 23 ± 12 , 60 ± 10 , $63 \pm 6\ \mu\text{g}$ para as temperaturas de $10\text{ }^\circ\text{C}$, $18\text{ }^\circ\text{C}$ e $25\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Novamente esses resultados comprovam a baixa emissão de N_2O na relação $COS/N-NO_x$ 20 e a pequena influência da temperatura na faixa de temperatura estudada.

Já para relação $COS/N-NO_x$ de 2 a emissão absoluta de $N-N_2O$ foi $0,687 \pm 0,105$, $6,62 \pm 0,376$, $11,8 \pm 3,95\ \text{mg}$ para as temperaturas de $10\text{ }^\circ\text{C}$, $18\text{ }^\circ\text{C}$ e $25\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, demonstrando a forte influência da temperatura quando se promove a diminuição da relação $COS/N-NO_x$.

Tabela 14 – Remoção de N-NOx e emissão relativa de N-N₂O para as temperaturas e relações COS/N-NOx estudadas.

Temperatura 25 °C				
Relação COS/N-NOx	Remoção de N-NOx (mg)	Emissão Absoluta N- N ₂ O (mg)	Emissão relativa ($\mu\text{g mg}^{-1}$)	Emissão relativa (%)
2,03	522,2 ± 10,2	11,8 ± 3,95	22,5	2,25
3,10	440,8 ± 15,7	5,61 ± 0,654	12,7	1,27
4,94	320,2 ± 9,66	2,58 ± 0,130	8,07	0,807
9,87	132,4 ± 6,12	0,500 ± 0,040	3,78	0,378
19,2	67,94 ± 1,25	0,063 ± 0,006	0,932	0,093
Temperatura 18 °C				
Relação COS/N-NOx	Remoção de N-NOx (mg)	Emissão Absoluta N- N ₂ O (mg)	Emissão relativa ($\mu\text{g mg}^{-1}$)	Emissão relativa (%)
2,07	473,5 ± 5,77	6,62 ± 0,376	14,0	1,40
2,94	360,3 ± 6,81	2,84 ± 0,140	7,88	0,788
5,10	277,8 ± 2,89	1,86 ± 0,119	6,68	0,668
9,86	114,8 ± 1,53	0,323 ± 0,042	2,82	0,282
20,8	66,09 ± 1,53	0,060 ± 0,010	0,908	0,091
Temperatura 10 °C				
Relação COS/N-NOx	Remoção de N-NOx (mg)	Emissão Absoluta N- N ₂ O (mg)	Emissão relativa ($\mu\text{g mg}^{-1}$)	Emissão relativa (%)
2,07	245,8 ± 1,16	0,687 ± 0,105	2,79	0,279
3,00	190,2 ± 8,35	0,443 ± 0,070	2,33	0,233
5,14	135,1 ± 6,50	0,252 ± 0,110	1,86	0,186
10,4	63,41 ± 2,35	0,083 ± 0,021	1,31	0,131
20,6	34,60 ± 6,23	0,023 ± 0,012	0,674	0,067

Figura 19 – Emissão de N-N₂O relativa ao nitrogênio removido em função da relação COS/N-NO_x. Médias e desvio padrão da média (n = 3).



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 19) 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-NO_x 2 se teve um aumento de quatro vezes na emissão de N-N₂O passando de 2,79 µg N-N₂O por mg N-NO_x removido para 14,0 µg N-N₂O por mg N-NO_x removido (Tabela 14).

Fazendo o mesmo comparativo com a mudança da temperatura de 18 °C e 25 °C ocorreu um aumento de 60% na emissão de N-N₂O, de 14,0 µg N-N₂O por mg N-NO_x removido para 22,5 µg N-N₂O por mg N-NO_x 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-N₂O ocorreu na relação COS/N-NO_x 20, onde foram observadas emissões de 0,674, 0,908 e 0,932 µg N-N₂O por mg N-NO_x 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 em DFS com relação COS/N-NOx igual ou superior a 20 sofre influência desprezível da temperatura.

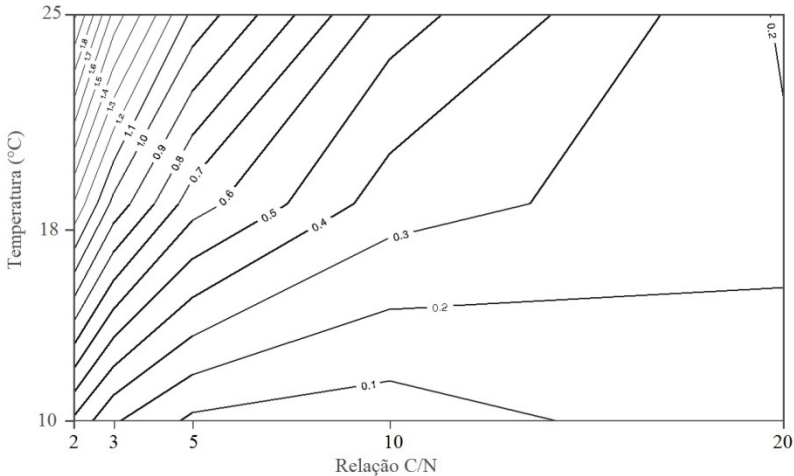
Porém, mais evidente é a influência da relação COS/N-NOx, onde se observou que a diminuição desta proporcionou crescimento exponencial da emissão relativa de $N-N_2O$. Na temperatura de 25 °C a diminuição da relação COS/N-NOx de 20 para 10 proporcionou um aumento de três vezes na emissão relativa, de 0,932 $\mu\text{gN-N}_2\text{O mgN-NOx}^{-1}$ para 3,78 $\mu\text{gN-N}_2\text{O mgN-NOx}^{-1}$. 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 $\mu\text{gN-N}_2\text{O mgN-NOx}^{-1}$ na relação COS/N-NOx 2.

Quando foi estudada a desnitrificação em DFS 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 $\mu\text{gN-N}_2\text{O mgN-NOx}^{-1}$ para 2,82 $\mu\text{gN-N}_2\text{O mgN-NOx}^{-1}$. 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 $\mu\text{gN-N}_2\text{O mgN-NOx}^{-1}$ (Tabela 15).

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.

Ainda para observar as influências das temperaturas e das relações COS/N-NOx estudadas, os dados foram ajustados a um modelo quadrático que possibilitou a observação das influências conjuntas das duas grandezas em um gráfico de contorno (Figura 20).

Figura 20 – Emissão relativa de N-N₂O (%) em função da temperatura (°C) e da relação COS/N-NO_x.



Portanto, na Figura 20, observa-se a influência da temperatura e da relação COS/N-NO_x na emissão relativa de N-N₂O. Percebe-se que relação COS/N-NO_x acima de 10 a temperatura exerce menor influência, tendo em vista que grandes alterações de temperatura nesta faixa de relação COS/N-NO_x não alteram significativamente a emissão relativa de N-N₂O.

Porém, quando se diminuiu a relação COS/N-NO_x e aumentou a temperatura observou-se um aumento significativo da emissão relativa de N-N₂O. Na faixa de relação COS/N-NO_x entre 2 e 5 uma pequena alteração na temperatura proporciona um aumento significativo na velocidade de emissão de N-N₂O.

As emissões de N₂O provavelmente se comportariam de maneira diferente se fosse impostas variações de COS ao invés de variações em N-NO_x, porém, objetivou-se aproximar ao máximo da realidade da utilização de água de reúso com NO₃⁻, o que causaria, inevitavelmente, variações na fração de N-NO_x, mantendo-se as variações de COS regidas unicamente pela temperatura (Item 3.1).

Além da emissão de N₂O poder ser considerada mínima nas relações COS/N-NO_x acima de 20, o que provavelmente será encontrado em situações reais de reúso dos efluentes tratados dentro das instalações suinícolas, observou-se um fator importante relacionado às emissões de

GEE. Durante os experimentos de desnitrificação em DFS observou-se que ocorreu diminuição considerável na emissão de CH₄ como pode ser visto na Tabela 15.

Tabela 15 – Emissões de CH₄ e N₂O durante o processo de desnitrificação em DFS. CH₄ emitido na estocagem estimado utilizando Equação 25. Balanço calculado segundo Equação 20.

Relação COS/N-NOx	CH ₄ estimado a ser emitido no 9° e 10° de estocagem (mgCH ₄)*	CH ₄ emitido na desnitrifi- cação em DFS (mgCH ₄)*	N ₂ O emitido na desnitrifi- cação em DFS (mgCO ₂)*	Redução na emissão de GEE (% CO ₂ Eq.)*
Temperatura 25 °C				
2,03	156,5	1,23	3879	-18,8
3,10	156,5	1,87	1851	42,5
4,94	156,5	1,92	853,0	72,8
9,87	156,5	1,66	165,0	93,9
19,16	156,5	0,60	20,9	98,3
Temperatura 18 °C				
2,07	43,43	0,86	2185	-141,5
2,94	43,43	0,92	937,0	-4,89
5,10	43,43	0,72	613,0	31,2
9,86	43,43	0,75	106,7	86,6
20,77	43,43	0,61	19,8	96,4
Temperatura 10 °C				
2,07	0,661	0,04	227,0	-1538
3,00	0,661	0,17	146,3	-979,6
5,14	0,661	0,09	101,2	-642,6
10,40	0,661	0,04	27,5	-104,1
20,59	0,661	0,01	7,70	43,2

*Para efeito de cálculo foram utilizadas equivalências sugeridas pelo IPCC (2006) onde 1 gCH₄ = 21 gCO₂ equivalente e 1 gN₂O = 210 gCO₂ equivalente.

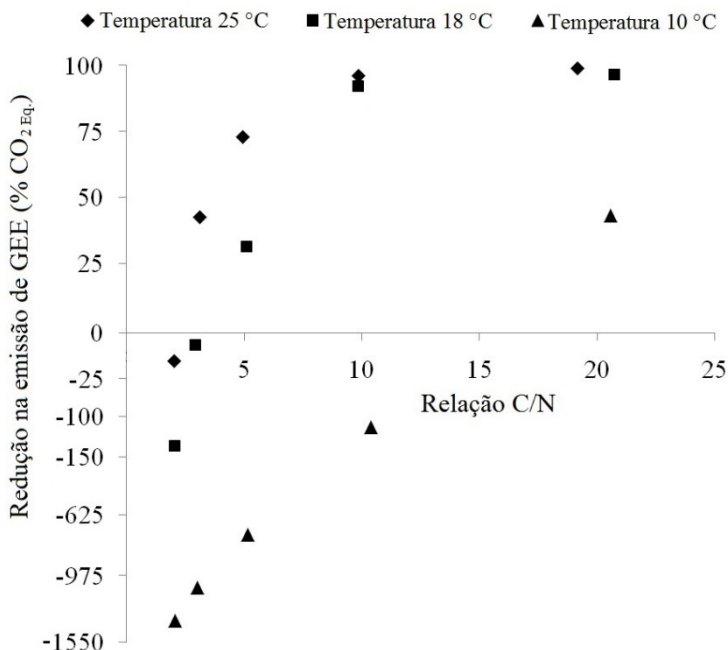
Ao se fazer o balanço de massa em CO₂ equivalente, utilizando como base equivalências sugeridas pelo IPCC (2006), observa-se (Tabela 15 e Figura 21) que na temperatura de 25 °C relação COS/N-NOx igual ou superior a 3 apresenta uma expressiva redução na emissão de gases de efeito estufa (GEE), apesar de o balanço apresentar-se negativo quanto avaliada a relação COS/N-NOx 2 -18,8%, quando a relação COS/N-NOx foi 20 a redução de emissão de GEE atingiu 98,3%.

Na temperatura de 18 °C observa-se que relações COS/N-NOx acima de 5 apresentaram redução na emissão de GEE de 31,2, 86,6 e 96,4% para as relações COS/N-NOx de 5, 10 e 20, respectivamente. Para a relação COS/N-NOx de 3, observa-se balanço negativo, porém, baixo, sendo este de -4,89%. Já para a relação COS/N-NOx de 2, observou-se que o balanço se apresentou negativo, porém, mais de sete vezes maior que na temperatura de 25 °C, emitindo 141,5% mais CO₂ equivalente do que no período de estocagem do DFS.

Quando se observa a temperatura de 10 °C nota-se que nessa condição somente a relação COS/N-NOx 20 teve um balanço positivo na emissão de GEE, quando comparado com a emissão na estocagem do DFS, sendo que para essa condição observou-se um ganho de 43,2% de redução da emissão de GEE. Nas relações COS/N-NOx restantes, todas apresentaram balanço negativo na redução de emissão de GEE, emitindo na desnitrificação com relação COS/N-NOx e até quinze vezes mais GEE que na estocagem do DFS sob a mesma temperatura.

É importante destacar que a relação COS/N-NOx 20 possuiu balanço positivo para as três temperaturas estudadas como pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 – Resultados do balanço de CO₂ equivalente calculado segundo Equação 20.



As reduções da emissão de GEE, quando realizada a desnitrificação no DFS com relação COS/N-NOx 10 e 20 e temperaturas de 18 e 25 °C, apresentaram certa estabilidade (Figura 21), o que sugere uma baixa influência da temperatura nessas condições.

Frente ao balanço extremamente negativo para a temperatura de 10 °C cabe destacar que a emissão relativa de N-N₂O (Tabela 15) nessas condições se mostrou pouco significativa, ou seja, os valores absolutos de emissão são consideravelmente inferiores quando comparados as demais temperaturas, mesmo com a diminuição da relação COS/N-NOx.

Outro fato extremamente relevante é o de que relações COS/N-NOx inferiores a 10 dificilmente sejam atingidas em condições hipotéticas de reúso de água nas instalações suinícolas, uma vez que a prática já foi relatada na literatura com relações COS/N-NOx consideravelmente acima das estudadas. Kunz *et al.* (2012) estudaram a inserção de efluen-

te tratado com residual de NO_3^- em DFS, simulando uma hipotética situação de reúso, testando diversas proporções de efluente tratado e dejeito, e observaram relações C/N- NO_x acima de 80.

Essa redução na emissão de GEE em CO_2 equivalente chegando a 98,3 com relação COS/N- NO_x 20 e temperatura de 25 °C são bastante significativas e apontam para o importante ganho ambiental trazido com o reúso da água tratada na limpeza das instalações que vai além da economia de água potável para uso pouco nobre.

4.3.3 Cenários de Reúso e suas implicações

O reúso de efluentes da suinocultura ricos em NO_3^- trouxe a possibilidade de redução da emissão de GEE, além do ganho ambiental na economia de água de boa qualidade utilizada em usos pouco nobres.

Os cenários de reúso são promissores, uma vez que se observou efetiva remoção de NO_x . Em temperaturas entre 18 °C e 25 °C e relação COS/N- NO_x maior ou igual a 10 atingiu-se remoção de nitrogênio acima de 60 %, além da diminuição da emissão de GEE na estocagem maior que 85%.

A proporção de reúso, que é a razão entre a quantidade de efluente tratado reutilizado no processo e o total de água consumida no processo, dependem, entre outros fatores, do processo ao qual se pretende reutilizar os efluentes tratados. Essas proporções podem variar de 0,1 a 0,7 (O'CONNOR *et al.*, 2008). Porém, na suinocultura já se relata reúso de efluentes tratados na higienização de instalações com proporções de 0,4 (VANOTTI; SZOGI, 2008). Com base no exposto, estimou-se um cenário de reúso dos efluentes tratados da suinocultura com concentração de 200 mgN- $\text{NO}_3^- \text{L}^{-1}$ (BORTOLI, 2010). Os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Estimativa da concentração de N-NO_3^- no DFS em um cenário de reúso.

Efluente Tratado* N-NO_3^- (mg L^{-1})		Proporção de reúso**	Concentração de N-NO_3^- no DFS (mg L^{-1})		Relação COS/N-NOx***					
Máx.	Mín.		Máx.	Mín.	Temperatura					
		0,4			25 °C		18 °C		10 °C	
					Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.
250,0	100,0		100,0	40,0	51,7	20,7	43,0	17,2	30,7	12,3

* (BORTOLI, 2010).

** (VANOTTI; SZOGI, 2008).

*** Valores de COS extraídos do apêndice B, pág. 127.

Portanto, com uma proporção de reúso de 0,4, as concentrações de nitrato no DFS variariam de 100 e 40 $\text{mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, demonstrando que em um cenário de reúso desse efluente as relações COS/N-NOx variariam de 12,3 a 51,7. O importante a se destacar é que se obteriam condições para que o balanço de GEE seja negativo somente na condição em que a temperatura esteja em 10 °C e a concentração de N-NO_3^- em seu nível mais alto. Atingindo essas condições poderia se reduzir a proporção de reúso para que a relação COS/N-NOx aumente e, conseqüentemente, o balanço de GEE passe a ser positivo novamente.

Avaliando o cenário de reúso apresentado constata-se que, além de reduzir a pressão sobre os recursos hídricos, o reúso dos efluentes tratados se apresenta como uma importante ferramenta no controle das emissões de GEE na produção de suínos.

5 CONCLUSÕES

Quanto à formação dos ACCCT observou-se a forte influência da temperatura na constante da velocidade da reação quando houve a mudança da temperatura de 10 °C para 18 °C, crescimento de aproximadamente 10 vezes. Porém, quando a temperatura foi elevada novamente, de 18 °C para 25 °, não se observou o mesmo comportamento. Com base nisso conclui-se que a partir dos 18 °C a temperatura passa a não influenciar mais na constante da velocidade da reação de formação dos ACCC.

A relação C-ACCCT/COS também sofreu forte influência da temperatura. Na temperatura de 10 °C a relação passou de 0,172 no DFS para 0,426 no oitavo dia. Na temperatura de 18 °C observou-se o mesmo comportamento. Porém, na temperatura de 25 °C a relação era 0,283 no primeiro dia e no oitavo dia foi de 0,784. Concluindo que na temperatura de 25 °C e oitavo dia de estocagem, aproximadamente 78% do COS está na forma de ACCCT no DFS.

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 N₂O 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-N₂O. Para a temperatura de 18 °C, quando é feito o mesmo comparativo, a emissão relativa de N-N₂O 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-N₂O.

Por outro lado, com a adição de NO₃⁻ cessou-se a metanogênese, o que se considerou uma importante diminuição de emissão de GEE. Com a adição NO₃⁻ no DFS observou-se que a emissão de CO₂ equivalente sofreu uma queda de 98% na relação COS/N-NOx de 20 e temperatura de 25 °C. Para a temperatura de 18 °C a adição de NO₃⁻ resultou em uma diminuição de 96,4% na emissão de GEE. Já na temperatura de 10 °C o ganho ambiental foi menos favorável nas mesmas condições estudadas, para relação COS/N-NOx 20 e temperatura de 25 °C ocorreu uma redução de 43,2% na emissão de GEE.

A prática de reúso pode ser facilmente incorporada à cadeia produtiva de suínos, uma vez que atendidos os requisitos mínimos de tratamento, sem maiores custos para o sistema produtivo, além de beneficiar o meio ambiente com a diminuição da captação de água para usos pouco nobres.

Concluindo, para temperaturas na faixa de 18 °C a 25 °C o reúso com proporção de 0,4 contribuiria com diminuição acima de 80%, atingindo até 98% de emissão de GEE em CO₂ equivalente na estocagem dos dejetos nas instalações.

Por fim, conclui-se que a prática de reúso com efluentes ricos em NO₃⁻, além do já conhecido ganho ambiental proporcionado pela economia do recurso hídrico, se praticada da forma correta, pode reduzir consideravelmente a emissão de GEE e consequentemente os impactos ambientais da produção de suínos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da inserção de NO_3^- na diminuição da volatilização de H_2S ;
- Avaliar o efeito em longo prazo do reúso sobre o crescimento de micro-organismos patogênicos;
- Avaliar a influência do NO_2^- na emissão de GEE;
- Estudar as cinéticas de formação de ACCC com inibidores de metanogênese;
- Avaliar o sistema em escala piloto fazendo a quantificação dos GEE;
- Estudar o efeito em longo prazo do reúso de efluentes com NO_3^- .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADOUANI, N., *et al.* Effect of the carbon source on N₂O emissions during biological denitrification. **Resources Conservation and Recycling**. v. 54, p. 299–302, 2010.

AGUILAR, A.; CASAS, C.; LEMA, J. M. Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: kinetics and inhibition. **Wat. Res.** v. 29, n. 2, p. 505-509, 1995.

AHN, J. H., *et al.* N₂O Emissions from Activated Sludge Processes, 2008-2009: Results of a National Monitoring Survey in the United States. **Environmental Science Technology**. v. 44, p. 4505–4511, 2010.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

ANTHONISEN, A.C., *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal WPCF**. V. 48. p. 835-852, 1976.

BAEK, S.; YIN, C.; LEE, S.; Aerobic nitrate respiration by a newly isolated phenol-degrading bacterium, *Alcaligenes* strain P5, **Biotechnology Letters**, V. 23, p. 627 a 630, 2001.

BAILEY, R.; *et al.* **Chemistry of the Environment**, 2. ed., San Diego-California, Ed. Elsevier, 835p, 2002. ISBN 978-0-12-073461-0.

BAKER, S. C., *et al.* Molecular genetics of the genus *Paracoccus*: metabolically versatile bacteria with bioenergetic flexibility. **Microbiol. Mol. Biol. Rev.** v. 62, p. 1046–1078, 1998.

BERGMAN E. N. Energy contributions of volatile fatty acids from the gastrointestinal tract in various species. **Physiol.** v. 70, p. 567-590, 1990.

BERNAL, M. P., *et al.* Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. **Agr. Ecosyst. Environ.** v. 69,175–189, 1998.

BERNET, N.; DELGENES, N.; MOLETTA, R. Denitrification by anaerobic sludge in piggery wastewater. **Environmental Technology.** v. 17, p. 293-300, 1996.

BILLOTA, P.; KUNZ, A. Swine manure post-treatment technologies for pathogenic organism inactivation. **Engenharia Agrícola** (Impresso). v. 33, p. 422-431, 2013.

BIXIO, D. *et al.* Wastewater reuse in Europe. **Desalination**, v.187, n.1-3, p.89-101. 2006.

BORTOLI, M. *et al.* Emissão de óxido nitroso nos processos de remoção biológica de nitrogênio de efluentes. **Revista da Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.17 p. 1-6, 2012.

BORTOLI, M. **Partida, operação e otimização de um sistema de nitrificação/desnitrificação visando à remoção de nitrogênio de efluente da suinocultura pelo processo Ludzack-Ettinger modificado.** 2010. 155 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRADFORD, S.A., *et al.* Reuse of concentrated animal feeding operation wastewater on agricultural lands. **Journal of Environmental Quality.** v. 37 (supplement), p. 97–115, 2008.

BRETTAR, I.; HOFLE, M.G.; Nitrous oxide producing heterotrophic bacteria from the water column of the central Baltic: abundance and molecular identification. **Marine Ecology Progress Series** v. 94, p. 253-265, 1993.

BURTON C. H.; TURNER C.; **Manure Management: Treatment Strategies for Sustainable Agriculture.** Silsoe Research Institute. 2nd ed. Wrest Park, Silsoe, Bedford, UK, 2003.

CANDELA, L., *et al.* Assessment of soil and groundwater impacts by treated urban wastewater reuse. A case study: Application in a golf course (Girona, Spain). **Science of the Total Environment** 374, p. 26–35, 2007.

CASTIGNETTI, D.; HOLLOCHER, T. C. Heterotrophic Nitrification Among Denitrifiers, **Applied and Environmental Microbiology**, v. 47, n.º. 4, p. 620-623, 1984.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte. Ed. UFMG, 2º ed., 2007, 379p.

CONN, K. L.; TOPP, E.; LAZAROVITS, G. Factors Influencing the Concentration of Volatile Fatty Acids, Ammonia, and Other Nutrients in Stored Liquid Pig Manure. **Journal of Environmental Quality**. v. 36, No. 2, p. 440-447, 2007.

CONNORS, K. A. **Binding Constants, The Measurement of Molecular Complex Stability**, John Wiley & Sons, New York, NY, 1987; p. 50-65.

CZEPIEL, P.; CRILL, P.; HARRISS, R. Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 9, p. 2352-2356, 1995.

DARTORA, V.; PERDOMO, C. C.; TUMELETO, I. L. Manejo de dejetos de suínos. **Boletim Informativo Pesquisa BIPERS, Embrapa Suínos e Aves/Extensão-EMATER-RS**, n.11, ano 7, 1998.

DE LA TORRE, A. I., *et al.* Ecotoxicological evaluation of pig slurry. **Chemosphere**, v.41, n.10, p.1629-1635. 2000.

EASTMAN, J. A.; FERGUSON, J. F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. **J. Water Pollut. Contam. Fed.** 53, 352–366, 1981.

ELEFSINIOTIS, P.; WAREHAM, D.G. Utilization patterns of volatile fatty acids in the denitrification reaction. **Enzyme Microb. Technol.**, 41, 1-2, 92-97, 2007.

ELEFSINIOTIS, P.; WAREHAM, D. G.; SMITH, M. O. Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification. **J. Biotechnol.** Vol. 114, Pag. 289–297, 2004.

EVANS, G. M.; FURLONS, J. C. **Environmental Biotechnology: Theory and Application.** 2nd Edition, West Sussex, UK, John Wiley & Sons Ltd. 293 pages. ISBN: 978-0-470-97538-1, 2011.

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. Disponível em: <http://sbera.org.br/sigera2009/downloads/obras/098.pdf>

FONGARO, G., *et al.* Utility of specific biomarkers to assess safety of swine manure for biofertilizing purposes. **Science of the Total Environment.** v. 479-480, p. 277-283, 2014.

FONSECA, A. F. *et al.* Agricultural use of treated sewage effluents: Agronomic and environmental implications and perspectives for Brazil. **Scientia Agr.**, v.64, n.2, Mar-Apr, p.194-209. 2007.

GABIATTI N. C., *et al.* Comparação entre os sistemas de digestão anaeróbia e nitrificação/ desnitrificação no tratamento de águas residuárias da suinocultura. 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. Disponível em: <http://sbera.org.br/sigera2009/downloads/obras/068.pdf>

GERARDI, M. H. **Wastewater microbiology: nitrification/denitrification in the active sludge process.** 2. ed., Danvers-MA, Ed. Wiley-Interscience, 2002, 194p, ISBN 0-471-06508-0.

GERARDI, M. H. **Wastewater bacteria,** Hoboken, New Jersey, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 2006, 267p, ISBN 978-0-471-20691-0

GRADY, C. P. L. Jr.; DAIGGER, G. T.; LIM, C. H.; **Biological Wastewater Treatment**. 2. ed., New York-NY, Ed. Marcel Dekker, Inc, 1039p, 1999. ISBN 0-8247-8919-9.

GUIVANT, J. Conflitos e negociações nas políticas de controle ambiental: o caso da suinocultura em Santa Catarina, **Ambiente e Sociedade**, ano I, n 2, p. 101-123, 1998.

HALMO, G.; EIMHJELLEN, K. Low temperature removal of nitrate by bacterial denitrification. **Water Research**. v. 15, p. 989-998, 1981.

HANAKI, K.; HONG, Z.; MATSUO, T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. **Water Science and Technology**. v. 26, p. 1027–1036, 1992.

HENZE, M., *et al.* **Wastewater treatment – Biological and chemical process**. Springer Verlag, 2a Edição, Alemanha, 1997.

HER, J. -J.; HUANG, J. -S. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. **Bioresource Technology**, v. 54, p.45-51, 1995.

HUANG, C., *et al.* Effects of Lactobacilli on the Performance, Diarrhea Incidence, VFA Concentration and Gastrointestinal Microbial Flora of Weaning Pigs. Asian-Aust. **J. Anim. Sci.**, v. 17, No. 3 : 401-409, 2004.

IBGE, Sistema de Recuperação Automática de Dados. **IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em 23 de mai. de 2013.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**. Japan, IGES, p. 6.24-6.26, 2006

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC); **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. Cambridge. Cambridge University Press, 2001.

ISOLDI, L. A.; KOETZ, P. R.; Tratamentos biológicos para remoção de matéria carbonada e nitrogenada. **Revista eletrônica Mestr. Educ. Ambient.** ISSN 1517-1256, V. 12. 2004.

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.

JANCZUKOWICZ, W., *et al.* The effect of volatile fatty acids (VFAs) on nutrient removal in SBR with biomass adapted to dairy wastewater. **J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.,** Vol. 48, nº 7, pag. 809-816, 2013.

JOKELA, J. P. Y., *et al.* Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. **Water Research.** v. 36, p. 4079–4087, 2002.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. **Process Biochemistry.** v. 38, p. 1413-1420, 2003.

KHIN, T.; ANNACHHATRE, A.P. Novel microbial nitrogen removal processes. **Biotechnology Advances.** vol 22. p. 519-532, 2004.

KING, S.M.; BARRINGTON, S.; GUIOT, S.R. In-storage psychrophilic anaerobic digestion of swine manure: Acclimation of the microbial community. **Biomass Bioenergy.** V. 35, p. 3719-3726, 2011.

KONZEN, E. A. Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos de suínos e cama de aves. In: **V Seminário Técnico da Cultura de Milho.** 2003 Videira. P. 1-16.

KORNEGAY, E. T., *et al.* Nutrient Characterization of Swine Fecal Waste and Utilization of these Nutrients by Swine. **J. Anim. Sci.,** 44, 608-619, 1977.

KRAPAC, I.G., *et al.*; Impacts of swine manure pits on groundwater quality. **Environ. Poll.** 120. 2002. p. 475-492.

KUNZ, A.; OLIVEIRA, P. A.; HIGARASHI, M. M. **Biodigestores para o tratamento de dejetos de suínos: Influência da temperatura ambiente**. Comunicado técnico 416, 2005a. ISSN 0100-8862.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. **Cadernos de Ciência e Tecnologia (EMBRAPA)**, v. 22, n. 1, p. 651-665, 2005b, Série: 3; ISSN 01041096.

KUNZ, A ; MIELE, M ; STEINMETZ, R . Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5485-5489, 2009a.

KUNZ, A., *et al.* Effect of storage time on swine manure solid separation efficiency by screening. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1815-1818, 2009b.

KUNZ, A., *et al.* Nitrogen removal from swine wastewater by combining treated effluent with raw manure. **Sci. Agric.** v. 69, p. 352-356, 2012.

LUTZHØFT, H. C. H., *et al.* Comparison of VFA titration procedures used for monitoring the biogas process. **Water Research**. v. 54, p. 262-272, 2014.

MAHMOUD, N., *et al.* Solids removal in upflow anaerobic reactors, a review. **Bioresource Technology**, V. 90, pag. 1–9, 2003.

MARCHESAN, J. **A questão ambiental na produção agrícola: Um Estudo Sócio-Histórico-Cultural no Município de Concórdia (SC)**. Dissertação (Mestrado), Universidade Regional do Nordeste do Rio Grande do Sul, Departamento de Pedagogia, 2003.

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.

MARTIN, D., *et al.* Acetate and ethanol as potential enhancers of low temperature denitrification in soil contaminated by fur farms: A pilot-scale study. **Journal of Hazardous Materials**. v. 163, p. 1230–1238, 2009.

MCKEON, M. Cut your slurry costs: new calculations show the difference in manure handling water economies reduce the volume for disposal. **Pig International**, p. 22-24, oct. 2008. Disponível em: <http://www.wattagnet.com/4583.html> Acesso em 25 de Março 2014.

MENDONÇA, L. C. **Microbiologia e Cinética de Sistemas de Lodos Ativados como Pós-tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio de Leito Expandido**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2002.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and reuse**. 4th ed. New York, Ed. McGraw Hill USA, 2003, 1819p.

MIELE, M.; MIRANDA, C. R de; O desenvolvimento da agroindústria brasileira de carnes e as opções estratégicas dos pequenos produtores de suínos do Oeste Catarinense no início do século 21. In: **CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS; A pequena produção rural e as tendências do desenvolvimento agrário brasileiro: Ganhar tempo é possível?** 1. ed., Brasília, CGEE, 2013, 264p, ISBN 978-85-60755-50-9.

MILLER, D. N.; VAREL, V. H. Swine manure composition affects the biochemical origins, composition, and accumulation of odorous compounds. **J. Anim. Sci.** 81, 2131–2138, 2003.

MILLER, G. W. Integrated concepts in water reuse: managing global water needs. **Desalination**, v.187, n.1-3, Feb 5, p.65-75. 2006.

MIRANDA, C. R. de; COLDEBELLA, A.; **Aspectos produtivos e ambientais da suinocultura desenvolvida na sub-bacia do Lajeado Fragosos**. Concórdia: EMBRAPA – CNPSA, 2005. 22p.

MOIR, J. W.; WOOD, N. J. Nitrate and nitrite transport in bacteria. **Cell. Mol. Life Sci.** v. 58, p. 215 a 224, 2001.

MORAL, R., *et al.* Characterisation of the organic matter pool in manures. **Bioresource technology**, v. 96, 153-158, 2005.

MORLEY, N.; BAGGS, E.M. Carbon and oxygen controls on N₂O and N₂ production during nitrate reduction **Soil Biology & Biochemistry.** v. 42, p. 1864-1871, 2010.

MULDER, A. *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized reactor. **FEMS Microbiol. Ecol.**, v. 16, p. 177-184, 1995.

NYACHOTI, C. M.; CONNOR, M. L.; KIARIE, E.; Water Use by Manitoba Pig Operations. Pages 106-126 in D. Flaten, K.Wittenberg, and Q. Zhang. **A report on current knowledge of key environmental issues related to hog production in Manitoba.** Commissioned by the Manitoba Clean Environment Commission, MB, Canada, 2007.

NYACHOTI, C.M.; KIARE, E.; Water in Swine Production: a Review of its Significance and Conservation Strategies. in: **Manitoba Swine Seminar Archives.** Winnipeg, Manitoba, 2010. <http://www.gov.mb.ca/agriculture/livestock/pork/pdf/swineseminar2010/bab24s13.pdf>

O'CONNOR, G. A.; ELLIOTT, H. A.; BASTIAN, R. K. Degraded water reuse: an overview. **J. Environ. Qual.** v. 37, 157-168, 2008.

OTTE, S., *et al.* Nitrous Oxide Production by *Alcaligenes faecalis* under Transient and Dynamic Aerobic and Anaerobic Conditions. **Applied and Environmental Microbiology.** v. 62, n. 7, p. 2421-2426, 1996.

PALHARES, J. C. P. O manejo hídrico na produção de suínos. 2011. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/905188/1/Aguasui nos.pdf> Acesso em 25 de Março de 2014.

PALHARES, J. C. P. Manejo nutricional, **Suinocultura Industrial**, V. 210, n° 9, p. 32 – 40, dez. 2008.

PATUREAU, D., *et al.* Denitrification under various aeration conditions in *Comamonas sp.*, strain SGLY2, **FEMS Microbiology Ecology**, 1994, DOI 10.1111/j.1574-6941.1994.tb00092.x

PAVLOSTATHIS, S. G.; GIRALDO-GOMEZ, E. Kinetic of anaerobic treatment. **Water Sci. Technol.** V. 24, n. 8, p. 35–59, 1991.

PERDOMO, C.C.; OLIVEIRA, P.A.V.; KUNZ, A. Metodologia sugerida para estimar o volume e a carga de poluentes gerados em uma granja de suínos. **Comunicado Técnico**. Concórdia: CNPSA/ EMBRAPA. n° 332, p 1-6, 2003.

PILLON, C.N., *et al.*, Diagnóstico das propriedades suinícolas da área de abrangência do consórcio Lambari. **Embrapa. Documentos 84**, 33p., 2003.

POPOVIC, O.; JENSEN, L.S. Storage temperature affects distribution of carbon, VFA, ammonia, phosphorus, copper and zinc in raw pig slurry and its separated liquid fraction. **Water Res.**, V. 46, p. 3849-3858, 2012.

RIVETT, M.O., *et al.* Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. **Water Research**. v. 42, p. 4215–4232, 2008.

ROPPA, L. Brasil: Consumo de carne passado a limpo! **Aveworld**. n° 32, p. 10-14, fev/mar 2008.

SAFLEY, JR. L. M.; WESTERMAN, P.W. Low-temperature digestion of dairy and swine manure. **Bioresource Technology**. V.47, p. 165-171, 1994.

SAS INSTITUTE INC. System for Microsoft Windows, Release 9.1, Cary, NC, USA, cd-rom, 2002-2003.

SCHIERHOLT NETO, G.F., *et al.* Análise por injeção em fluxo para determinação de nitrato e nitrito em amostras de águas e dejetos de animais. In: **XI Encontro Nacional sobre Metodologias de Laboratório da Embrapa - ANAIS - Documentos 112**. Concórdia: *EMBRAPA*, 2006. p. 35-35. 2006.

SCHMITT, H., *et al.* Effects of antibiotics on soil microorganisms: time and nutrients influence pollution-induced community tolerance. **Soil Biol. Biochem.**, v.37, n.10, p.1882-1892. 2005.

SCHALK-OTTE, S., *et al.* Nitrous oxide production by *Alcaligenes Faecalis* during feast and famine regimes. **Water Research**. V. 34, n.º. 7, p. 2080-2088, 2000.

SLIEKERS, A. O. *et al.* Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. **Water Res.**, v. 36, p. 2475-2482, 2002.

SORVALA, S., *et al.* Water sources and quality at livestock farms in Finland. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 6, n.2, p. 411-417, 2008.

SPANNING, R. J. M.; RICHARDSON, D. J.; FERGUSON, S. J. Introduction to the Biochemistry and Molecular Biology of Denitrification. In: BOTHE, H.; FERGUSON, S. J.; NEWTON, W. E.; **Biology of the Nitrogen Cycles**, 1. ed., Amsterdam, Ed. Elsevier, 2007, 452p, ISBN 978-0-444-52857-5.

STULL, C. L., *et al.* Assessment of bacteria and mycotoxins in feed and coliforms in water offered to high and low performing commercial growing hogs in California. **Prof. Anim. Sci.**15: 94-99, 1999.

SUTKA, R.L., *et al.* Distinguishing nitrous oxide production from nitrification and denitrification on the basis of isotopomer abundances. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 72, n. 1, p. 638-644, 2005.

SUTTON, P. M.; MURPHY, K. L.; DAWSON, R. N. Low-Temperature Biological Denitrification of Wastewater. **Journal of Water Pollution Control Federation**. v. 47, n. 1, p. 122-134, 1975.

TALLEC, G.; GARNIER, J.; BILLEN, G.; GOUSAILLES, M. Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2200-2209, 2008.

TALLEC, G., *et al.* Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level. **Water Research**, v. 40, n. 15, p. 2972-2980, 2006.

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.

THOERN, M.; SOERENSSON, F. Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal. **Water Research**. v. 30 n. 6, p. 1543–1547, 1996.

TSUNEDA, S., *et al.* Effect of salinity on nitrous oxide emission in the biological nitrogen removal process for industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. v. 119, n.1-3, p. 93-98, 2005.

UCISIK, A. S.; HENZE, M. Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids. **Water Res.**, V. 42, p. 3729–3738, 2008.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA. **Livestock and poultry: World Markets and Trade**, 2013. Disponível em: http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livestock_poultry.pdf

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Nitrogen control**. Washigton, P.C., 1993. ISBN: 1-56676-135-2.

VAN DONGEN, U.; JETTEN, M. S. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater. **Water Sci. Technol.**, n. 44, p.153-160, 2001.

VAN NIEL, E. W. J., *et al.* Competition between heterotrophic and autotrophic nitrifiers for ammonia in chemostat cultures. **FEMS Microbiology Ecology**. v. 102, n. 2, p. 109–118, 1993.

VANOTTI, M. B.; SZOGI A. A. Water quality improvements of wastewater from confined animal feeding operations after advanced treatment. **J. Environ. Qual.** v. 37, p. 86-96, 2008.

VIANCELLI, A., *et al.* Detection of circoviruses and porcine adenoviruses in water samples collected from swine manure treatment systems. **Research in Veterinary Science**. v. 93, p. 538-543, 2012.

VIANCELLI, A., *et al.* Performance of two swine manure treatment systems on chemical composition and on the reduction of pathogens. **Chemosphere (Oxford)**, v. 90, p. 1539-1544, 2013.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**, Rio de Janeiro. Ltc Editora, 6 ed., 462 p., 2002. ISBN 8521613113

WANG, X., *et al.* Long-term effect of temperature on N₂O emission from the denitrifying activated sludge. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 117 n. 3, p. 298-304, 2014.

WARD, D.; McKAGUE, K. Water requirements of livestock. **FactsSheet**. v. 5, p. 07-023, 2007.

WEYNE, G. R.; FERRAZ, G. M.; MOYA, H. D.; **Metodologia para cálculo de pH em soluções aquosas de ácidos fracos monoprotéticos. Uma revisão nos livros de graduação**. Integração. v. 51, p. 371-376, 2007.

WICHT, H. A model for predicting nitrous oxide production during denitrification in activated sludge. **Water Science Technology**. v. 34, n. 4-5, p. 99–106, 1996.

WIESMANN, U.; CHOI, I. S.; DOMBROWSKI, E. M. **Fundamentals of Biological Wastewater Treatment**, Berlin, Ed. WILEY-VCH, 2007, 393p. ISBN 978-3-527-31219-1.

WRAGE, N., *et al.* Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. **Soil Biology & Biochemistry**, 33, p.1723-1732, 2001.

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.

YE R. W.; THOMAS S.; M. Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications. **Current Opinion in Microbiology**. 4, 307–312, 2001.

ZIEMER, C. J., *et al.* Dietary Protein and Cellulose Effects on Chemical and Microbial Characteristics of Swine Feces and Stored Manure. **J. Environ. Qual.** 38, 2138–2146, 2009.

APÊNDICE A

1 PADRONIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE ACCC EM CROMATOGRAFIA GASOSA

1.1 REAGENTES

O padrão misto de ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCC) (número Sigma #46975-U, lote #LB77513) foi adquirido da Supelco (Bellefonte, PA, USA). O ácido octanóico (99%) da marca Sigma (St Louis, MO, USA) foi usado como padrão interno (IS). Ácido acético (99.7%), ácido propiônico (99.5%) e ácido n-butírico (99.0%) grau técnico foram adquiridos de Vetec (Duque de Caxias, RJ, Brazil). Nitrogênio (99.999%), hidrogênio (99.999%), e ar sintético (O₂ 20.0%; N₂ 80.0%) foram fornecidos por Linde Gás (Barueri, SP, Brazil).

1.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

A determinação dos ACCC foi realizada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo gasoso da marca Varian CP-3800 (Walnut Creek, CA, USA) equipado com um injetor split/splitless (série CP-1177), um detector de ionização em chama (FID), um amostrador automático Varian CP-8100. As amostras foram injetadas no modo split a uma razão de 1:5. Um inlet liner (splitless com cone, 78.5 mm x O.D. 6.5 mm x diâmetro interno de 4 mm) empacotado com lã de vidro foi utilizado na porta de injeção.

As separações foram realizadas por uma coluna capilar de sílica da marca Restek Corporation (Bellefonte, PA, USA) modelo Rtx-Wax com comprimento de 30 m x 0,25 mm diâmetro interno revestida com filme de 0,25 µm de espessura de fase estacionária, Carbowax® polyethylene glycol.

O forno foi programado para aquecimento da seguinte forma: 80 °C por 1 min, subindo para 180 °C a uma taxa de aquecimento de 8 °C min⁻¹, após aumentado para 200 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, e finalmente mantido a 200 °C por 2 min.

Foi utilizado como gás de arraste Nitrogênio a uma vazão de 3.0 mL min⁻¹ obtendo velocidade linear de 51.2 cm sec⁻¹. A temperatura do injetor foi 250 °C e a temperatura do detector FID foi 280 °C. As vazões de ar sintético, H₂, e N₂ no detector FID foram 300, 30, e 30 mL min⁻¹.

Os dados gerados foram avaliados utilizando o software Star Chromatography Workstation versão 6.41 (Varian).

1.3 FATOR DE RESPOSTA RELATIVA

O detector de hibridização em chama (FID) apresenta uma particularidade quanto a quantificação de compostos orgânicos. O detector apresenta grande aplicabilidade, alta sensibilidade e seletividade, estabilidade e uma ótima resposta linear.

Na combustão dos compostos orgânicos são gerados íons, essa ionização é propiciada pela alta temperatura da chama de hidrogênio e a resposta do detector é influenciado pela adequada mistura de ar e hidrogênio na chama além da quantidade de carbonos presentes no analito.

Pelo fato de que a quantidade de carbonos presentes no analito influenciarem a resposta do detector se faz necessário uma correção da resposta de cada composto frente ao composto de interesse. No caso da técnica utilizada com padronização interna, essa correção da resposta do detector é realizada frente a resposta de um padrão interno (PI).

Essa correção é chamada de fator de resposta relativa (FRR), que é utilizada para a quantificação de cada composto de interesse.

1.4 PROCEDIMENTO DE PREPARO DE AMOSTRA

As amostras foram preparadas em tubo Eppendorf de 2 mL, onde foram adicionados 200 μL de H_3PO_4 10% (v/v) em solução aquosa, 750 μL de 200 mg L^{-1} de solução etanólica de ácido octanóico (PI), e 750 μL de jeto líquido de suíno (amostra).

A suspensão resultante foi agitada em vortex por 3 segundos para mistura, e centrifugada por 11 minutos a 13.000 g. Após, o sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana de 0,22 μm de porosidade (25 mm Millex-GV, membrana hidrofílica em PVDF, Millipore) para um tubo tipo vial de 2,0 ml para cromatografia. Da solução resultante 1 μL foi diretamente injetado no sistema CG. Quando necessário, as amostras preparadas nos vials foram estocadas a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ antes da análise. A concentração de cada ACCC foi calculada utilizando a Equação 1.

$$\text{ACCC (mg l}^{-1}\text{)} = \frac{(\text{A}_{\text{ACCC}} \div \text{A}_{\text{PI}}) \times \text{C}_{\text{PI}} \times 2}{\text{FRR}_{\text{ACCC}}} \quad \text{Equação 1}$$

A_{ACCC} = área do ACCC de interesse;

A_{PI} = área do PI;

C_{PI} = concentração do padrão interno na amostra (100 mg L^{-1});

FRR_{ACCC} = fator de resposta relativa para cada ACCC.

1.5 PREPARO DA AMOSTRA PARA O TESTE DE RECUPERAÇÃO E VALIDAÇÃO

A amostra (dejetos de suínos) utilizada neste estudo foi coletada no sistema de tratamento de dejetos suínos da Embrapa Suínos e Aves localizada em Concórdia, SC, Brasil. Para produzir uma amostra representativa da matriz estudada com um índice baixo de ACCC e sem atividade microbiana, a amostra foi tratada da seguinte forma: previamente, em um cadinho de porcelana, foram secos 100 g de dejetos de suínos a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. Após, 0,5 mL de H_3PO_4 40% foi adicionado para reduzir o pH.

Após, a amostra foi homogeneizada e seca novamente sob a mesma temperatura por 6 h. Aproximadamente 7 g dos sólidos resultantes foram ressuspensos em 1000 mL de água ultra pura e homogeneizados com agitador mecânico por 48 h. A alcalinidade foi corrigida com a dissolução de 4 g de Na_2CO_3 no dejetos. Esta amostra foi utilizada no teste de recuperação e validação método proposto.

2 RESULTADOS

2.1 PADRONIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA ACCC EM DEJETOS DE SUÍNOS

A técnica avaliada baseia-se na utilização da padronização interna para quantificação dos ACCC, ou seja, se utiliza um composto padrão, que não é encontrado na amostra, para quantificação relativizada a este composto. Foi optado pela utilização do ácido octanóico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) por apresentar as mesmas propriedades dos analitos de interesse e não ser encontrado na amostra a ser analisada.

Uma vez que a determinação é indireta, através da quantificação do padrão interno, se faz necessária a correção da resposta do detector

para o padrão interno frente a resposta do detector para cada um dos analitos de interesse. Essa correção é realizada pelo fator de resposta relativa (FRR).

Uma vez que se obtém o FRR se pode quantificar cada um dos analitos de interesse relativizados pela quantificação do padrão interno.

2.1.1 Fator de resposta relativa

O FRR é calculado através da resposta do detector para cada um dos analitos em questão. Nesse caso, foi utilizado CG equipado com detector FID, esse detector apresenta diferentes respostas relativas ao número de carbonos presentes na molécula.

Como pode ser observado na Figura 1 o FRR é relativizado frente ao padrão interno (ácido octanóico) e percebe-se claramente que a resposta do detector aumenta com o número de carbonos encontrados no analito.

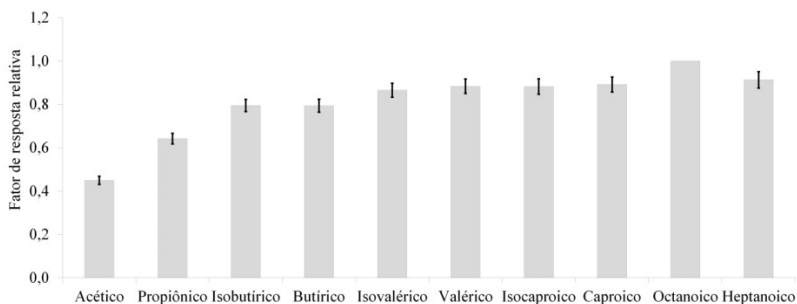


Figura 1 – Fator de resposta relativa para cada um dos analitos estudados.

Os valores dos FRR para cada analito podem ser observados na Tabela 1, com desvio padrão, coeficiente de variação, intervalo de confiança, valores mínimos e máximos dos respectivos FRR.

Tabela 1 – Valores do FRR para cada analito de interesse.

Ácido	Média (n = 9)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)	Intervalo de confiança (95%)	Mínimo	Máximo
Acético	0,450	0,024	5,43%	0,019	0,431	0,468
Propiônico	0,642	0,032	5,01%	0,025	0,617	0,667
Isobutírico	0,795	0,037	4,63%	0,028	0,767	0,823
Butírico	0,794	0,039	4,92%	0,030	0,764	0,824
Isovalérico	0,866	0,042	4,88%	0,032	0,833	0,898
Valérico	0,884	0,044	4,92%	0,033	0,850	0,917
Isocapróico	0,883	0,046	5,26%	0,036	0,847	0,918
Capróico	0,892	0,045	5,02%	0,034	0,857	0,926
Octanóico	1,000					
Heptanóico	0,913	0,049	5,35%	0,038	0,876	0,951

2.1.2 Testes de recuperação

Nos testes de recuperação foram realizados em 5 níveis diferentes com o objetivo de tornar o método o mais flexível possível para a análise dos ACCC em dejetos de suínos.

Na Tabela 2 podem ser observados os valores de recuperação para cada um dos níveis de concentração estudados.

Os resultados de recuperação se mostraram significativamente satisfatórios para o método estudado, dadas às circunstâncias de simplicidade e robustez do método, além da extrema complexidade da matriz de estudo.

Tabela 2 – Valores de recuperação para cada ACCC estudado.

ACCC	Média (n = 9)	σ	Coefficiente de variação (%)	Intervalo de confiança (95%)	Mínimo	Máximo
Acético	96,23	7,81	8,12	3,22	93,01	99,46
Propiônico	94,61	4,93	5,21	2,04	92,57	96,64
Isobutírico	98,31	2,28	2,32	0,94	97,37	99,25
Butírico	95,98	4,40	4,58	1,82	94,16	97,79
Isovalérico	96,31	2,29	2,37	0,94	95,37	97,26
Valérico	94,40	2,77	2,93	1,14	93,25	95,54
Isocapróico	94,15	2,43	2,58	1,00	93,15	95,15
Capróico	95,37	2,43	2,55	1,00	94,37	96,38
Heptanóico	94,25	2,16	2,29	0,89	93,36	95,14

APÊNDICE B

Concentrações de COS durante os ensaios de cinética de desnitrificação no DFS.

Concentração de COS (mg L ⁻¹)										
Temperatura 25 °C										
t (h)	Relação COS/N-NOx 2		Relação COS/N-NOx 3		Relação COS/N-NOx 5		Relação COS/N-NOx 10		Relação COS/N-NOx 20	
	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ
0	2040,5	43,3	2133,9	54,8	2120,3	66,5	2054,4	79,8	2019,1	39,7
8	1953,4	46,1	2008,3	57,2	2066,8	76,3	2033,8	74,3	2016,5	39,5
16	1746,7	61,0	1969,3	57,3	2051,0	70,6	1988,9	80,8	2013,9	37,3
24	1605,5	63,9	1800,5	65,2	1983,7	57,2	1984,4	71,1	1997,5	32,8
48	1287,2	45,0	1574,2	76,9	1776,4	68,3	1927,1	71,1	1966,3	38,9
Temperatura 18 °C										
t (h)	Relação COS/N-NOx 2		Relação COS/N-NOx 3		Relação COS/N-NOx 5		Relação COS/N-NOx 10		Relação COS/N-NOx 20	
	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ
0	1783,0	60,0	1688,2	75,7	1695,3	20,1	1791,1	66,6	1642,9	61,8
8	1682,5	66,7	1611,4	84,0	1650,1	20,4	1774,9	66,4	1635,2	62,7
16	1583,7	57,3	1537,2	75,4	1605,3	21,3	1757,0	65,8	1629,2	60,7
24	1472,1	56,9	1486,9	92,1	1555,1	16,7	1741,8	67,1	1621,3	60,6
48	1181,2	70,6	1263,5	93,5	1406,4	15,8	1692,1	66,6	1599,9	60,0
Temperatura 10 °C										
t (h)	Relação COS/N-NOx 2		Relação COS/N-NOx 3		Relação COS/N-NOx 5		Relação COS/N-NOx 10		Relação COS/N-NOx 20	
	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ
0	1247,7	52,5	1216,7	46,9	1276,6	40,4	1219,1	47,8	1213,0	49,3
8	1221,2	44,5	1205,8	42,0	1269,2	33,8	1214,6	46,8	1210,7	49,6
16	1173,8	42,7	1180,5	43,8	1247,1	44,9	1209,0	47,3	1206,4	49,5
24	1146,2	51,8	1148,1	49,7	1226,1	41,3	1204,7	48,3	1202,3	48,5
48	999,0	51,0	1057,7	40,3	1151,7	47,6	1178,5	47,4	1191,3	50,7

σ = desvio padrão