

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**USO DE ZEÓLITAS NATURAIS PARA MITIGAR A
VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA NA FASE INICIAL
DA COMPOSTAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE
SUÍNOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Diego Antonio Giacomini

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

PPGCS/UFSM, RS

GIACOMINI, Diego Antonio

Mestre 2014

USO DE ZEÓLITAS NATURAIS PARA MITIGAR A VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA NA FASE INICIAL DA COMPOSTAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS

Diego Antonio Giacomini

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Biodinâmica e Manejo do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre em Ciência do Solo

Orientador: Dr. Celso Aita

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**USO DE ZEÓLITAS NATURAIS PARA MITIGAR A VOLATILIZAÇÃO
DE AMÔNIA NA FASE INICIAL DA COMPOSTAGEM DE DEJETOS
LÍQUIDOS DE SUÍNOS**

elaborada por
Diego Antonio Giacomini

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

COMISSÃO EXAMINADORA

Celso Aita, Dr.
(Presidente/Orientador)

Stefen Barbosa Pujol, Dr. (UFSM)

Carlos Augusto Posser Silveira, Dr. (Embrapa)

Santa Maria, 15 de janeiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo a Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais Lauri e Izabel pelos ensinamentos, amor, incentivo, carinho, educação. Ao meu irmão Douglas pela amizade, convivência, apoio e companheirismo. Amo muito vocês.

A minha amada esposa Camila pelo companheirismo, amizade e por me acompanhar na construção e realização de meus sonhos. Por todo seu apoio, carinho, dedicação e por proporcionar a vinda da nossa filha Érica. Amo muito Você!

Ao professor Celso Aita pela orientação e auxílio durante a execução deste trabalho.

Ao professor Sandro Giacomini pelas orientações e sugestões.

Aos amigos e pós-graduandos do LABCEN, Stefen Pujol, Rogério Gonzatto, Alexandre Doneda, Rafael Cantú, Alessandra Bacca, Paola Milanesi, Daniela Santos, Ezequiel (Keko), Eduardo Lorensi, Guilherme, Alex, Redin e Pedro pela amizade, ajuda apoio e momentos de boas risadas. Todos vocês de alguma forma ajudaram para que este trabalho fosse realizado. A todos os colegas do PPGCS.

Aos amigos e bolsistas do LABCEN, Alexandre (Tocaio), Adônis, Roberto, Géssica (Gé), Indiará (Indi), Marlon, Laila, Maicon, e Stevan (CBT). Sem vocês este trabalho não teria sido realizado. A qualidade de nosso trabalho reflete a nossa união. Sou grato a cada um de vocês que não mediram esforços para a melhor execução do trabalho.

Aos amigos e bolsistas Ricardo (Piozão) e Luis (Piozinho) (*in memoriam*) pelos bons momentos de alegria e bom humor. Muito obrigado meus amigos.

Aos funcionários e amigos do Departamento de Solos, Michel, Rose, Paulo Giacomini (Paulinho), Possobon, Luis Finamor (Fina), Héverton e Eunice pelo auxílio e amizade.

A Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A todos vocês, obrigado!

Sábio é o ser humano que tem coragem de ir diante do espelho da sua alma para reconhecer seus erros e fracassos e utilizá-los para plantar as mais belas sementes no terreno de sua inteligência.

Augusto Cury

Todas as flores do futuro estão nas sementes de hoje.

Provérbio chinês

Se você pensar que pode ou que não pode, de qualquer forma, você estará certo.
Henry Ford

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

USO DE ZEÓLITAS NATURAIS PARA MITIGAR A VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA NA FASE INICIAL DA COMPOSTAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS

AUTOR: DIEGO ANTONIO GIACOMINI

ORIENTADOR: CELSO AITA

Data e local da defesa: Santa Maria, 15 de janeiro de 2014.

As perdas gasosas de nitrogênio (N) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), principalmente por volatilização de amônia (NH₃), têm implicações ambientais e econômicas importantes, necessitando de alternativas tecnológicas para sua mitigação. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência das zeólitas naturais clinoptilolita e estilbita utilizadas em diferentes doses, e variação de granulometria e frequência de adição da clinoptilolita, em mitigar as perdas de NH₃ na fase inicial da compostagem de DLS. Para isso, foram conduzidos experimentos em escala piloto, com duração entre 14 e 17 dias, em que cada zeólita foi adicionada em doses crescentes, de 5, 10 e 20% (m/v), aos DLS, sobre um substrato constituído pela mistura de serragem (70%) e maravalha (30%). Em cada experimento foram realizadas entre três e quatro aplicações de DLS, com ou sem adição de zeólitas, seguidas de revolvimento simultâneo, além de três ou quatro revolvimentos adicionais no composto. Todos esses experimentos foram alocados nos dois artigos que compõem esta dissertação. Ambas zeólitas testadas reduziram as emissões de NH₃ quando comparadas ao tratamento testemunha, somente com a aplicação de dejetos, sendo que a eficiência em mitigar a emissão de amônia esteve diretamente relacionada à dose utilizada para as duas zeólitas e também à frequência de adição para a clinoptilolita. A clinoptilolita apresentou maior eficiência em reduzir a emissão de amônia do que a estilbita e não apresentou diferença entre as granulometrias avaliadas. Na variação média de todos os experimentos, a redução nas emissões de NH₃ que a clinoptilolita e a estilbita proporcionaram em relação aos DLS sem zeólitas foi entre 24 a 76% e 8 a 37%, respectivamente. Os resultados deste trabalho evidenciam o alto potencial das zeólitas naturais, principalmente da clinoptilolita, em mitigar a volatilização de NH₃ durante a compostagem de DLS.

Palavras-chave: perda de nitrogênio, clinoptilolita, estilbita, emissão de NH₃.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria

USE OF NATURAL ZEOLITES TO MITIGATE AMMONIA VOLATILIZATION INITIAL PHASE OF COMPOSTING OF PIG SLURRY

AUTHOR: DIEGO ANTONIO GIACOMINI

ADVISOR: CELSO AITA

Date: Santa Maria, 2014-01-15.

Gaseous losses of nitrogen (N) during composting of pig slurry (PS), mainly due to volatilization of ammonia (NH₃), have important environmental and economic implications, requiring technological alternatives for their mitigation. The objective of this study was to evaluate the efficiency of natural zeolites clinoptilolite and stilbite at different doses and in different particle sizes and frequency of addition of clinoptilolite, to mitigate the losses of NH₃ in the initial phase of PS composting. For this, experiments were conducted in a pilot scale, lasting between 14 and 17 days, wherein each zeolite was added at increasing doses of 5, 10 and 20% (w / v), the PS formed on a substrate by mixing sawdust (70%) and shavings (30%). In each experiment was performed three to four applications of PS, with or without addition of zeolites, followed by simultaneous plowing, plus three or four additional turnings in the compound. All these experiments were divided in two articles that make up this dissertation. NH₃ emissions were reduced with Zeolites when compared to the control treatment only with the application of manure, and the efficiency was directly related to the dose and frequency for both zeolites addition to clinoptilolite. The clinoptilolite was more efficient in reducing ammonia emissions than stilbite and showed no differences between the analyzed particle sizes. The average of all experiments, the reduction in NH₃ emissions that clinoptilolite and stilbite provided regarding PS without zeolites was between 24-76% and 8-37%, respectively. These results demonstrate the high potential of natural zeolites, mainly clinoptilolite in mitigating NH₃ volatilization during composting of PS.

Keywords: nitrogen losses, clinoptilolite, stilbite, NH₃ emission.

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO I

Figura 1. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem dos dejetos líquidos de suínos (DLS), com e sem adição das zeólitas clinoptilolita (CLP) e estilbita (STI) nas doses de 5 e 10%. As barras verticais (b) e as letras maiúsculas e minúsculas (d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (a, b) indicam os momentos de adição dos DLS + zeólitas e de revolvimento da massa de compostagem.27

Figura 2. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), fator de emissão de N-NH₃ (c) e relação dos valores acumulados de NH₃ entre os tratamentos com e sem o uso de coolers para circulação do ar no interior das câmaras usadas para captar N-NH₃ durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS). As barras verticais (b) e as letras maiúsculas e minúsculas (c) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (a, b) indicam os momentos de adição dos DLS + zeólitas e de revolvimento da massa de compostagem.....31

Figura 3. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), com e sem adição das zeólitas clinoptilolita (CLP) e estilbita (STI) nas doses de 10 e 20%. As barras verticais (b) e as letras maiúsculas e minúsculas (d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (a, b) indicam os momentos de adição dos DLS + zeólitas e de revolvimento da massa de compostagem.32

Figura 4. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem adição das zeólitas clinoptilolita e estilbita na dose de 20%. As barras verticais (b) e as letras maiúsculas e minúsculas (d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (a, b) indicam os momentos de adição dos DLS + zeólitas e de revolvimento da massa de compostagem.34

ARTIGO II

Figura 1. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem adição única da zeólita clinoptilolita fina ou grossa na dose de 20%. As barras verticais (em b) e as letras maiúsculas e minúsculas (em d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (em a e b) indicam os momentos de adição dos DLS e de revolvimento da massa de compostagem.50

Figura 2. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem adição da zeólita clinoptilolita grossa na dose de 20%. As barras verticais (em b) e as letras maiúsculas e minúsculas (em d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (em a e b) indicam os

momentos de aplicação dos DLS e adição de zeólita e de revolvimento da massa de compostagem.....52

Figura 3. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com adições de zeólita simultâneas a uma ou a três aplicações de dejetos e sem adição da zeólita clinoptilolita grossa na dose de 20%. As barras verticais (em b) e as letras maiúsculas e minúsculas (em d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (em a e b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS + zeólitas e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem..54

Figura 4. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com diferentes frequências de adição da zeólita clinoptilolita grossa na dose de 20%. As barras verticais (em b) e as letras maiúsculas e minúsculas (em d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (em a e b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS + zeólitas e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem.57

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

- Tabela 1.** Principais características do substrato e dos dejetos líquidos de suínos (DLS) utilizados nas aplicações realizadas em cada experimento. Santa Maria/RS, 2013.....22
- Tabela 2.** Sequência e intervalos de aplicações de dejetos líquidos de suínos ao substrato e de revolvimentos da massa de composto, durante a condução de cada experimento.23
- Tabela 3.** Número de avaliações da volatilização de amônia (NH₃) realizadas nos experimentos 1, 2 e 3 e o momento de cada coleta.25

ARTIGO II

- Tabela 1.** Principais características do substrato e dos dejetos líquidos de suínos (DLS) utilizados nas aplicações realizadas em cada experimento simulando a compostagem. Santa Maria/RS, 2013.....44
- Tabela 2.** Número de avaliações da volatilização de amônia (NH₃) realizadas nos experimentos 1, 2, 3 e 4 e o momento de cada coleta.47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	13
2. ARTIGO I - ZEÓLITAS NATURAIS PARA MITIGAR AS EMISSÕES DE AMÔNIA DURANTE A COMPOSTAGEM DE DEJETOS DE SUÍNOS EM ESCALA PILOTO: EFEITO DA ESPÉCIE E DA DOSE DE ZEÓLITAS	18
2.1 Resumo	18
2.2 Abstract	18
2.3 INTRODUÇÃO	19
2.4 MATERIAL E METODOS	21
2.4.1. Localização e instalações.....	21
2.4.2. Substratos, dejetos de suínos e zeólitas naturais utilizadas	21
2.4.3. Experimentos, tratamentos e delineamento experimental	23
2.4.4 Avaliação da volatilização de amônia	24
2.4.5. Análise estatística	26
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
2.5.1. Experimentos 1 e 2: Volatilização de amônia em função da espécie e dose de zeólita ..	26
2.5.2. Experimento 3: Volatilização de amônia em função da espécie de zeólita.....	33
2.6 CONCLUSÕES	35
2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
3. ARTIGO II – INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA E PERIODICIDADE DE ADIÇÃO DA ZEÓLITA CLINOPTILOLITA SOBRE A EMISSÃO DE AMÔNIA NA FASE INICIAL DA COMPOSTAGEM DE DEJETOS SUÍNOS	40
3.1 Resumo	40
3.2 Abstract	40
3.3 INTRODUÇÃO	41
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	43
3.4.1 Localização e instalações.....	43
3.4.2 Substratos, dejetos de suínos e zeólita utilizada nos experimentos.....	43
3.4.3. Experimentos, tratamentos e delineamento experimental	45
3.4.4 Operação do Sistema e avaliações.....	46
3.4.5 Cálculos e Análise estatística	48
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.5.1 Experimento 1: Volatilização de NH ₃ em função da granulometria da zeólita aplicada no início da compostagem	49
3.5.2 Experimento 2: Volatilização de NH ₃ em função da adição de zeólita em todas as aplicações de dejetos	51
3.5.3 Experimento 3: Volatilização de NH ₃ em função da necessidade de adições subsequentes de zeólita à aplicação de DLS sobre o composto	53
3.5.4 Experimento 4: Volatilização de NH ₃ em função da frequência de adição da zeólita clinoptilolita	56
3.6 CONCLUSÕES	58
3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
4. CONCLUSÃO GERAL	61
5. DISCUSSÃO GERAL	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
ANEXO	67

1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento populacional em nível mundial e o conseqüente aumento da demanda de alimentos é uma realidade. Dentro desse contexto, cabe destacar a necessidade de aumentar a produção de carnes, como fonte de proteínas. Embora não seja a carne de suínos a mais consumida em quantidade pelos brasileiros, o país possui o 4º maior plantel de suínos do mundo, com aproximadamente 38 milhões de animais, e com potencial de expansão (OLIVEIRA et al., 2011; MAPA, 2012).

A expansão da suinocultura brasileira e o aumento da sua competitividade têm ocorrido através da adoção de novas tecnologias e da intensificação do sistema produtivo. Embora a atividade esteja concentrada nos estados da região Sul com 48% do rebanho nacional (IBGE, 2010), observa-se nos últimos anos forte expansão para o Centro-Oeste (PEREIRA et al., 2008).

Na região sul, a suinocultura é praticada principalmente em áreas com relevo acidentado, e sob sistema de confinamento total e intensivo dos animais em todas as fases do ciclo produtivo (KUNZ et al., 2005), o qual necessita de lavagens frequentes para higienização das instalações. Isso implica na produção final de grande quantidade de dejetos, os quais incluem além da água das lavagens, também, os restos de alimentos, água de bebedouros, fezes e urina dos animais. Considerando a produção média de 7 litros de dejetos suíno⁻¹ dia⁻¹, para animais em fase de terminação (KONZEN et al., 1997) o rebanho da região Sul do Brasil, de 18 milhões de cabeças, produz em torno de 126 mil m⁻³ de dejetos dia⁻¹, para os quais é necessário um destino adequado. No sistema de criação intensivo, os dejetos são armazenados, principalmente, em esterqueiras anaeróbicas (GIACOMINI; AITA, 2006), o que implica em custos elevados para a sua construção e manutenção. Geralmente, as esterqueiras são subdimensionadas e o excedente de dejetos é lançado diretamente nos mananciais de superfície, podendo provocar a sua contaminação.

Embora os dejetos líquidos de suínos (DLS) retidos nas esterqueiras sejam aplicados como fertilizantes, as áreas agrícolas cuja topografia é favorável à aplicação mecânica dos dejetos são insuficientes para absorver todo o volume produzido, o que tem provocado o acúmulo excessivo no solo de metais, como o cobre e o zinco (PERÄLÄ et al., 2006; MKHABELA et al., 2009).

Como resultado deste cenário, muitas áreas agrícolas que são ocupadas, atualmente, para produção intensiva de suínos na Região Sul do Brasil encontram-se fortemente impactadas devido, principalmente, ao extravasamento das esterqueiras e às aplicações excessivas e consecutivas de dejetos nos mesmos locais. Essas aplicações em áreas agrícolas possuem elevado custo, conforme estimativa feita por Chiucheta; Oliveira (2002). Ainda, segundo os autores, se os dejetos líquidos forem transformados em uma matriz sólida, via compostagem, a redução destes custos é de aproximadamente 50%. Tais resultados evidenciam que a expansão sustentável da suinocultura depende de alternativas tecnológicas que permitam mitigar essa poluição ambiental gerada pelos dejetos dos animais sem, no entanto, onerar demais o custo de aplicação dos mesmos no solo.

Uma dessas alternativas tecnológicas consiste na compostagem dos dejetos líquidos, juntamente com substratos com elevada relação C/N como, por exemplo, maravalha e serragem visando a modificação das características químicas e físicas dos dejetos, dando origem a um produto final com alto valor agrônômico (NUNES, 2003). Essa alternativa já vem sendo estudada em diversos países como Itália (CHIUMENTI et al., 2008), França (PAILLAT et al., 2005), China (ZHU, 2007) e Espanha (ROS et al., 2006) e foi introduzida a aproximadamente uma década no Brasil, com diversos trabalhos de pesquisa já realizados (NUNES, 2003; DAI PRÁ, 2006; OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006; KUNZ et al., 2008; SCHERER et al., 2009).

Usualmente, são utilizados como substratos para a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), sabugo de milho (ZHU, 2006), serragem (HUANG et al., 2006; FUKUMOTO et al., 2011), maravalha (GUARDIA et al., 2010), palha de arroz (ZHU, 2007), palha de cevada (CHOWDHURY et al., 2013), cama de aves (DAI PRÁ, 2006) e talos de milho (REN et al., 2010), entre outros. Tais materiais também podem ser compostados diretamente com a fração sólida dos DLS após a separação da fração líquida (CHIUMENTI et al., 2007). Na escolha do “substrato ideal” recomenda-se que os materiais tenham alta capacidade de absorção e retenção da fração líquida dos dejetos, baixo custo, disponibilidade próxima à criação dos animais, granulometria que permita circulação de ar no sistema e ausência de patógenos (DAI PRÁ et al., 2009).

Diversos autores atribuem ao processo de compostagem as seguintes vantagens como tecnologia de manejo e tratamento dos dejetos líquidos de suínos: a) conversão dos dejetos líquidos em uma matriz sólida, a qual pode ser facilmente exportada de áreas com elevada densidade de suínos e concentração de dejetos para áreas menos impactadas (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006); b) concentração dos nutrientes no composto, agregando maior valor ao

produto final para uso como fertilizante (DAI PRA, 2006); c) sanitização dos dejetos, pela redução da população de microrganismos patogênicos em função das elevadas temperaturas durante a fase termofílica da compostagem (ROS et al., 2006; DAI PRA et al., 2009). Além disso, se as pilhas de compostagem forem adequadamente revolvidas poderá ocorrer também a redução na produção de gases de efeito estufa (GEE), principalmente CH_4 , relativamente às lagoas anaeróbicas (VANOTTI et al., 2008), e de H_2S , um dos responsáveis pelos maus odores dos dejetos de suínos (SARDÁ, 2009).

O processo de compostagem, geralmente, se divide em duas fases. A primeira consiste na aplicação fracionada ou total dos dejetos líquidos ao substrato orgânico até a obtenção de uma biomassa cuja relação carbono/nitrogênio (C/N) seja adequada. A segunda fase, de maturação, caracteriza-se por uma aceleração do processo de degradação microbiológica da matéria orgânica até a estabilização do material orgânico (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006).

Um dos grandes entraves ainda existentes na compostagem clássica é o grande dispêndio de mão de obra tanto para a aplicação dos dejetos sobre as leiras de compostagem como, especialmente, para o seu revolvimento. No Brasil, como alternativa para esse problema, a Embrapa Suínos e Aves de Concórdia/SC iniciou recentemente pesquisas com o desenvolvimento de unidades automatizadas de compostagem, onde a aplicação dos dejetos sobre as leiras e o revolvimento são operações realizadas simultaneamente e de maneira automatizada por uma máquina desenvolvida para esse fim (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006).

Independentemente da automação do processo, um problema atrelado à compostagem de dejetos líquidos de suínos é a perda de nitrogênio (N) por volatilização de amônia (NH_3), o que além de reduzir o potencial fertilizante do composto orgânico, leva à geração de maus odores (REN et al., 2010; FUKUMOTO et al., 2011) e à contaminação do ambiente através da eutrofização dos mananciais de superfície e da produção de chuva ácida (ZAMAN et al., 2009). Além disso, a NH_3 volatilizada retorna ao solo, sendo nitrificada e podendo gerar o óxido nitroso (N_2O), um potente GEE (VANDERZAAG et al., 2011).

Diversos fatores favorecem a volatilização de NH_3 durante a compostagem, com destaque para a utilização de resíduos orgânicos frescos com alta concentração de N amoniacal (MATSUMURA, et al., 2010) e a aeração (KADER et al., 2007; SHEN et al., 2011), combinada com a elevação do pH e da temperatura das pilhas de compostagem (McCRORY; HOBBS, 2001). Por isso, a importância em pesquisar estratégias para mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 durante a compostagem.

Em nível mundial, algumas estratégias para preservar o N durante a compostagem estão sendo avaliadas. A acidificação dos dejetos visa a redução do pH das leiras de compostagem e conseqüentemente a mitigação da volatilização de amônia (JENSEN, et al., 2003). Contudo, a adição de ácidos pode trazer problemas decorrentes de sua utilização como a corrosão dos equipamentos e das estruturas e a toxicidade ao manipulador, além da necessidade de equipamentos específicos para tal propósito (McCRORY; HOBBS, 2001). No trabalho de Jensen et al. (2003) a utilização de ácido sulfúrico em esterqueiras reduziu em até 75% a volatilização de NH_3 . O gesso (TUBAIL et al., 2008) e o triacilglicerol (MATSUMURA et al., 2010) são outros exemplos de produtos químicos utilizados como aditivos para reduzir as emissões de NH_3 para a atmosfera durante a compostagem. Além da adição de ácidos existem outras alternativas para melhorar a eficiência do processo de compostagem e reduzir a emissão de amônia como, por exemplo, a inoculação de bactérias termofílicas tolerantes ao amônio (KURODA et al., 2004), o uso de métodos físicos como a cobertura das leiras e diminuição das taxas de aeração das pilhas de compostagem, além da adição de fosfato e magnésio para precipitar o N amoniacal dos dejetos na forma de estruvita (LEE et al., 2009; REN et al., 2010; FUKUMOTO et al., 2011).

Outra alternativa que vem sendo pesquisada para reduzir as perdas de N em compostagem consiste na adição de zeólitas naturais (BERNAL et al., 1993; BAUTISTA et al., 2011), que são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas. Tais aluminossilicatos são encontrados em rochas sedimentares e basálticas formados por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , cuja união dos anéis forma um sistema de canais e cavidades (BERNARDI; MONTE, 2009) interconectados, o que proporciona características interessantes às zeólitas (VAUGHAN, 1978; MING; MUMPTON, 1989) tais como: 1) estabilidade da estrutura cristalina; 2) elevada capacidade de troca catiônica (CTC), sem ocasionar mudanças na sua estrutura; 3) capacidade de captura de gases; 4) propriedades catalíticas e 5) alto grau de hidratação. Em função destas características, é possível formular a hipótese de que a aplicação de zeólitas aos DLS no momento da adição destes nas pilhas de compostagem favoreça a adsorção do NH_4^+ no complexo de troca e a retenção do gás NH_3 na rede de canais, reduzindo as emissões de NH_3 para a atmosfera. A magnitude deste benefício deve estar diretamente relacionada ao grau de pureza da zeólita e à frequência de adição da mesma durante a compostagem e inversamente relacionada à granulometria da zeólita.

A elevada CTC e a presença do sistema de canais nas zeólitas norteiam os estudos sobre o uso das mesmas visando reter o N amoniacal dos dejetos de suínos, durante sua

compostagem. Segundo Witter; Kirchmann (1989) a adsorção do íon NH_4^+ é dez vezes superior àquela observada para a forma gasosa de NH_3 . Apesar desse potencial de utilização das zeólitas para preservar o N dos dejetos durante a compostagem, ainda é pequeno o número de trabalhos de pesquisa realizados nesta área.

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o efeito da adição das zeólitas naturais clinoptilolita (CLP) e estilbita (STI), em diferentes doses, granulometrias e frequência de aplicação, sobre a perda de N por volatilização de NH_3 durante a fase inicial do processo de compostagem de dejetos líquidos de suínos.

2 ARTIGO I - ZEÓLITAS NATURAIS PARA MITIGAR AS EMISSÕES DE AMÔNIA DURANTE A COMPOSTAGEM DE DEJETOS DE SUÍNOS EM ESCALA PILOTO: EFEITO DA ESPÉCIE E DA DOSE DE ZEÓLITAS

2.1 Resumo

As perdas gasosas de nitrogênio (N) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), principalmente por volatilização de amônia (NH₃), têm implicações ambientais e econômicas importantes, necessitando de alternativas técnicas para sua mitigação. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência das zeólitas naturais clinoptilolita e estilbita em mitigar as perdas de NH₃ na fase inicial da compostagem de DLS. Para isso, foram conduzidos três experimentos em escala piloto, cada um com duração de 14 dias, em que cada zeólita foi adicionada em doses crescentes, de 5 a 20% (m/v), aos DLS, sobre um substrato constituído pela mistura de serragem (70%) e maravalha (30%). Em cada experimento foram realizadas três aplicações de DLS + zeólitas seguidas de revolvimento, além de três revolvimentos adicionais. As zeólitas reduziram as emissões de NH₃, sendo que a sua eficiência foi diretamente relacionada à dose utilizada. A clinoptilolita apresentou maior eficiência do que a estilbita. Na média dos três experimentos, a clinoptilolita reduziu as emissões de NH₃ de 24 a 76%, em relação aos DLS sem zeólitas. Os resultados deste trabalho evidenciam o alto potencial das zeólitas naturais, principalmente da clinoptilolita, em mitigar a volatilização de NH₃ durante a compostagem de DLS.

Palavras chave: Perdas de nitrogênio, clinoptilolita, estilbita, compostagem.

Natural zeolites to mitigate ammonia emissions during composting of pig slurry in pilot scale: effect of the specie and the dose of zeolites

2.2 Abstract

Gaseous nitrogen (N) losses during composting of pig slurry (PS), mainly due to ammonia (NH₃) volatilization, have important environmental and economic implications, requiring technical alternatives for their mitigation. The objective of this study was to evaluate the efficiency of natural zeolites clinoptilolite and stilbite to mitigate the NH₃ losses during the initial phase of composting DLS. For this, three experiments were performed in

pilot scale, each lasting 14 days in which both zeolites were added to the DLS in increasing doses from 5 to 20% (w/v) on a substrate consisting by a mixture of sawdust (70%) and shavings (30%). In each experiment three applications of DLS + zeolites were performed followed by plowing, plus three additional turnings. The zeolites reduced NH_3 emissions and its efficiency was directly related to the dose applied. The clinoptilolite was more efficient than stilbita. Averaging the three experiments, the clinoptilolite reduced NH_3 emissions by 24 to 76%, compared to DLS without zeolites. These results demonstrate the high potential of natural zeolites, mainly clinoptilolite, in mitigating NH_3 volatilization during composting of DLS .

Keywords : Nitrogen losses, clinoptilolite, stilbite, composting.

2.3 INTRODUÇÃO

A suinocultura é uma importante atividade econômica e social, principalmente para o setor agropecuário da região Sul do Brasil, onde está concentrado o maior plantel nacional de suínos (IBGE, 2010). Entretanto, o sistema de criação utilizado pela maioria dos produtores consiste no confinamento total dos animais, o que concentra grandes volumes de dejetos na forma líquida (DLS) em pequenas áreas e pode impactar negativamente a qualidade da água, do ar e do solo. Por isso, o manejo adequado destes dejetos é imprescindível para a expansão sustentável da suinocultura brasileira.

Tradicionalmente, após saírem das pocilgas, os DLS, são armazenados temporariamente em esterqueiras anaeróbicas (GIACOMINI; AITA, 2006), antes de serem aplicados em áreas agrícolas como fonte de nutrientes, especialmente de nitrogênio (N), às culturas. Essas aplicações sucessivas de DLS nas mesmas áreas geram, normalmente, problemas ambientais, com destaque para as emissões gasosas de amônia (NH_3) e óxido nitroso (N_2O) (GONZATTO et al., 2013) e a contaminação do lençol freático através da lixiviação de nitrato (NO_3^-) (BASSO, et al., 2005). Quando os DLS são aplicados em áreas declivosas a transferência de fósforo (P), amônio (NH_4^+) e N orgânico podem provocar a eutrofização dos mananciais de superfície (BASSO, et al., 2005), além da sua contaminação por microrganismos potencialmente patogênicos (AMIN et al., 2014).

A compostagem vem sendo preconizada nos últimos anos como uma alternativa para reduzir o potencial poluidor dos DLS. Nesse processo, os DLS são misturados a substratos com elevada relação C/N, como serragem (FUKUMOTO et al., 2011) e maravalha

(GUARDIA et al., 2010). A compostagem vem sendo estudada em diversos países como, por exemplo, Itália (CHIUMENTI et al., 2007), França (PAILLAT et al., 2005), China (ZHU, 2007) e Espanha (ROS et al., 2006). No Brasil foi introduzido na última década o sistema de compostagem automatizada (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006), que consiste de aplicações frequentes de DLS nas leiras de compostagem com o simultâneo revolvimento destas. Esse sistema possibilita a aplicação de um maior volume de dejetos ao substrato e proporciona menor dispêndio com mão de obra, relativamente à compostagem tradicional, já que o processo é realizado mecanicamente, através de equipamentos que foram desenvolvidos para este fim.

Apesar de modificar as características químicas e físicas dos dejetos, dando origem a um produto final com alto valor agrônômico (NUNES, 2003), a compostagem também pode resultar em perdas significativas de N por volatilização de amônia (NH_3), o que reduz o potencial fertilizante do composto final e gera maus odores (REN et al., 2010; FUKUMOTO et al., 2011). Entre os fatores responsáveis pelas perdas elevadas de NH_3 durante a compostagem pode-se destacar a alta concentração de N amoniacal nos DLS (MATSUMURA et al., 2010; JIANG et al., 2013), a aeração das pilhas de compostagem durante os revolvimentos (SHEN et al., 2011; JIANG et al., 2013) e a elevação do pH e da temperatura (JIANG et al., 2013) durante o processo. Encontrar alternativas para reduzir tais perdas de N é um aspecto ainda pouco pesquisado, tanto no Brasil quanto em outros países.

Uma alternativa promissora para reduzir a volatilização de NH_3 durante a compostagem dos DLS consiste na adição de zeólitas naturais, as quais são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas. As zeólitas são encontradas em rochas sedimentares ou no contato das rochas sedimentares com as ígneas extrusivas, e formadas por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , cuja união dos anéis forma um sistema de canais e cavidades (BERNARDI; MONTE, 2009). Essa estrutura tridimensional, na forma de canais e de cavidades interconectadas, proporciona estabilidade da estrutura cristalina, elevada capacidade de troca catiônica (CTC) sem mudanças na sua estrutura, capacidade de captura de gases e de vapores, propriedades catalíticas e alto grau de hidratação (VAUGHAN, 1978; MING; MUMPTON, 1989). Tais características das zeólitas fazem com que elas possam reter o íon amônio nas suas respectivas cargas superficiais e o gás amônia nas cavidades (BERNAL et al., 1993; BAUTISTA et al., 2011).

Existem várias espécies de zeólitas classificadas pela *International Mineralogical Association - IMA* (COOMBS et al., 1997), sendo que a clinoptilolita e a estilbita se destacam

no cenário brasileiro, pois podem ocorrer em fendas e cavidades entre basaltos e arenitos. Para a sua utilização, as zeólitas precisam ser submetidas à moagem, sendo que a capacidade de troca de cátions (CTC) está diretamente relacionada a sua granulometria (MALEKIAN et al., 2011).

Apesar de algumas zeólitas apresentarem elevados valores de CTC, o que pode favorecer a retenção do cátion NH_4^+ e, com isso, reduzir a volatilização de NH_3 , ainda são raros os trabalhos envolvendo o uso de zeólitas durante a compostagem de DLS. Assim, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar a capacidade das zeólitas naturais clinoptilolita e estilbita, utilizadas em diferentes doses, em mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 na fase inicial da compostagem dos DLS em escala piloto.

2.4 MATERIAL E METODOS

2.4.1. Localização e instalações

O trabalho constou de três experimentos, os quais foram realizados no interior de uma casa de vegetação do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), RS. A referida edificação possui um pé-direito de 3 m, cobertura com telhas translúcidas, muretas laterais de 1,5 m de altura e no espaço compreendido entre as muretas e a cobertura há aberturas que permitem a circulação de ar no interior da mesma. Todos os experimentos foram conduzidos em escala piloto, no qual a compostagem foi simulada em vasos construídos a partir de policloreto de vinila (PVC). Os vasos possuíam diâmetro de 0,24 m e altura de 0,20 m, e o fundo dos mesmos foi fechado. Na parte superior dos vasos foram acopladas canaletas para sustentação e vedação, com uma lâmina de água, das câmaras de coleta do gás amônia gerado na compostagem.

2.4.2. Substratos, dejetos de suínos e zeólitas naturais utilizadas

O material orgânico utilizado como substrato continha maravalha de eucalipto (30%) e serragem de diversas espécies de madeiras (70%), sendo que ambos os materiais foram obtidos em madeiras da região de Santa Maria. Em cada vaso foi adicionado 1,0 kg de substrato, constituído pela mistura de 0,3 kg de maravalha e 0,7 kg de serragem.

Os DLS foram coletados em esterqueira anaeróbica, sendo oriundos de animais em fase de terminação e constituídos pela mistura de fezes, urina e sobras de alimentação e de

água dos bebedouros. Os DLS aplicados em cada experimento foram analisados conforme metodologia descrita por Tedesco *et al.* (1995) e suas principais características encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Principais características do substrato e dos dejetos líquidos de suínos (DLS) utilizados nas aplicações realizadas em cada experimento simulando a compostagem. Santa Maria/RS, 2013.

Material Orgânico	Matéria seca**	Nitrogênio		pH
		Total	Amoniacal	
----- g kg ⁻¹ -----				
----- Experimento 1 -----				
Substrato*	905,4	1,01	0,04	5,77
DLS - 1ª aplicação	30,8	4,34	3,73	6,95
DLS - 2ª aplicação	43,9	4,69	3,42	6,86
DLS - 3ª aplicação	40,8	4,50	2,86	6,87
----- Experimento 2 -----				
Substrato	895,4	1,03	0,22	5,76
DLS - 1ª aplicação	34,0	4,06	2,90	7,04
DLS - 2ª aplicação	34,9	4,31	2,89	7,07
DLS - 3ª aplicação	39,7	4,41	2,77	7,03
----- Experimento 3 -----				
Substrato	874,5	1,01	0,15	5,74
DLS - 1ª aplicação	44,5	4,75	2,78	7,09
DLS - 2ª aplicação	53,1	4,90	3,19	7,27
DLS - 3ª aplicação	52,3	5,09	3,32	7,13

*Substrato = 70 % serragem + 30 % maravalha; ** Matéria seca e teores de N expressos em base úmida.

As duas espécies de zeólitas naturais utilizadas foram a clinoptilolita e a estilbita. A clinoptilolita foi fornecida pela Indústria Celta Brasil LTDA, a qual está estabelecida em Cotia/SP e atua no mercado de produtos a base de zeólitas. A estilbita foi proveniente de minério extraído da pedreira Ouro Preto, situada em Santa Cruz do Sul/RS e integra o projeto de pesquisa “Agrominerais” da CPRM – Serviço Geológico do Brasil – Superintendência de Porto Alegre, em parceria com a Embrapa Clima Temperado de Pelotas, RS. Na pedreira Ouro Preto localizada no município de Santa Cruz do Sul-RS, as zeólitas ocorrem em brecha de topo de derrame basáltico capeado por um provável domo riolítico, que se constitui na

rocha lavrada para brita. A brecha é formada por clastos decimétricos de basalto vítreo com cavidades do tipo amígdalas e vesículas preenchidas por zeolita heulandita e cimentados por crostas de 2-3 cm de espessura à zeolita estilbita, em cristais centimétricos. Nas crostas ocorre secundariamente, em pequenas quantidades, a zeolita laumontita. As zeolitas também ocorrem em cavidades decimétricas na brecha, com cristais de calcita em crescimento epitáxico sobre estilbita.

2.4.3. Experimentos, tratamentos e delineamento experimental

Foram conduzidos três experimentos em que, dependendo do experimento, a dose adicionada de cada zeólita foi equivalente a 5, 10 ou 20%, relativamente ao volume de DLS (m/v). Durante os 14 dias de compostagem foram efetuadas três aplicações de dejetos e três adições de zeólitas misturadas ao dejetos, cada uma equivalendo a um volume de um litro. Portanto, durante cada experimento foram adicionados 3 litros de dejetos e 150, 300 e 600 g de zeólitas nas proporções de 5, 10 e 20%, respectivamente. Os intervalos de aplicação dos dejetos em cada experimento são mostrados na Tabela 2. Logo após cada aplicação de DLS + zeólitas sobre o substrato, na superfície dos vasos, foram feitos revolvimentos manuais, com o auxílio de um sarrafo de madeira a fim de incorporar uniformemente os dejetos ao substrato. A intervalos regulares após cada aplicação dos DLS foram realizados revolvimentos manuais da mistura para facilitar a evaporação da fração líquida e para oxigenar o sistema (Tabela 2).

Tabela 2. Sequência e intervalos de aplicações de dejetos líquidos de suínos ao substrato e de revolvimentos da massa de composto, durante a condução de cada experimento.

Atividade	Tempo após a instalação dos experimentos (dias)		
----- Experimento 1 -----			
Aplicação DLS/Revolvimento	0	5	9
Revolvimento adicional	2	7	12
----- Experimento 2 -----			
Aplicação DLS/Revolvimento	0	4	10
Revolvimento adicional	2	7	11
----- Experimento 3 -----			
Aplicação DLS/Revolvimento	0	4	9
Revolvimento adicional	2	7	12

No experimento 1, em que foi avaliado o efeito da espécie e da dose de zeólitas sobre as perdas de N por volatilização de NH_3 , foram instalados cinco tratamentos: T1- dejetos líquidos de suínos (DLS); T2- DLS + clinoptilolita fina (CLPf) 5% (DLS + CLPf 5%); T3- DLS + estilbita fina (STIf) 5% (DLS + STIf 5%); T4- DLS + CLPf 10% e T6- DLS + STIf 10%. As zeólitas clinoptilolita e estilbita finas possuíam granulometrias de $\leq 0,0105$ mm e $\leq 0,3$ mm, respectivamente. As câmaras utilizadas para avaliar a emissão de NH_3 eram estáticas, ou seja, não possuíam circulação de ar na sua atmosfera interna (Anexo 1). Alguns resultados de pesquisa como, por exemplo, aqueles de Smith et al. (2007) sugerem que a falta de circulação de ar no interior das câmaras subestima as reais emissões de NH_3 . Por isso, paralelamente ao experimento 1 foi realizado um estudo para avaliar especificamente o efeito da ventilação interna nas câmaras sobre as quantidades captadas de NH_3 . Para tal, foram comparados, com três repetições, dois tratamentos simulando a compostagem e conduzidos sob condições idênticas ao experimento 1. Em um dos tratamentos as câmaras eram idênticas a aquelas utilizadas no experimento 1, enquanto no outro tratamento foi fixado um ventilador tipo cooler no interior das câmaras, a uma altura de aproximadamente 0,08 m a partir do limite superior da massa de compostagem. Os coolers eram alimentados por uma corrente elétrica de 12 volts e permaneceram acionados durante todo o período de avaliação, o qual foi de 14 dias.

O experimento 2 foi conduzido para consolidar os resultados obtidos no experimento 1, porém com ventilação em todas as câmaras utilizadas para avaliar as emissões de NH_3 nos seguintes tratamentos: T1- DLS; T2- DLS + CLPf 10%; T3- DLS + STIf 10%; T4- DLS + clinoptilolita grossa (CLPg) 20% (DLS + CLPg 20%) e T5- DLS + STIf 20%. A clinoptilolita grossa, usada no tratamento T4 possuía granulometria entre 1,0 e 3,0 mm.

No experimento 3, onde foi comparada a eficiência das duas zeólitas em reduzir a volatilização de NH_3 na compostagem, foram avaliados três tratamentos com três repetições: T1- DLS; T2- DLS + CLPg 20% e T3- DLS + estilbita grossa (STIg) 20% (DLS + STIg 20%), A estilbita grossa, usada no tratamento T3 possuía granulometria entre 1,0 e 3,0 mm.

O delineamento experimental utilizado nos três experimentos foi o inteiramente casualizado, com três repetições de cada tratamento.

2.4.4 Avaliação da volatilização de amônia

As avaliações das perdas de N por volatilização de NH_3 foram realizadas conforme adaptação da metodologia proposta por Nömmik (1973). Em cada avaliação, as câmaras,

construídas em PVC e com diâmetro de 0,240 m e altura de 0,205 m, eram encaixadas sobre os vasos que continham no seu interior os tratamentos avaliados. Na extremidade superior e em toda a parte externa de cada vaso foi construída uma canaleta lateral com 0,03 m de largura e 0,02 m de altura, a qual permaneceu preenchida com água durante o período de avaliação em cada experimento. Ela servia para garantir a completa vedação do conjunto vaso/câmara evitando fugas de NH_3 . A uma altura de 0,05 m a partir da extremidade superior de cada câmara foi colocada uma tampa, também em PVC, para impedir a entrada de raios solares sem, no entanto, impedir o fluxo de ar no sistema.

No interior de cada câmara havia duas esponjas com densidade 28 e espessura de 0,02 m, com o mesmo formato e dimensões das câmaras. A esponja inferior, disposta a uma altura de 0,10 m da superfície da massa do composto captava a NH_3 emitida da compostagem enquanto a esponja superior, disposta a uma altura de 0,12 m acima da esponja inferior, visava impedir a entrada externa de NH_3 .

As esponjas superior e inferior eram embebidas por 140 mL de uma solução constituída pela mistura de ácido fosfórico (H_3PO_4) e glicerina (50 e 40 mL L^{-1} , respectivamente). As esponjas inferiores eram coletadas e substituídas periodicamente (Tabela 3), levadas ao laboratório e submetidas à lavagem sequencial por cinco vezes com KCl 1 mol L^{-1} até completar o volume de 1000 mL, o qual era aferido em um balão volumétrico. Desse volume era retirada uma alíquota de 20 mL a qual era destilada em destilador de arraste de vapor semimicro Kjeldahl, após a adição de óxido de magnésio (MgO), conforme descrito em Tedesco et al. (1995).

Tabela 3. Número de avaliações da volatilização de amônia (NH_3) realizadas nos experimentos 1, 2 e 3 e o momento de cada coleta.

	Avaliações realizadas										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	-----Momento da coleta (horas após início do sistema) -----										
Expto. 1	24,5	48,0	71,0	119,5	143,5	167,5	215,7	239,7	287,7	335,7	-
Expto. 2	24,5	48,5	72,5	120,5	168,5	192,0	216,5	239,0	264,5	336,5	-
Expto. 3	24,0	48,0	71,5	96,0	120,0	168,0	192,0	216,0	239,0	264,0	332,0

O fluxo de N-NH_3 ($F_{\text{N-NH}_3}$) para a atmosfera em cada coleta do gás emitido do protótipo da compostagem foi calculado a partir da equação 1:

$$F_{\text{N-NH}_3} = \frac{QC}{A \times t} \quad (1)$$

Onde: F_{N-NH_3} é o fluxo de N-NH₃ em mg m⁻² h⁻¹ no intervalo de tempo t . QC é a quantidade de NH₃ (em mg de N) captada pela espuma inferior da câmara; A é a área da câmara (em m²) e t é o tempo em horas (h), decorrido entre cada colocação das espumas na câmara até a sua retirada.

As perdas de NH₃ por volatilização em cada avaliação foram somadas para permitir o cálculo da perda acumulada de amônia, conforme a equação 2:

$$PA_{N-NH_3} = \frac{\Sigma QC}{A \times 1000} \quad (2)$$

Onde, PA_{N-NH_3} representa a perda acumulada de N-NH₃ para a atmosfera (em g de N m⁻²); ΣQC significa a soma das quantidades de NH₃ captadas na espuma inferior da câmara em cada análise realizada (em mg de N) e A é a área da câmara (em m²).

O fator de emissão de N-NH₃, que é a proporção do N total aplicado com os dejetos e que foi perdida por volatilização de amônia, foi calculado através da equação 3:

$$FE_{N-NH_3} = \frac{PA_{trat.} \times 100}{N-NH_3 \text{ adic.}} \quad (3)$$

Onde, FE_{N-NH_3} significa a proporção (em %) do nitrogênio total aplicado com dejetos líquidos de suínos que foi perdido por volatilização de NH₃; $PA_{trat.}$ é a perda acumulada de NH₃ ocorrida nos tratamentos com aplicação de dejetos (g de N m⁻²) e $N-NH_3 \text{ adic.}$ é a quantidade de N adicionada ao substrato com os dejetos de suínos (g de N m⁻²).

2.4.5. Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise da variância (ANOVA) e, em havendo diferença significativa, a comparação das médias foi realizada pelo teste de LSD a 5%, no programa SIGMA PLOT (Versão 11.0).

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1. Experimentos 1 e 2: Volatilização de amônia em função da espécie e dose de zeólita

A volatilização de NH₃ mostrou ser uma via importante de perda de N durante o processo de compostagem de dejetos de suínos (Figura 1), confirmando resultados de outros estudos (SZANTO et al., 2007; FUKUMOTO et al., 2011; JIANG et al., 2013). Tais perdas

são atribuídas a diversos aspectos, com destaque para o pH, normalmente elevado dos dejetos (REN et al., 2010), aos altos teores de N amoniacal dos dejetos (MATSUMURA et al., 2010) e também à elevação da temperatura da massa de compostagem (WANG et al., 2013). No presente trabalho o pH dos dejetos aplicados no experimento 1 foi próximo a 7,0 e a proporção de N amoniacal, em relação ao N total foi, em média, de 74% (Tabela 1). Com os revolvimentos frequentes efetuados na massa de compostagem, a temperatura da mesma não diferiu da temperatura ambiente (dados não mostrados) e, por isso, a elevação da temperatura não pode ser considerada com um fator que tenha favorecido a volatilização de NH_3 .

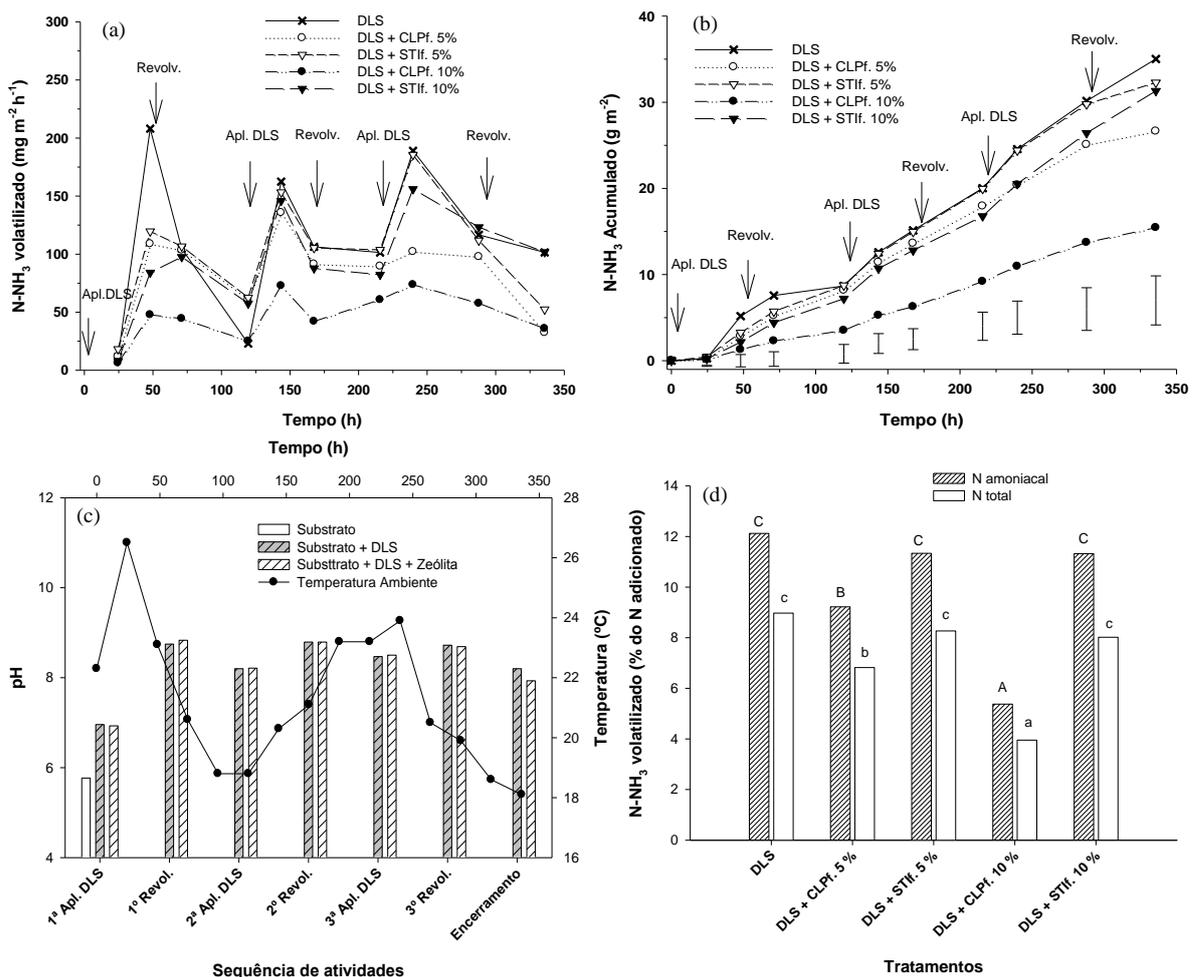


Figura 1. Fluxos de N-NH_3 (a), emissão acumulada de N-NH_3 (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH_3 (d) durante a compostagem dos dejetos líquidos de suínos (DLS), com e sem adição das zeólitas clinoptilolita (CLP) e estilbita (STI) nas doses de 5 e 10%. As barras verticais (b) e as letras maiúsculas e minúsculas (d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (a, b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS + zeólitas e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem.

Quanto à cinética de emissão de N-NH_3 , se observa na figura 1a que os fluxos nessa forma gasosa de N aumentaram em todos os tratamentos nas avaliações feitas após cada

adição de dejetos, com exceção da primeira avaliação, realizada 23,5 horas após a primeira aplicação de DLS, em que os fluxos foram baixos e não diferiram entre os tratamentos. Apesar desta avaliação ter coincidido com os valores de temperatura mais elevados durante todo o experimento, ela também coincidiu com os menores valores de pH, próximos a 7,0 (Figura 1c), os quais não favorecem a presença de N amoniacal na forma de NH_3 em soluções aquosas (LIU et al., 2007). A impregnação inicial do substrato com a fração líquida dos dejetos, onde está concentrado o N amoniacal dos mesmos, também pode ter contribuído para as baixas emissões iniciais de NH_3 . Com o aumento do pH da massa de compostagem para valores próximos a 8,7 da primeira para a segunda avaliação (Figura 1c), ocorreu o maior pico nos fluxos de N- NH_3 do experimento, o qual aumentou em aproximadamente 18 vezes no tratamento testemunha em que os dejetos não receberam a adição de zeólitas (Figura 1a). Na compostagem conduzida por Li et al. (2008), com dejetos de vacas em lactação, as emissões de NH_3 também não aumentaram nas primeiras horas, mas apenas 48 h após a adição dos dejetos.

As zeólitas, misturadas aos dejetos em cada adição destes ao substrato, reduziram os fluxos de N- NH_3 para a atmosfera, sendo que a magnitude dessa redução esteve relacionada à espécie e à dose de zeólita utilizada (Figura 1a). A maior eficiência ocorreu na clinoptilolita e na dose de 10% (CLPf. 10%), onde a redução na emissão de N- NH_3 , em relação ao tratamento testemunha (DLS), nos três momentos onde ocorreram os maiores picos nas emissões de N- NH_3 , foi de 77,1% na segunda avaliação, realizada 48 h após a primeira adição dos DLS, de 55,3% após a segunda aplicação dos DLS e de 61,2% após a terceira aplicação. Quando utilizada na dose de 5%, a eficiência deste aluminossilicato foi menor, reduzindo as emissões de N- NH_3 nestas mesmas três avaliações em 47,7, 16,4 e 46,0%, respectivamente. Esse efeito da clinoptilolita em reduzir a volatilização de N- NH_3 durante o processo de compostagem, o qual já foi observado em outros estudos com dejetos de suínos (BERNAL et al., 1993; BAUTISTA et al., 2011) e também com outros materiais orgânicos (KITHOME et al., 1998; LI et al., 2008) é atribuído a algumas propriedades específicas dos aluminossilicatos, como a de adsorver cátions, absorver líquidos e capturar gases na sua estrutura tridimensional, na forma de canais e de cavidades interconectadas (MING; MUMPTON, 1989).

O efeito das zeólitas no controle das perdas de N por volatilização de N- NH_3 pode ser melhor visualizado na figura 1 b, onde é apresentada a evolução das perdas cumulativas de N- NH_3 durante o experimento. Ao final do experimento, após 335,6 horas da primeira adição de DLS, a redução das emissões de N- NH_3 , proporcionada pela maior dose de clinoptilolita

(10%) em relação ao tratamento testemunha (DLS) foi de $19,6 \text{ g N m}^{-2}$ (56%), o que corresponde a 6,82% da quantidade de N amoniacal aplicada com os DLS durante os 14 dias de compostagem. Com relação aos demais tratamentos, apenas aquele com a aplicação de clinoptilolita na dose de 5% (CLPf. 5%) diferiu significativamente do tratamento testemunha (Figura 1b), com uma redução na emissão acumulada de N-NH₃ equivalente a $8,4 \text{ g N m}^{-2}$ (24%).

Embora também seja um aluminossilicato, a estilbita foi menos eficiente do que a clinoptilolita em mitigar as perdas de N-NH₃ na fase inicial da compostagem dos DLS. Após 335,6 horas da primeira adição de DLS, a redução das emissões de N-NH₃, proporcionada pela maior dose de estilbita (10%), em relação ao tratamento testemunha (DLS), foi de $3,7 \text{ g N m}^{-2}$ (11%), o que corresponde a 1,29% da quantidade de N amoniacal aplicada com os DLS nos 14 dias de compostagem. Essa baixa eficiência pode ser explicada pela menor afinidade da estilbita por cátions, como o NH₄⁺, e também pelo fato dela não ser uma zeólita totalmente pura, já que, no presente trabalho, ela possuía também outros elementos nutrientes presentes na matriz do basalto (Carlos Augusto Posser Silveira, informação pessoal), diferentemente da clinoptilolita, que era pura.

Ao adicionarem, em aplicação única, doses crescentes (2,5, 5,0 e 10%) de zeólita natural a esterco de galinhas poedeiras, Li et al. (2008) constataram que a zeólita reduziu substancialmente as emissões de N-NH₃. Os autores não mencionaram a espécie de zeólita utilizada e, após 14 dias de armazenamento do esterco, a redução na emissão acumulada de N-NH₃ foi de 20% para a dose de 2,5% de zeólita, 50% para a dose de 5% e de 77% para a dose de 10%. Quando estes mesmos autores realizaram, no mesmo trabalho, aplicações múltiplas de esterco e de zeólita (a cada dois dias), na dose de 5%, a redução na volatilização de NH₃ foi de 44% em 14 dias. A capacidade da clinoptilolita em reduzir a volatilização de amônia durante a compostagem de esterco sólido de suínos (81% de umidade) foi avaliada por Bautista et al. (2011). Todavia, a clinoptilolita, aplicada na dose de 5% (m/m) em aplicação única no primeiro dia após o início da compostagem não foi utilizada pura, mas sim misturada ao sulfato de alumínio, cuja dose foi de 2,5% (m/m). Ao final de 18 dias de compostagem a mistura foi altamente eficiente na mitigação das perdas de N por volatilização de NH₃, reduzindo-as em 92,4%. Os resultados destes trabalhos, aliados aos do presente estudo, evidenciam o elevado potencial da clinoptilolita em preservar o N dos dejetos de animais durante a compostagem, sendo que este efeito está relacionado à dose empregada, conforme salientado anteriormente por Bernal et al. (1993). Quanto à zeólita natural estilbita, não foram encontrados relatos de seu uso em compostagem.

A perda acumulada de N-NH₃ (Figura 1 b) no tratamento testemunha, em que os dejetos não receberam zeólitas, correspondeu a 12,1% do N amoniacal e a 9,0% do N total aplicado com os dejetos (Figura 1 d), sendo próxima daquela relatada por Fukumoto et al. (2009), de 9,57% do N total perdido como N-NH₃ durante os primeiros 18 dias de compostagem. Já Jiang et al. (2013) encontraram perdas maiores de N por volatilização de NH₃, situando-se entre 20 a 39% do N total aplicado enquanto no trabalho de Szanto et al. (2007) apenas 3,9% do N total adicionado inicialmente com os dejetos de suínos foi perdido durante um processo de compostagem com aeração. Tais diferenças na volatilização de NH₃ entre os trabalhos podem ser atribuídas às características dos dejetos utilizados e do ambiente predominante em cada trabalho, bem como aos métodos empregados na avaliação da NH₃ volatilizada.

No presente trabalho, as câmaras utilizadas no experimento 1 para avaliar a NH₃ emitida durante a compostagem não possuíam sistema de circulação de ar internamente, o que de acordo com alguns autores (WANG et al., 2004; SMITH et al., 2007) dificulta a captura da NH₃ pelas esponjas contendo a mistura de H₃PO₄ + Glicerina, subestimando as perdas reais dessa forma gasosa de N. Para verificar este aspecto foi realizado um estudo adicional em que a compostagem dos DLS, foi conduzida em condições similares a aquelas do experimento 1, porém com apenas dois tratamentos, sendo um com e outro sem ventilador tipo cooler no interior de cada câmara. Na figura 2 se observa que a falta de circulação de ar no interior das câmaras resultou na detecção de fluxos menores de NH₃ em todas as avaliações realizadas (Figura 2 a).

Considerando todo o período avaliado, o uso de coolers resultou em uma emissão acumulada de N-NH₃ de 100 g de N m⁻² contra apenas 37 g de N m⁻² no tratamento em que não havia sistema de ventilação das câmaras (Figura 2 b). Sem o uso de ventilação a perda de N-NH₃ corresponderia a apenas 12,1% do N amoniacal e 9,0% do N total aplicados com os dejetos enquanto com o uso de ventilação essas perdas correspondem a 34,4 e 25,5% do N amoniacal e do N total aplicados, respectivamente (Figura 2 c).

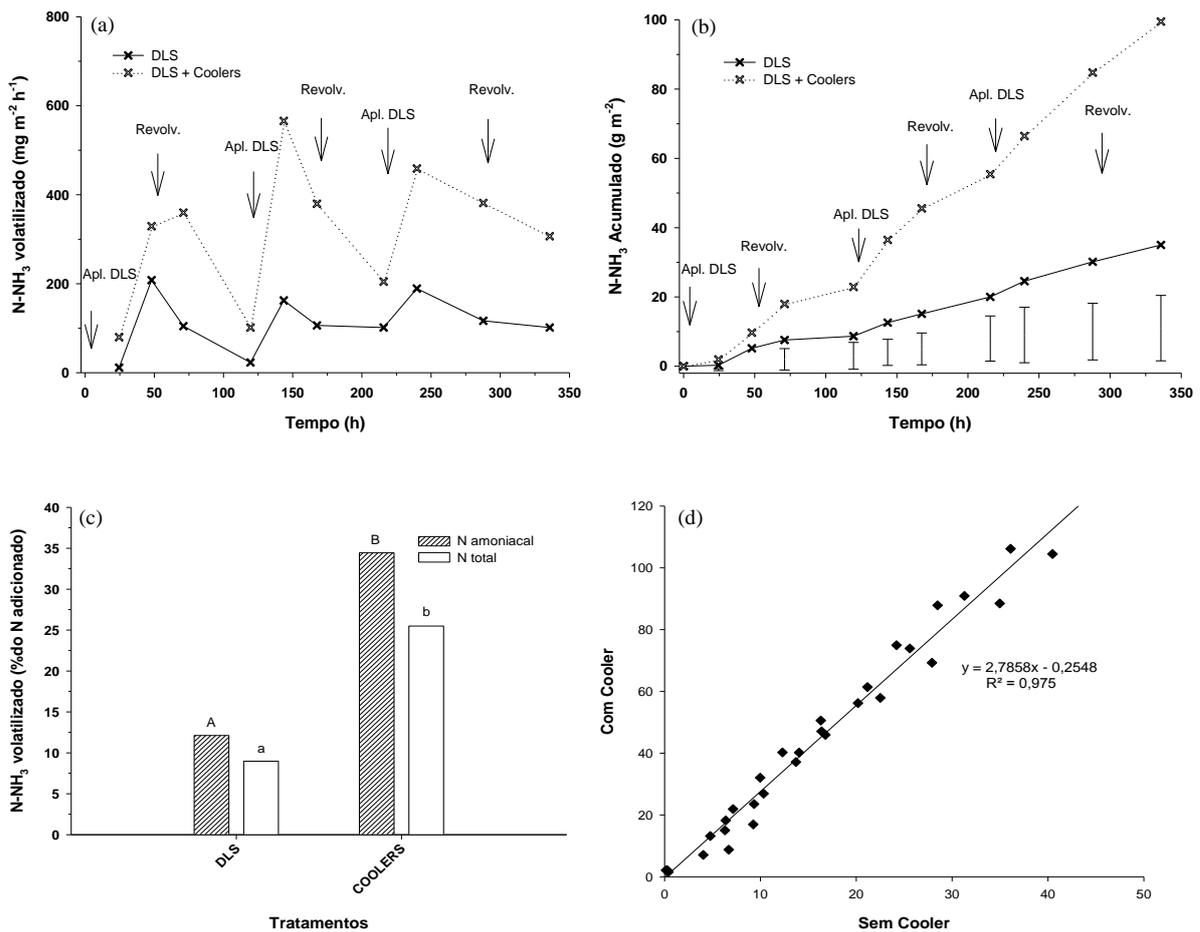


Figura 2. Fluxos de $N-NH_3$ (a), emissão acumulada de $N-NH_3$ (b), fator de emissão de $N-NH_3$ (c) e relação dos valores acumulados de NH_3 entre os tratamentos com e sem o uso de coolers para circulação do ar no interior das câmaras usadas para captar $N-NH_3$ durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS). As barras verticais (b) e as letras maiúsculas e minúsculas (c) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (a, b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS + zeólitas e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem.

O coeficiente angular da relação entre os valores de $N-NH_3$ determinados com e sem cooler (Figura 2 d) indica que os valores obtidos sem ventilação devem ser corrigidos por um fator igual a 2,78. Portanto, no experimento 1, a emissão acumulada de $N-NH_3$ (Figura 1 b) aumentaria para $97\ g\ N\ m^{-2}$ no tratamento testemunha e para $43\ g\ N\ m^{-2}$ no tratamento com 10% de clinoptilolita, onde ocorreram as menores emissões. Tais resultados evidenciam que o uso de câmaras semi-estáticas para a determinação das perdas de N por volatilização de NH_3 em compostagem depende de um dispositivo que possibilite a circulação do ar interno da câmara no espaço existente entre o limite superior das pilhas de compostagem e a esponja coletora da NH_3 emitida. No presente estudo isso foi obtido através da instalação de um cooler.

Com objetivo de consolidar os resultados do experimento 1, o qual foi realizado sem circulação de ar na atmosfera interna das câmaras, foi conduzido o experimento 2, porém com a presença de coolers no interior das mesmas. Além da dose de 10% da zeólita clinoptilolita e estilbita com granulometrias finas ($\leq 0,0105$ mm e $\leq 0,3$ mm, respectivamente), já testadas no experimento 1, avaliou-se também a dose de 20% da estilbita com granulometria fina e da clinoptilolita, porém com granulometria grossa (1 a 3 mm). Confirmando os resultados do experimento 1, os fluxos de N-NH₃ (Figura 3 a) durante as 336 horas do experimento 2 também foram maiores no tratamento testemunha (DLS) e menores nos tratamentos contendo zeólitas.

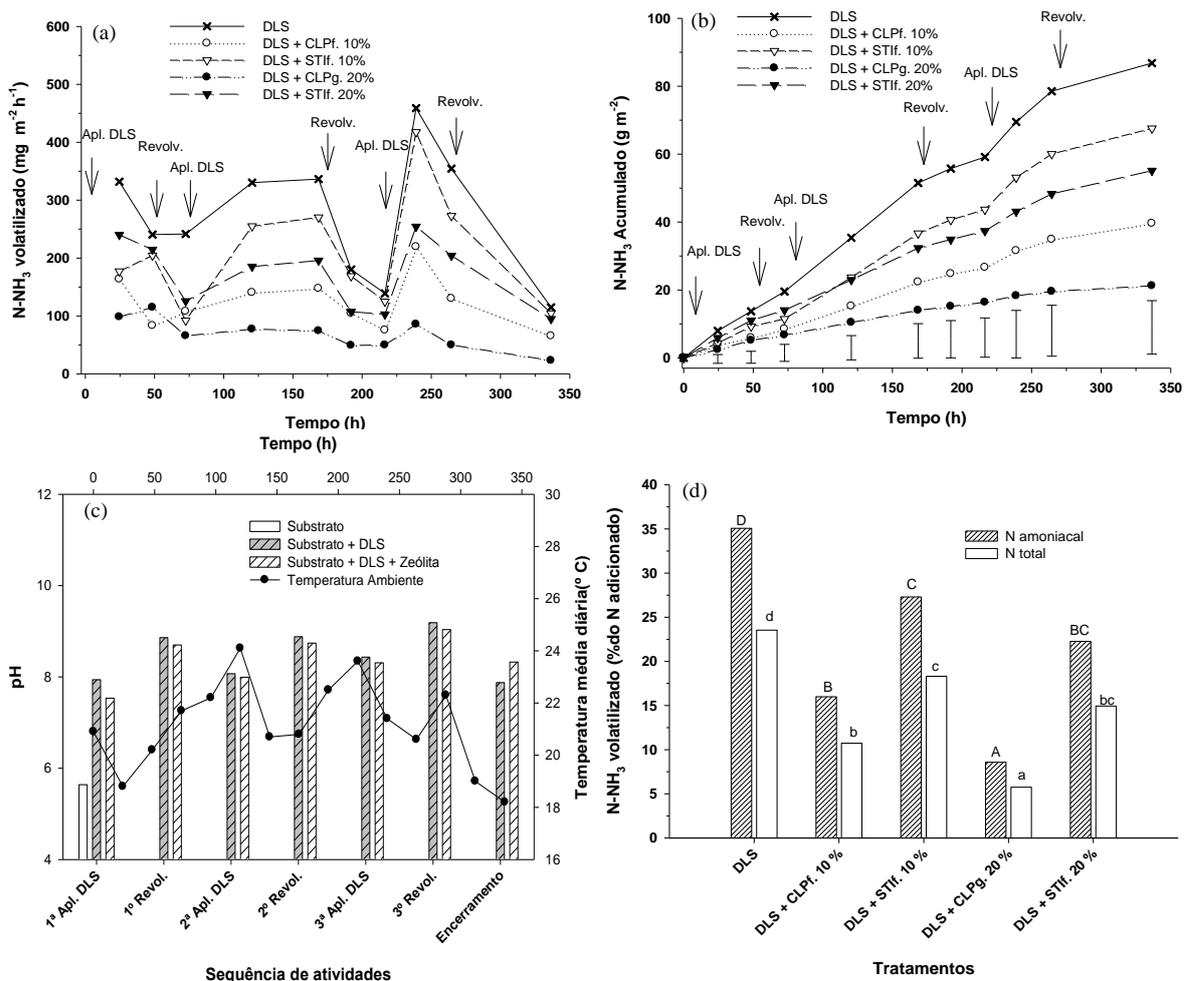


Figura 3. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), com e sem adição das zeólitas clinoptilolita (CLP) e estilbita (STI) nas doses de 10 e 20%. As barras verticais (b) e as letras maiúsculas e minúsculas (d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (a, b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS + zeólitas e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem.

Ao final do experimento (Figura 3 b), a maior emissão acumulada de N-NH₃, de 86,8 g N m⁻² foi observada no tratamento testemunha (DLS), a qual correspondeu a 35,0% do N amoniacal aplicado (Figura 3 d) e superou a média dos dois tratamentos com estilbita em 61,3 g N m⁻² (41,6%), os quais não diferiram entre si. A menor emissão de N-NH₃ entre todos os tratamentos avaliados ocorreu naquele com a maior dose da zeólita clinoptilolita (20%), a qual foi 65.6 g N m⁻² menor (76%) do que no tratamento em que os dejetos foram aplicados sem zeólita (testemunha). Embora esse efeito não possa ser atribuído apenas ao aumento para 20% da dose da referida zeólita, pois além da dose a sua granulometria também era maior (1 a 3 mm), é possível inferir que ele se deva à dose, já que em experimento paralelo, cujos resultados serão publicados posteriormente, não houve efeito da granulometria da clinoptilolita sobre a sua eficiência em reduzir as emissões de NH₃. É importante salientar também que as maiores emissões de NH₃ detectadas no experimento 2, em relação ao experimento 1, se devem ao uso da ventilação no interior das câmaras utilizadas no experimento 2, a qual facilitou a captura, pelo H₃PO₄ contido nas esponjas, da NH₃ liberada.

Quando utilizadas em granulometrias doses equivalentes (10%), a clinoptilolita foi mais eficiente do que a estilbita em reduzir as emissões de NH₃, confirmando os resultados do experimento 1. Após 336 horas, a quantidade de N-NH₃ que volatilizou no tratamento com estilbita superou aquela do tratamento com clinoptilolita em 27,9 g N m⁻² (70%). Mesmo dobrando a dose de estilbita (20%), em relação à clinoptilolita (10%) a emissão de N-NH₃ da primeira superou a segunda em 15,5 g N m⁻² (39%), embora a diferença não tenha sido significativa (Figura 3 b). Em estudos futuros é interessante identificar as causas para essa maior afinidade/reactividade da clinoptilolita com o N amoniacal dos DLS, em relação à estilbita. Outro aspecto importante a ser considerado é que a estilbita possui reservas importantes na região Sul do Brasil, enquanto a maior parte da clinoptilolita é importada, principalmente de Cuba. Por isso, outro aspecto importante a ser avaliado em estudos futuros consiste em realizar uma análise de custo/benefício da estilbita na compostagem de DLS.

2.5.2. Experimento 3: Volatilização de amônia em função da espécie de zeólita

Nos experimentos 1 e 2, a eficiência das duas espécies de zeólita em mitigar as emissões de NH₃ foi comparada utilizando-se granulometria fina para ambas. De acordo com Wang et al. (2006) e Malekian et al. (2011), quanto menor o tamanho das partículas das zeólitas maior será sua afinidade por cátions, já que a sua área superficial específica está inversamente relacionada ao tamanho da partícula. Assim, a eficiência diferenciada das duas

zeólitas em reter o N amoniacal dos DLS, com melhor performance da clinoptilolita, deve estar relacionada a sua maior capacidade de troca de cátions (CTC), já que a granulometria de ambas foi similar. Quando a comparação foi feita utilizando-se granulometria grossa para as duas zeólitas (Figura 4) a diferença observada seguiu o mesmo padrão observado para a granulometria fina (Figuras 1 e 2). Ao final do experimento, a emissão de N-NH₃ atingiu 62,6 g N m⁻² no tratamento testemunha, 41,7 g N m⁻² no tratamento com estilbita grossa e apenas 20,3 g N m⁻² no tratamento com a clinoptilolita grossa (Figura 4 b).

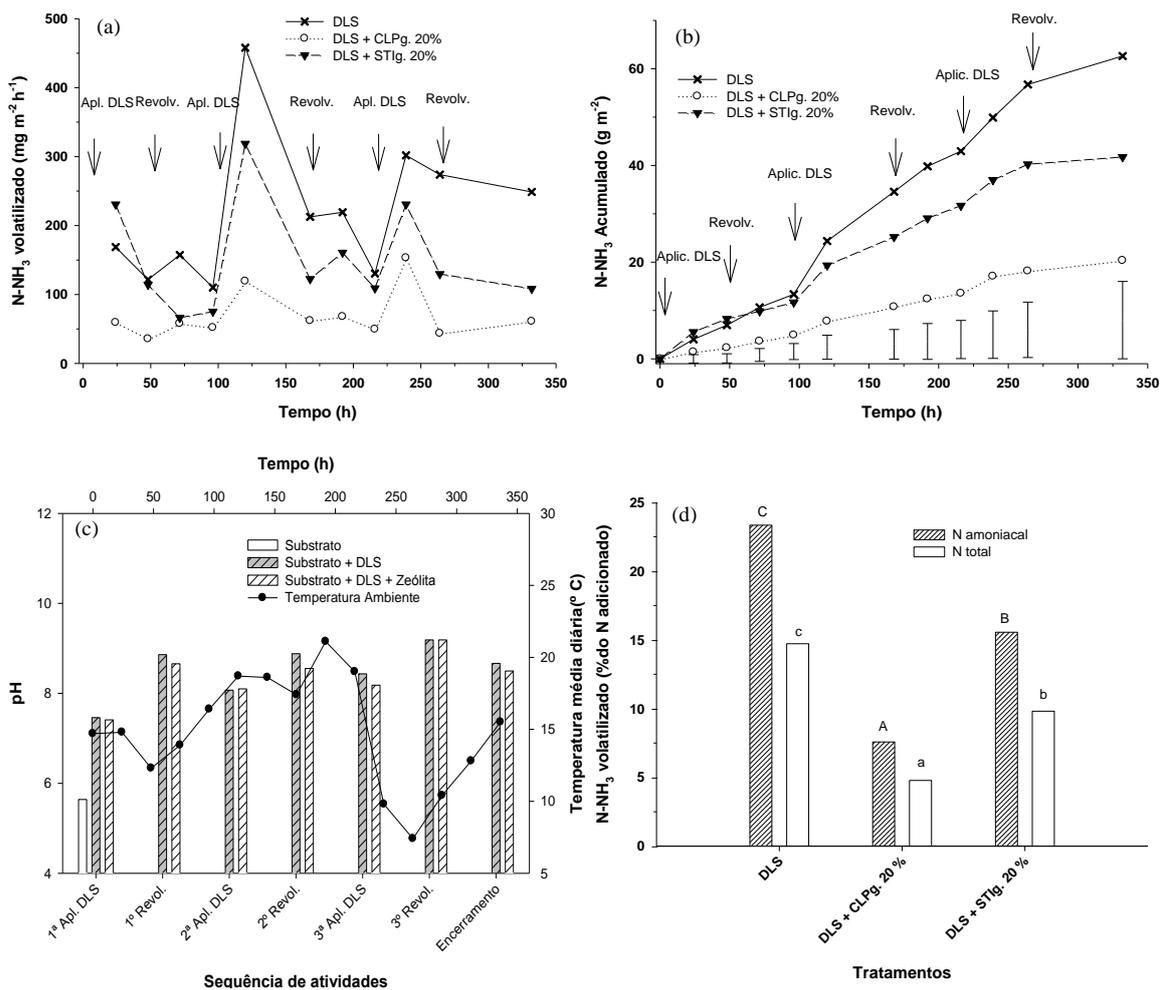


Figura 4. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem adição das zeólitas clinoptilolita e estilbita na dose de 20%. As barras verticais (b) e as letras maiúsculas e minúsculas (d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (a, b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS + zeólitas e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem.

A partir desses resultados, pode-se inferir que, além de ter maior reatividade ligada a sua CTC a clinoptilolita também possui uma rede de canais e cavidades mais eficientes na retenção de N amoniacal do que a estilbita. A proporção relativamente menor de N (amoniacal e total) perdido no experimento 3 (Figura 4 d), em relação ao 1 e 2, deve estar relacionada aos menores valores de temperatura no experimento 3 (Figura 4 c), já que segundo diversos autores (FUKUMOTO et al., 2011; SHEN et al., 2011; WANG et al., 2013) a temperatura elevada é um dos principais fatores que favorece a volatilização de NH_3 em compostagem.

Os resultados desse trabalho indicam que a adição de zeólitas durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos, com destaque para a clinoptilolita, constitui uma alternativa promissora para mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 durante o processo e que a eficiência das zeólitas está diretamente relacionada à dose empregada. Todavia, é importante salientar que o trabalho foi conduzido em escala piloto, em vasos de PVC, onde as variações de temperatura são distintas de um processo de compostagem em escala real, onde o processo é conduzido em leiras, com adição periódica de dejetos e revolvimento simultâneo. Por isso, a próxima etapa deste trabalho consistirá na avaliação da eficiência das duas zeólitas em plataforma de compostagem, avaliando também as emissões de gases de efeito estufa (GEE) e o potencial fertilizante do composto, já que segundo Bautista et al. (2011), além de reduzir as emissões de NH_3 durante a compostagem, a zeólita confere ao composto a característica de atuar como uma fonte de N de liberação lenta.

2.6 CONCLUSÕES

O uso de zeólitas naturais, com destaque para clinoptilolita, mostrou ser uma alternativa promissora para mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos.

A eficiência das zeólitas em controlar a volatilização de NH_3 durante a compostagem foi diretamente proporcional à dose empregada.

2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AITA, C.; GIACOMINI, S. J.; HÜBNER, A. P. Nitrificação do nitrogênio amoniacal de dejetos líquidos de suínos em solo sob sistema de plantio direto. *Pesquisa agropecuária brasileira*, v.42, n.1, p.95-102, 2007.

- AMIN, M. G. M.; BECHB, T. B.; FORSLUND, A.; HANSEND, M.; PETERSEN, S. O.; LÆGDSMAND, M. Redistribution and persistence of microorganisms and steroid hormones after soil-injection of swine slurry. *Science of the Total Environment*. v. 466–467, p. 1003–1010, 2014.
- BASSO, C. J.; CERETTA, C. A.; DURIGON, R.; POLETTO, N.; GIROTTO, E. Dejeito líquido de suínos: II - perdas de nitrogênio e fósforo por percolação no solo sob plantio direto. *Ciência Rural* (UFSM. Impresso), Santa Maria, RS., v. 35, n.6, p. 1305-1312, 2005.
- BAUTISTA, J. M.; KIM, H.; AHN, D-H.; ZHANG, R.; OH, Y-S. Changes in physicochemical properties and gaseous emissions of composting swine manure amended with alum and zeolite. *Korean Journal Chemical Engineering*. v. 28(1), p. 189-194, 2011.
- BERNAL, M. P.; LOPEZ-REAL, J. M.; SCOTT, K. M. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. *Bioresource Technology*, v. 43 p. 35-39. 1993.
- BERNARDI, A.C. de C. & MONTE, M.B. de M. Uso de Zeólitas na Agricultura In: LAPIDOLOUREIRO, F.E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. *Fertilizantes Agroindústria e sustentabilidade*. Rio de Janeiro: CETEM, P. 493-508. 2009.
- CHIUMENTI, A.; BORSO, F. da; RODAR, R.; CHIUMENTI, R. Swine manure composting by means of experimental turning equipment. *Waste Management*, n.27: p.1774-1782. 2007.
- COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *The Canadian Mineralogist*. v. 35, p. 1571-1606, 1997.
- FUKUMOTO, Y.; SUZUKI, K.; KURODA, K.; WAKI, M; YASUDA, T. Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH₃, N₂O and NO during swine manure composting. *Bioresource Technology*. v. 102 n.2 p.1468-1474. 2011.
- FUKUMOTO, Y., INUBUSHI, K. Effect of nitrite accumulation on nitrous oxide emission and total nitrogen loss during swine manure composting. *Soil Science Plant Nutrition*. v.55 n.3, p. 428–434. 2009.
- GIACOMINI, S. J.; AITA, C. Uso de dejetos de animais em sistemas agrícolas. In: ALVES, B. J. R. et al. (ed). *Manejo de sistemas agrícolas: impacto no seqüestro de C e nas emissões de gases de efeito estufa*. Porto Alegre: Genesis, 2006. cap. 8, p. 171-199.

- GONZATTO, R.; MIOLA, E. C. C.; DONEDA, A.; PUJOL, S. B.; AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Volatilização de amônia e emissão de óxido nitroso após aplicação de dejetos líquidos de suínos em solo cultivado com milho. *Ciência Rural*, v.43, n.9, p.1590-1596, 2013.
- GUARDIA, A. de; MALLARD, P.; TEGLIA, C.; MARIN, A.; PAPE, C. Le; LAUNAY, M.; BENOIST, J. C.; PETIOT, C. Comparison of five organic wastes regarding their behavior during composting: Part 2, nitrogen dynamic. *Waste Management*, n.30: p 415-425. 2010.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Efetivo de suínos. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2010/ppm2010.pdf>>. Acesso em: 10 de outubro de 2012.
- JIANG, T.; SCHUCHARDT, F.; LI, G.; GUO, R.; LUO, Y. M. Gaseous emission during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. *Chemosphere*, v. 90, p. 1545–1551. 2013.
- KITHOME, M.; PAUL, J. W.; LAVKULICH, L. M.; BOMKE, A. A. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite. *Soil Science Soc. Am. J.* v. 62, p. 622–629. 1998.
- LI, H.; XIN, H.; LIANG, Y.; BURNS, R. T. Reduction of Ammonia Emissions from Stored Laying Hen Manure Through Topical Application of Zeolite, Al⁺ Clear, Ferix-3, or Poultry Litter Treatment. *J. Appl. Poult. Res.* v. 17, p. 421–431, 2008.
- LI, X.; ZHANG, R.; PANG, Y. *Characteristics of dairy manure composting with rice straw*. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 359–367, 2008.
- LIU, Z.; WANG, L.; BEASLEY, D.; OVIEDO, E. Effect of moisture content on ammonia emissions from broiler litter: A laboratory study. *Journal of Atmospheric Chemical*, v. 58, p. 41–53, 2007.
- MALEKIAN, R., ABEDI-KOUPAI J., ESLAMIAN S, S.; MOUSAVI, S. F.; ABBASPOUR, K. C.; AFYUNI, M. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science*. v. 51, p. 323–329. 2011.
- MATSUMURA, H.; SASAKI, M.; KATO, A.; NAKASAKI, K. Unusual effects of triacylglycerol on the reduction of ammonia gas emission during thermophilic composting. *Bioresource Technology*, v. 101: p. 2300-2305. 2010.
- MING, D. W.; MUMPTON, F. A. Zeolites in soils. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) *Minerals in soils environments*. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of América, 1989, p. 873-911.
- NÔMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest. *Plant and Soil*, v.39, p.309-318, 1973.

- NUNES, M. L. A. Avaliação de procedimentos operacionais na compostagem de dejetos de suínos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2003. 117 f.
- OLIVEIRA, P.A.V.; HIGARASHI, M. M. Unidade de compostagem para o tratamento dos dejetos de suínos. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2006. 39p. (Documentos,114, Embrapa Suínos e Aves).
- PAILLAT, J. M.; ROBIN, P.; HASSOUNA, M.; LETERME, P. Predicting ammonia and carbon dioxide emissions from carbon and nitrogen biodegradability during animal waste composting. *Atmospheric Environment*, v.29, p.6833-6842, 2005.
- REN, F.; SCHUCHARDT, Y.J.; SHEN, G.X.; LI, C.P. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk. *Waste Management*, v.30 n.5, p. 885–892. 2010.
- ROS, M.; GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T.; A full-scale study of treatment of pig slurry by composting: kinetic changes in chemical and microbial properties. *Waste Management*, v. 26: p. 1108-1118, 2006.
- SHEN, Y.; REN, L.; LI, G.; CHEN, T.; GUO, R. Influence of aeration on CH₄, N₂O and NH₃ emissions during aerobic composting of a chicken manure and high C/N waste mixture. *Waste Management*, v. 31: p. 33-38. 2011.
- SMITH, E.; GORDON, R.; BOURQUE, C.; CAMPBELL, A. Comparison of three simple field methods for ammonia volatilization from manure. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 87, p. 469-477, 2007.
- SZANTO, G.L., HAMELERS, H.V.M., RULKENS, W.H., VEEKEN, A.H.M. NH₃, N₂O and CH₄ emissions during passively aerated composting of straw-rich pig manure. *Bioresource Technology*. V. 98, p. 2659–2670. 2007.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHEN, H.; VOLKWEISS, S. J. *Análises de solo, plantas e outros materiais*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- VAUGHAN, D. Properties of natural zeolites. In: SAND, L; MUMPTON, F. (Eds) *Natural Zeolites: occurrence, properties, use*. New York: Pergamon Press. 1978. p. 353-372.
- ZHU, N. Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw. *Bioresource Technology*, v.98: p. 9-13, 2007.

- WANG, X.; SELVAM, A.; CHAN, M.; WONG, J. W.C. Nitrogen conservation and acidity control during food wastes composting through struvite formation. *Bioresource Technology*, v. 147, p. 17–22, 2013.
- WANG, Y.; LIU, S.; XU, Z.; HAN, T.; CHUAN, S.; ZHU, T. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 735–740, 2006.
- WANG, Z. H.; LIU, X. J.; JU, X. T.; ZHANG, F. S.; MALHI, S. S. Ammonia Volatilization Loss from Surface-Broadcast Urea: Comparison of Vented- and Closed-Chamber Methods and Loss in Winter Wheat–Summer Maize Rotation in North China Plain. *Communications in soil science and plant analysis*. v. 35, Nos. 19 & 20, p. 2917–2939, 2004.

3. ARTIGO II – INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA E PERIODICIDADE DE ADIÇÃO DA ZEÓLITA CLINOPTILOLITA SOBRE A EMISSÃO DE AMÔNIA NA FASE INICIAL DA COMPOSTAGEM DE DEJETOS SUÍNOS

3.1 Resumo

A volatilização de amônia (NH_3) que ocorre durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) é uma das principais formas de perdas gasosas de nitrogênio (N), tendo implicações ambientais e econômicas importantes, necessitando alternativas técnicas para sua mitigação. Para preencher essa lacuna, este trabalho objetivou avaliar a eficiência da zeólita natural clinoptilolita em mitigar as perdas de NH_3 na fase inicial da compostagem de DLS. Para isso, foram conduzidos quatro experimentos em escala piloto, três deles com duração de 14 dias e um com duração de 17 dias, em que a clinoptilolita com granulometria fina ou grossa foi adicionada na dose de 20% (m/v) em diferentes momentos, aos DLS, sobre um substrato constituído pela mistura de serragem (70%) e maravalha (30%). Nos três primeiros experimentos foram realizadas três aplicações de DLS, seguidas de revolvimento do composto, e adições de zeólita em períodos distintos, além de três revolvimentos adicionais. Para o quarto experimento foram realizadas quatro aplicações e quatro revolvimentos, também com distinção na periodicidade de adição da zeólita. Na média dos quatro experimentos, a clinoptilolita reduziu as emissões de NH_3 de 33 a 69%, em relação a testemunha, sendo que a sua eficiência foi diretamente relacionada ao número de adições de zeólita realizadas, independentemente da granulometria utilizada. Os resultados deste trabalho evidenciam o alto potencial da zeólita natural clinoptilolita em mitigar a volatilização de NH_3 durante a compostagem de DLS.

Palavras chave: mitigação de NH_3 , DLS, tratamento de efluentes

3.2 Influence of particle size and frequency of adding clinoptilolite zeolite on ammonia emission in composting pig slurry

3.2 Abstract

The volatilization of ammonia (NH_3) that occurs during composting of pig slurry (PS) is a major form of gaseous losses of nitrogen (N), with important environmental and economic implications, requiring alternative techniques for their mitigation. To fill this gap, this study

aimed to evaluate the efficiency of natural zeolite clinoptilolite on mitigating losses of NH_3 in the initial phase of composting PS. For this, four experiments were performed in pilot scale, three with 14 days duration and a duration of 17 days, wherein the clinoptilolite with fine or coarse grain size was added at a dose of 20% (w / v) at different times, the PS on a substrate comprising the mixture of sawdust (70%) and shavings (30%). In the first two experiments three applications of PS, followed by revolving the compound and zeolite additions were made at different times, plus three additional turnings. For the fourth experiment four applications and four turnings, also with distinction in the frequency of addition of zeolite were carried out. The average of four experiments, a clinoptilolite reduced NH_3 emissions 33-69%, compared to control, and its efficiency was directly related to the number of additions of zeolite performed, independent of particle size used. These results demonstrate the high potential of natural zeolite clinoptilolite in mitigating NH_3 volatilization during composting of PS.

Keywords: NH_3 mitigation, PS, wastewater treatment.

3.3 INTRODUÇÃO

A suinocultura intensiva é uma atividade reconhecida no Brasil pela importância sócio-econômica e pela geração de grande volume de dejetos, especialmente na região Sul do País (IBGE, 2010). Esse volume de dejetos líquidos gerados pelos suínos (DLS) é oriundo, principalmente, do desperdício de água nos bebedouros, pelos animais, e do uso de água na higienização das instalações, exigindo a construção de grandes estruturas para o armazenamento dos dejetos, o que é realizado, normalmente, em esterqueiras anaeróbicas (GIACOMINI; AITA, 2006), das quais é fácil ocorrer extravasamentos e, junto ao excedente de dejetos, provocar poluição ambiental. Nesse sentido, torna-se necessária a busca de opções de manejo e tratamento dos DLS para que a suinocultura possa expandir com menor impacto possível ao ambiente.

Uma alternativa para mitigar os impactos gerados pelos dejetos dos animais é a compostagem dos mesmos misturados a substratos de elevada relação C/N, como serragem (FUKUMOTO et al., 2011) e maravalha (GUARDIA et al., 2010). No Brasil, foi introduzido na última década o sistema de compostagem automatizada, que consiste de aplicações frequentes de DLS nas leiras de compostagem com o simultâneo revolvimento destas (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006). Esse sistema possibilita a aplicação de maior quantidade

de dejetos no substrato, elevando a eficiência de tratamento, e a demanda de menor mão de obra já que o sistema é mecanizado, reduzindo o custo (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006).

Um dos principais focos de uso do sistema de compostagem no tratamento de DLS é a obtenção de um produto final com alto valor agrônômico (NUNES, 2003), devido a modificação das características físicas e químicas dos dejetos. Porém, a compostagem possibilita também perdas significativas de N por volatilização de NH_3 . Além de provocar a redução do potencial fertilizante do composto orgânico formado ao fim do processo, a emissão desse gás leva a geração de maus odores (REN et al., 2010) e a contaminação do ambiente, por meio da eutrofização da água e acidificação do solo (ZAMAN et al., 2009). Entre os principais fatores que afetam a emissão de amônia durante a compostagem destacam-se: elevada concentração de N amoniacal nos DLS (MATSUMURA et al., 2010), revolvimento frequente da pilha de compostagem (JIANG et al., 2013) para aeração do sistema de tratamento e pH e temperatura elevados (McCRORY; HOBBS, 2001).

A adição de zeólitas naturais juntamente com a aplicação de DLS na compostagem proporciona redução da concentração de amônia volatilizada para atmosfera, por meio da retenção de parte do íon amônio e do gás amônia nas cargas superficiais e nas cavidades da zeólita (BERNAL et al., 1993; BAUTISTA et al., 2011).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas. Esses aluminossilicatos são encontrados em rochas sedimentares ou no contato das rochas sedimentares com as ígneas extrusivas, e formados por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , cuja união dos anéis forma um sistema de canais e cavidades que proporciona estabilidade à estrutura cristalina, elevada capacidade de troca catiônica (CTC), capacidade de captura de gases e vapores, propriedades catalíticas e alto grau de hidratação (MING; MUMPTON, 1989; BERNARDI; MONTE, 2009). Dentre as várias espécies de zeólitas, a clinoptilolita é a mais utilizada em trabalhos de pesquisa por possuir grande afinidade na sorção de cátions, principalmente, o amônio (NH_4^+) (BERNAL et al., 1993; KITHOME et al., 1998; BAUTISTA et al., 2011).

De acordo com Wang et al. (2006) e Malekian et al. (2011), quanto menor o tamanho das partículas das zeólitas maior será sua afinidade por cátions via troca de cargas superficiais, já que a sua área superficial específica está inversamente relacionada ao tamanho da partícula. Porém, a constatação desses autores foi realizada em análises químicas das zeólitas, entretanto a análise da mesma em compostagem de resíduos orgânicos é incipiente e merece destaque.

Outro fator que merece ser melhor explorado é a periodicidade de adição de zeólitas junto ao DLS, já que faltam estudos na pesquisa científica que possam explicar os fenômenos relacionados à dinâmica e a capacidade de retenção de cátions, além do efeito residual dessa zeólita quando empregada em sistema de tratamento de dejetos de suínos.

O princípio de uso da zeólita natural clinoptilolita junto com DLS durante o processo de compostagem consiste na hipótese desse aluminossilicato mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 . Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a redução das perdas de N, por volatilização de NH_3 , com a aplicação de clinoptilolita em duas granulometrias e diferentes períodos de adição juntamente aos dejetos de suínos, durante a fase inicial do processo de compostagem, em escala piloto.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Localização e instalações

O trabalho foi realizado em quatro experimentos distintos, os quais foram conduzidos no interior de uma edificação, no Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), RS. A referida edificação possui um pé-direito de 3 m, cobertura com telhas translúcidas, muretas laterais de 1,5 m de altura e no espaço compreendido entre as muretas e a cobertura há aberturas laterais que permitem a circulação de ar no interior da mesma. Todos os experimentos foram conduzidos em escala piloto.

A compostagem foi simulada em vasos construídos de policloreto de vinila (PVC), os quais possuíam diâmetro de 0,24 m e altura de 0,20 m e, ainda, o fundo fechado. Na parte superior dos vasos foram acopladas canaletas para sustentação e vedação, com uma lâmina de água, das câmaras colocadas sobre os vasos para a coleta do gás amônia gerado durante avaliação da compostagem.

3.4.2 Substratos, dejetos de suínos e zeólita utilizada nos experimentos

O material orgânico utilizado como substrato continha maravalha de eucalipto (30%) e serragem de diversas espécies de madeiras (70%), sendo que ambos os materiais foram obtidos em madeireiras da região de Santa Maria, RS. Em cada vaso foi adicionado 1,0 kg de substrato, constituído pela mistura de 0,3 kg de maravalha e 0,7 kg de serragem.

Os DLS foram coletados em esterqueira anaeróbica, sendo oriundos de animais em fase de terminação e constituídos pela mistura de fezes, urina e sobras de alimentação e de

água dos bebedouros. Os DLS aplicados em cada experimento foram analisados conforme metodologia descrita por Tedesco *et al.* (1995) e suas principais características encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Principais características do substrato e dos dejetos líquidos de suínos (DLS) utilizados nas aplicações realizadas em cada experimento simulando a compostagem. Santa Maria/RS, 2013.

Resíduo Orgânico	Matéria Seca**	Nitrogênio		pH
		Total	Amoniacal	
----- Experimento 1 -----				
Substrato*	641,1	1,0	0,2	5,7
DLS - 1ª aplicação	47,1	4,9	3,1	7,4
DLS - 2ª aplicação	35,0	4,5	3,1	7,6
DLS - 3ª aplicação	35,8	4,3	3,4	7,5
----- Experimento 2 -----				
Substrato	874,5	1,0	0,1	5,7
DLS - 1ª aplicação	44,5	4,7	2,8	7,1
DLS - 2ª aplicação	53,1	4,9	3,2	7,3
DLS - 3ª aplicação	52,3	5,1	3,3	7,1
----- Experimento 3 -----				
Substrato	902,9	2,1	0,1	4,9
DLS - 1ª aplicação	38,4	4,8	3,5	7,2
DLS - 2ª aplicação	41,1	5,0	3,5	7,1
DLS - 3ª aplicação	45,0	5,2	3,0	7,1
----- Experimento 4 -----				
Substrato	902,9	2,1	0,1	4,9
DLS - 1ª aplicação	38,4	4,8	3,5	7,2
DLS - 2ª aplicação	41,1	5,0	3,5	7,1
DLS - 3ª aplicação	45,0	5,2	3,0	7,1
DLS - 4ª aplicação	41,5	5,2	3,5	7,2

*Substrato = 70 % serragem + 30 % maravalha; ** Matéria seca e teores de N expressos em base úmida.

A espécie de zeólita natural utilizada foi a clinoptilolita com capacidade de troca de cátions (CTC) de $157 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, proveniente da Indústria Celta Brasil LTDA, estabelecida em Cotia/SP, atuando no mercado com produtos a base de zeólita como, purificador de água potável, filtros para água de piscina, tratamentos de efluentes, e nutrição animal.

3.4.3. Experimentos, tratamentos e delineamento experimental

Para a realização do trabalho foram conduzidos quatro experimentos em que a dose adicionada de zeólita foi equivalente a 20%, relativamente ao volume de DLS (m/v) aplicado no momento da adição de zeólita.

No experimento 1, durante 14 dias de simulação da compostagem foram efetuadas três aplicações de dejetos e uma única adição de zeólita, junto da primeira aplicação de DLS. Cada aplicação de dejetos equivaleu a um volume de um litro de DLS. Portanto, nesse primeiro experimento foram adicionados três litros de dejetos e 200 g de clinoptilolita. O experimento 2 também teve duração de 14 dias e três aplicações de dejetos, porém a adição de zeólita foi realizada juntamente com os DLS, ou seja, em três vezes, totalizando 600 g de Clinoptilolita adicionados aos três litros de dejetos. O experimento 3, com duração de 14 dias e três aplicações de dejetos, onde foi avaliado, no mesmo experimento, a adição única de zeólita (200 g de clinoptilolita) e três adições de clinoptilolita juntamente aos dejetos, totalizando 600 g de zeólita. O experimento 4, por sua vez, teve duração de 17 dias com duas adições de zeólita realizadas em momentos diferentes, e quatro aplicações de dejetos.

A sequência de aplicações dos dejetos nos experimentos 1, 2 e 3 foram de 0, 4 e 9 dias após a instalação dos experimentos. Para o experimento 4 as aplicações dos dejetos foram feitas em 0, 4, 9 e 14 dias após a instalação.

Logo após cada aplicação de DLS + zeólitas sobre o substrato, na superfície dos vasos, foram feitos revolvimentos manuais com o auxílio de um sarrafo de madeira, a fim de incorporar uniformemente os dejetos ao substrato. Em intervalos regulares após cada aplicação dos DLS foram realizados revolvimentos adicionais da mistura, de forma manual, para facilitar a evaporação da fração líquida e para oxigenar o sistema. A sequência de revolvimentos adicionais nos experimentos 1 e 3 foi de 2, 7 e 11 dias após a instalação, já no experimento 2 foi de 2, 7 e 12 dias, enquanto no experimento 4 foi de 2, 7, 11 e 16 dias após a instalação.

No experimento 1, no qual foi avaliado o efeito da granulometria da zeólita adicionada no início da compostagem sobre as perdas de N por volatilização de NH_3 , foram instalados três tratamentos: T1- DLS; T2- DLS + clinoptilolita fina 20% (DLS + CLPf 20%); e, T3- DLS + clinoptilolita grossa 20% (DLS + CLPg 20%). As granulometrias fina e grossa da zeólita empregada no experimento foram menor que 0,0105 mm e entre 1,0 e 3,0 mm, respectivamente.

O experimento 2 foi conduzido com o intuito de avaliar a eficiência da zeólita clinoptilolita quando adicionada juntamente com as três aplicações de dejetos sobre as perdas de N por volatilização de NH_3 , e executado com apenas dois tratamentos: T1- DLS; T2- DLS + CLPg 20%. No experimento 3, foi avaliado o efeito de uma única adição ou de três adições subsequentes de zeólita junto à cada uma das três aplicações de dejetos sobre as perdas de N por volatilização de NH_3 , com três tratamentos: T1- DLS; T2- DLS + CLPg 20%, 1^a+2^a+3^a apl., onde a zeólita foi adicionada em todas as aplicações de dejetos; e, T3- DLS + CLPg. 20%, 1^a apl., avaliando a zeólita adicionada somente na primeira aplicação de dejetos. Assim, pode ser comparado o resultado obtido no experimento 1 com o encontrado no experimento 2, ao mesmo tempo, vislumbrando discutir a necessidade de adições de zeólita subsequentes às aplicações de dejetos. O experimento 4, por sua vez, foi conduzido para avaliar o efeito da periodicidade de adição de zeólita entre as aplicações de dejetos sobre as perdas de N por volatilização de NH_3 , sendo que para avaliar qual a frequência de adição de clinoptilolita que apresenta a maior eficiência em reduzir a emissão de amônia foram instalados três tratamentos: T1- DLS; T2- DLS + CLPg 20% 1^a e 3^a apl., indicando que a zeólita foi adicionada na primeira e na terceira aplicação dos dejetos; e, T3- DLS + CLPg 20% 1^a e 4^a apl., para a zeólita adicionada na primeira e na quarta aplicação dos dejetos.

O delineamento utilizado nos quatro experimentos foi o inteiramente casualizado, com três repetições em cada tratamento.

3.4.4 Operação do Sistema e avaliações

As avaliações das perdas de N por volatilização de NH_3 foram realizadas conforme adaptação da metodologia proposta por Nömmik (1973) (Anexo 1). Em cada avaliação, as câmaras, construídas em PVC e com diâmetro de 0,240 m e altura de 0,205 m, eram encaixadas sobre os vasos que continham no seu interior os tratamentos avaliados. Na extremidade superior de cada vaso foi construída uma canaleta lateral com 0,03 m de largura e 0,02 m de altura, a qual permaneceu preenchida com água durante o período de avaliação de

cada experimento. Essa canaleta servia para garantir a completa vedação do conjunto vaso/câmara evitando fugas de NH_3 para além do sistema de captura desse gás. A uma altura de 0,05 m a partir da extremidade superior de cada câmara foi colocada uma tampa, também em PVC, para impedir a entrada de raios solares sem, no entanto, impedir o fluxo de ar no sistema.

No interior de cada câmara havia duas esponjas com densidade 28 e espessura de 0,02 m, com o mesmo formato e dimensões das câmaras, as quais eram utilizadas para capturar a amônia volatilizada. A esponja inferior, disposta a uma altura de 0,10 m da superfície da massa do composto captava a NH_3 emitida da compostagem enquanto a esponja superior, disposta a uma altura de 0,12 m acima da esponja inferior, visava impedir a entrada externa desse gás.

As esponjas superior e inferior eram embebidas por 140 mL de uma solução constituída pela mistura de ácido fosfórico (H_3PO_4) e glicerina (50 e 40 mL L^{-1} , respectivamente), antes de serem alocadas no interior das câmaras. As esponjas inferiores eram coletadas e substituídas periodicamente (Tabela 3), levadas ao laboratório e submetidas à lavagem sequencial por cinco vezes com KCl 1 mol L^{-1} até completar o volume de 1000 mL, o qual era aferido em um balão volumétrico. Desse volume era retirada uma alíquota de 20 mL a qual era destilada em destilador de arraste de vapor semimicro Kjeldahl após a adição de 0,2 g de óxido de magnésio (MgO), conforme descrito em Tedesco *et al.* (1995).

Tabela 2. Número de avaliações da volatilização de amônia (NH_3) realizadas nos experimentos 1, 2, 3 e 4 e o momento de cada coleta.

	Avaliações após o início de cada experimento (Exp)												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	----- horas -----												
Exp 1	24	48	96	120	168	216	264	335	-	-	-	-	-
Exp 2	24	48	71	96	120	168	192	216	239	264	332	-	-
Exp 3	24	48	72	96	119	167	191	215	239	263	335	-	-
Exp 4	24	48	72	96	119	167	191	215	239	263	335	383	407

Para tentar diminuir a subestimação das reais emissões de NH_3 pelas câmaras estáticas (SMITH *et al.*, 2007) foram fixados ventiladores tipo cooler na parte inferior interna das câmaras, a uma altura de aproximadamente 0,08 m a partir do limite superior da massa de compostagem. Os coolers eram alimentados por uma corrente elétrica de 12 volts e

permaneceram acionados durante todo o período de avaliação nos três experimentos (Anexo 1).

Para leitura de pH do composto foi realizada uma extração adicionando-se 10 g de composto e 120 ml de água destilada em um snap cap e posterior agitação por 30 min em um agitador horizontal. Logo após, o pH foi lido no sobrenadante com pHmetro calibrado.

As temperaturas médias ambientais foram obtidas na estação meteorológica da UFSM, próxima do local dos experimentos.

3.4.5 Cálculos e Análise estatística

O fluxo de N-NH₃ (F_{N-NH_3}) para a atmosfera em cada coleta do gás emitido do protótipo da compostagem foi calculado a partir da equação 1:

$$F_{N-NH_3} = \frac{QC}{A \times t} \quad (1)$$

Onde: F_{N-NH_3} é o fluxo de N-NH₃ (em mg m⁻² h⁻¹) no intervalo de tempo t ; QC é a quantidade de NH₃ (em mg de N) captada pela espuma inferior da câmara; A é a área da câmara (em m²) e t é o tempo em horas (h), decorrido entre cada avaliação.

As perdas de N-NH₃ por volatilização em cada avaliação foram somadas para permitir o cálculo da perda acumulada de amônia, conforme a equação 2:

$$PA_{N-NH_3} = \frac{\Sigma QC}{A \times 1000} \quad (2)$$

Onde, PA_{N-NH_3} representa a perda acumulada de N-NH₃ para a atmosfera (em g de N m⁻²); ΣQC significa a soma das quantidades de NH₃ captadas na espuma inferior da câmara em cada análise realizada (em mg de N), A é a área da câmara (em m²) e 1000 é um fator de conversão de unidades.

O fator de emissão de N-NH₃, que é a proporção do N total e amoniacal aplicado com os dejetos que foi perdida por volatilização de amônia, foi calculado através da equação 3:

$$FE_{N-NH_3} = \frac{PA_{rat.} \times 100}{N-NH_3 \text{ adic.}} \quad (3)$$

Onde, FE_{N-NH_3} significa a proporção (em %) do nitrogênio total e amoniacal aplicado com dejetos líquidos de suínos que foi perdido por volatilização de NH₃; $PA_{rat.}$ é a perda acumulada de NH₃ ocorrida em todo o período experimental (em g de N m⁻²) e $N-NH_3 \text{ adic.}$ é a quantidade de N total, ou amoniacal, adicionada com os dejetos de suínos ao substrato (em g de N m⁻²).

Os resultados foram submetidos à análise da variância (ANOVA) e a comparação das médias foi feita pelo teste de LSD a 5%, no programa SIGMA PLOT (Versão 11.0).

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Experimento 1: Volatilização de NH_3 em função da granulometria da zeólita aplicada no início da compostagem

Na simulação do processo de compostagem de dejetos de suínos a volatilização de NH_3 mostrou ser uma via importante de perda de N (Figura 1), confirmando resultados de outros estudos (JIANG et al., 2013; FUKUMOTO et al., 2011; SZANTO et al., 2007). Tais perdas são atribuídas a diversos aspectos, com destaque para o pH, normalmente elevado dos dejetos (REN et al., 2010), os altos teores de N amoniacal dos dejetos (MATSUMURA et al., 2010) e também à elevação da temperatura da massa de compostagem (WANG et al., 2013).

No presente trabalho, o pH dos dejetos utilizados nas três aplicações no experimento 1 foi, em média, 7,5 (Tabela 1) e o efeito dessas aplicações sobre o material em compostagem sempre proporcionou aumento nos valores de pH, para até 9,1 após revolvimento da massa de compostagem (Figura 1 c), o que favoreceu a volatilização de amônia durante o período avaliado. Já a proporção de N amoniacal dos DLS em relação ao N total foi, em média, de 70% (Tabela 1), o que também poderia facilitar a perda de N na forma do gás NH_3 . Com os revolvimentos frequentes efetuados na massa de compostagem, a temperatura da mesma não diferiu da temperatura ambiente (dados não mostrados) e, por isso, a elevação da temperatura não pode ser considerada como um fator que tenha favorecido a volatilização de NH_3 .

A cinética de emissão de N-NH_3 é observada na figura 1 a, na qual percebe-se que os fluxos nessa forma gasosa de N aumentaram após cada aplicação de dejetos. Embora a dose de N aplicada com os dejetos fosse similar, o maior pico de emissão de N-NH_3 ocorreu após 24 h da segunda aplicação de dejetos no tratamento testemunha, sem adição de zeólita. Nesse ponto, o fluxo aumentou em 2,8 vezes em relação ao ponto de avaliação anterior e quando comparado com o maior fluxo obtido anteriormente (1º pico), que ocorreu após 24 h da primeira aplicação de dejetos, o aumento foi de 1,3 vezes. O N remanescente no composto da primeira aplicação de dejetos pode ter favorecido as maiores emissões após a segunda adição de dejetos.

A zeólita clinoptilolita, utilizada nas granulometrias fina e grossa, misturada ao DLS somente na primeira aplicação de dejetos, reduziram os fluxos de N-NH_3 para a atmosfera

(Figura 1 a), sendo que a grandeza dessa redução deve-se unicamente à adição da zeólita ao dejetos, e não a sua granulometria. Ambas granulometrias avaliadas apresentaram a mesma tendência em todo o período experimental.

Ao final do experimento, após 335,5 horas da primeira aplicação de DLS + zeólita, as reduções, nas emissões de NH_3 acumulada durante o experimento, proporcionadas pela clinoptilolita (na dose de 20%) nas duas granulometrias, fina e grossa, em relação ao tratamento testemunha (DLS) foi de 36,3 g N m^{-2} (38%) e 34,5 g N m^{-2} (39%), respectivamente. Esses valores de emissões acumuladas de NH_3 ao final de 14 dias de compostagem correspondem a 21,5% e 21,0% da quantidade de N amoniacal aplicada com os DLS (Figura 1 d).

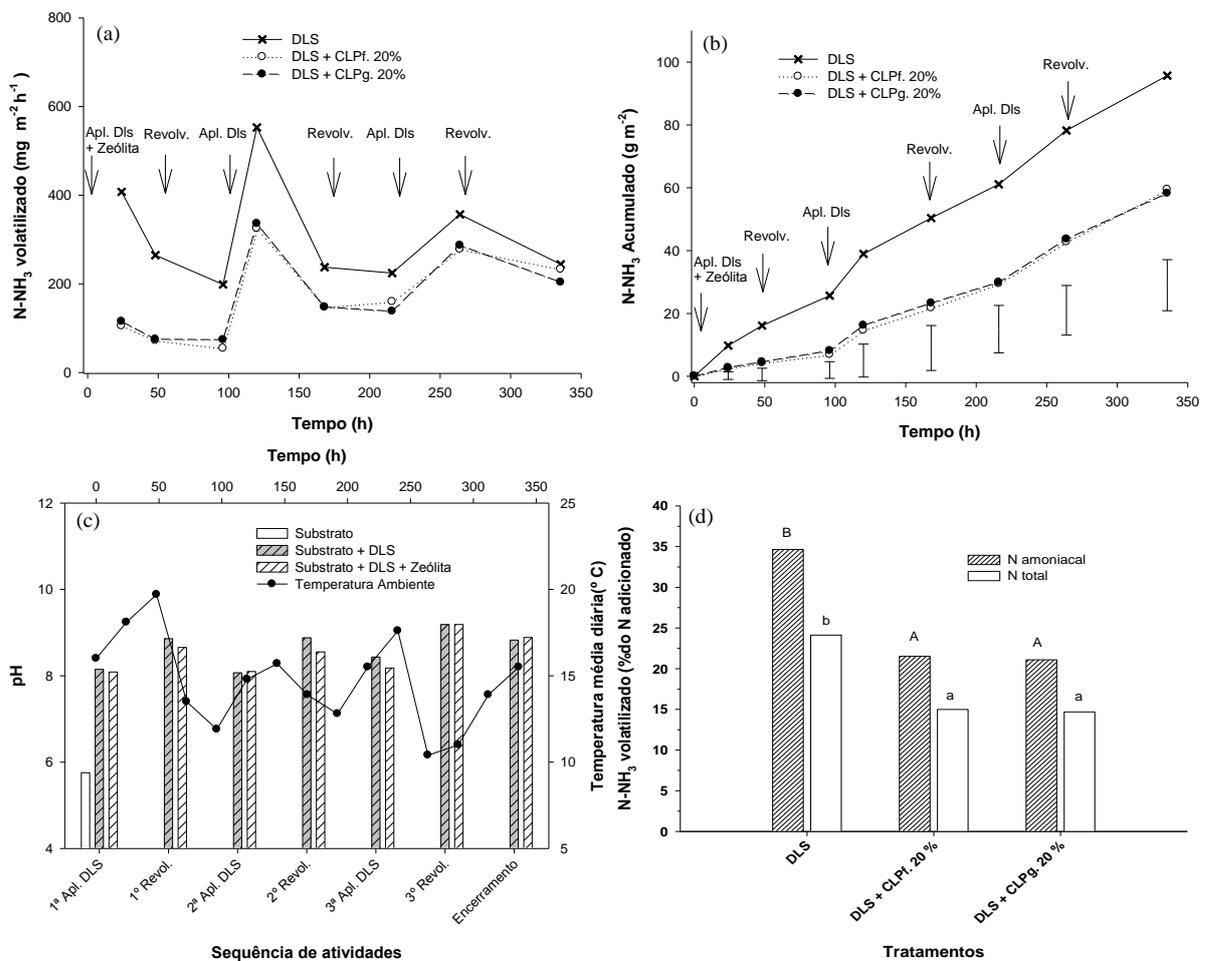


Figura 1. Fluxos de N-NH_3 (a), emissão acumulada de N-NH_3 (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH_3 (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem adição única da zeólita clinoptilolita fina ou grossa na dose de 20%. As barras verticais (em b) e as letras maiúsculas e minúsculas (em d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (em a e b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem.

Embora alguns autores afirmem que quanto menor o tamanho da partícula da zeólita maior será sua afinidade por cátions (HLAVAY et al., 1982; WANG et al., 2006; MALEKIAN et al., 2011), já que a área superficial específica aumenta inversamente ao tamanho da partícula, no presente trabalho não foi constatado diferença entre a granulometria fina e grossa da zeólita clinoptilolita. Esse comportamento similar entre as granulometrias pode ser justificado pela capacidade de sorção do gás amônia nas cavidades internas das zeólitas, as quais são possivelmente mais evidentes na granulometria grossa.

A perda acumulada de N-NH₃ (Figura 1 b) do tratamento testemunha, em que os DLS não receberam zeólita, correspondeu a 34,6% do N amoniacal e 24,1% do N total aplicados com os dejetos (Figura 1 d), sendo similar daquela encontrada por Jiang et al. (2013), de 20 a 39% do N total aplicado. Já Fukumoto et al. (2009), encontraram perda menor de N por volatilização de NH₃, de 9,6% do N total aplicado durante os primeiros 18 dias de compostagem. Tais diferenças na volatilização de NH₃ entre os trabalhos podem ser atribuídas às características dos dejetos utilizados e do ambiente predominante em cada trabalho, bem como aos métodos empregados na avaliação da NH₃ volatilizada.

Em função de não ter sido constatada diferença entre os tratamentos com as duas granulometrias testadas é possível inferir que tanto a clinoptilolita fina quanto a grossa podem ser usadas em compostagem de DLS para mitigar as perdas de N por volatilização de NH₃. A partir dessa constatação foi possível definir uma das granulometrias avaliadas para a sequência de análises nos experimentos que seguem, optando somente pela granulometria grossa da clinoptilolita, a qual, apresenta menor custo de obtenção.

3.5.2 Experimento 2: Volatilização de NH₃ em função da adição de zeólita em todas as aplicações de dejetos

Sem verificar diferença de eficiência entre granulometria grossa e fina da zeólita clinoptilolita na mitigação da emissão de NH₃ na fase inicial de compostagem de DLS, no experimento 1, um segundo experimento foi proposto objetivando avaliar a eficiência da clinoptilolita grossa, na dose de 20%, quando adicionada junto aos dejetos em todas as aplicações realizadas (Figura 2).

Ao final do experimento 2, após 332 horas de avaliação, confirmando os resultados do experimento 1, os fluxos de N-NH₃ (Figura 2 a) foram maiores para o tratamento testemunha (DLS) em relação ao tratamento com a zeólita clinoptilolita. Esses fluxos menores no tratamento DLS + CLPg. 20% resultaram, ao final do experimento, na redução das emissões

acumuladas de NH_3 (Figura 2 b) em $42,3 \text{ g N m}^{-2}$ (68%), refletindo em menores fatores de emissão de N-NH_3 (Figura 2 d). Esse efeito da clinoptilolita em reduzir a volatilização de N-NH_3 durante o processo de compostagem de dejetos de suínos foi observado em outros estudos (BERNAL et al., 1993; BAUTISTA et al., 2011) e também com outros materiais orgânicos (KITHOME et al., 1998; LI et al., 2008).

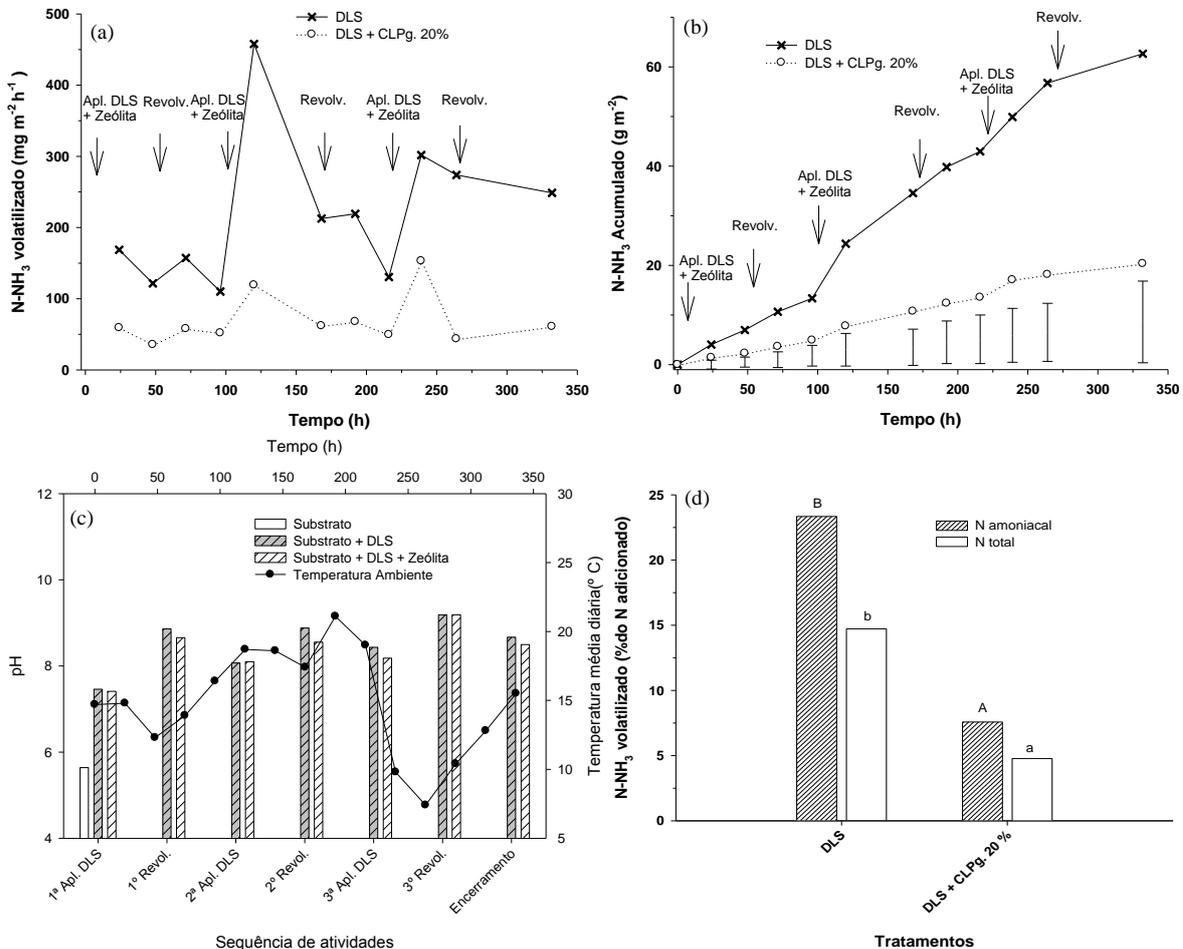


Figura 2. Fluxos de N-NH_3 (a), emissão acumulada de N-NH_3 (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH_3 (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem adição da zeólita clinoptilolita grossa na dose de 20%. As barras verticais (em b) e as letras maiúsculas e minúsculas (em d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (em a e b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS e adição de zeólita e de revolvimento da massa de compostagem.

Embora os valores das emissões acumuladas de N-NH_3 reduzidos, no experimento 1 com adição única de clinoptilolita grossa na primeira aplicação de dejetos e no experimento 2 com adição de clinoptilolita grossa a cada aplicação de dejetos em relação ao tratamento testemunha (DLS), sejam próximos ($36,3$ e $42,3 \text{ g N m}^{-2}$, respectivamente), a eficiência da

adição de clinoptilolita grossa na dose de 20% a cada aplicação de DLS, no experimento 2, foi 1,7 vezes maior, demonstrando que a clinoptilolita adicionada no início do experimento 1 teve capacidade limitada de sorver os cátions NH_4^+ da segunda e terceira aplicação de DLS. No entanto, as condições em cada experimento foram diferentes, tanto o DLS aplicado (Tabela 1), quanto a temperatura ambiente e pH do composto (Figura 2 c).

No tratamento com adição de clinoptilolita nas três aplicações de dejetos, a quantidade de N aplicada com o DLS perdida por volatilização de amônia (Figura 2 d) reduziu em 68% quando comparado ao tratamento testemunha (DLS). Essa comparação realizada no experimento 1, com apenas uma adição de clinoptilolita no início do experimento, a redução caiu para 39% do N perdido. Quanto maior a redução das emissões de NH_3 subentende-se que o N aplicado pode ter ficado retido na zeólita e assim enriquecendo o composto.

A fim de proporcionar condições iguais para avaliar a eficiência da adição de zeólita clinoptilolita em diferentes momentos durante compostagem de DLS foi realizado o experimento 3, que será apresentado na sequência.

3.5.3 Experimento 3: Volatilização de NH_3 em função da necessidade de adições subsequentes de zeólita à aplicação de DLS sobre o composto

No experimento 1 foi avaliada a eficiência da zeólita clinoptilolita, nas granulometrias fina e grossa, em mitigar a volatilização de NH_3 enquanto a zeólita era adicionada apenas na primeira aplicação de dejetos de suínos sobre o composto orgânico. No experimento 2 a clinoptilolita grossa foi adicionada ao DLS em todas as aplicações. Como os experimentos 1 e 2 foram conduzidos em condições distintas de dejetos e temperatura ambiente, a comparação dos resultados obtidos ficou prejudicada. Assim, foi proposto um terceiro experimento, no qual é avaliada a necessidade de adições subsequentes de zeólita juntamente ao DLS comparando, portanto, uma única adição de clinoptilolita, no início do experimento, com três adições de zeólita simultâneas as três aplicações de dejetos sobre a mitigação na emissão de amônia oriunda do composto orgânico.

Quando a comparação dos diferentes momentos de adição de zeólita (Figura 3) sobre o substrato foi realizada sob as mesmas condições e no mesmo momento, no experimento 3, a diferença obtida seguiu o mesmo padrão da encontrada nos experimentos 1 e 2.

O tratamento testemunha (DLS) apresentou as maiores emissões de NH_3 (Figura 3 a) em todo período experimental. Já o tratamento com adição de zeólita nas três aplicações de dejetos apresentou os menores fluxos de amônia. Após cada aplicação de dejetos, os fluxos

tiveram picos de emissões em todos os tratamentos, justificado pela elevada concentração de N amoniacal do dejetos (JIANG et al., 2013). A elevação da temperatura ambiente (Figura 3 c) durante o experimento coincidiu com os maiores fluxos de N-NH₃ (Figura 3 a), já que segundo diversos autores (FUKUMOTO et al., 2011; SHEN et al., 2011; WANG et al., 2013) a temperatura elevada é um dos principais fatores que favorecem a volatilização de NH₃ em compostagem.

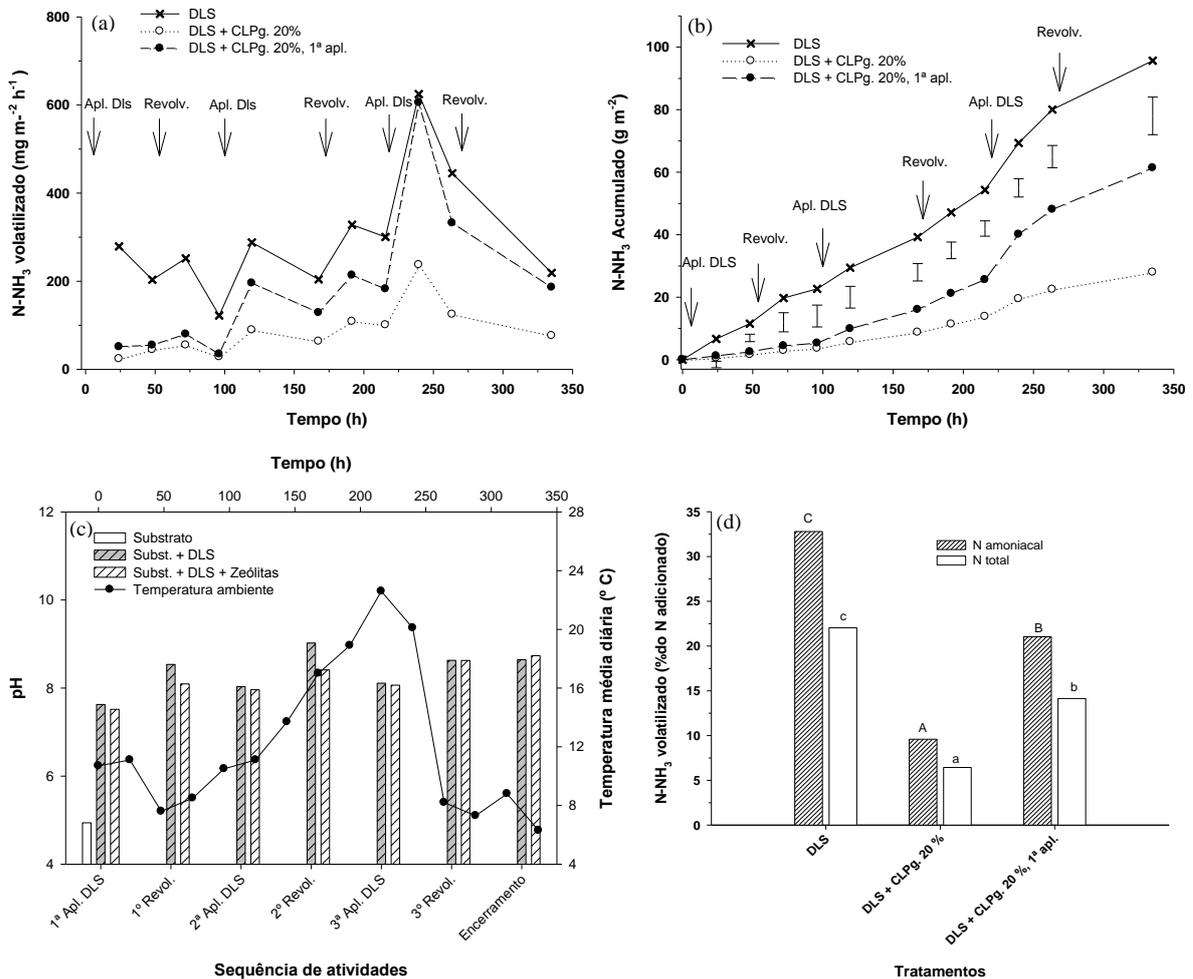


Figura 3. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com adições de zeólita simultâneas a uma ou a três aplicações de dejetos e sem adição da zeólita clinoptilolita grossa na dose de 20%. As barras verticais (em b) e as letras maiúsculas e minúsculas (em d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (em a e b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS + zeólitas e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem.

Ao final do experimento, após 335 horas de avaliação, a redução das emissões de N-NH₃ provocada pela adição de zeólita em relação ao tratamento 1, testemunha (DLS), foi de 67,7 g N m⁻² (70,7%) no tratamento 2, com adição de clinoptilolita grossa em todas aplicações

de DLS, $34,3 \text{ g N m}^{-2}$ (35,8%) no tratamento 3, com adição de clinoptilolita somente na primeira aplicação de DLS. (Figura 3 b).

Em 14 dias de armazenamento do esterco de galinha poedeira, adicionando, em aplicação única, doses crescentes (2,5, 5,0 e 10%) de zeólita natural (espécie não mencionada), Li et al. (2008) constataram que a zeólita reduziu substancialmente as emissões de N-NH₃. A redução na emissão acumulada de N-NH₃ foi de 20% para a dose de 2,5% de zeólita, 50% para a dose de 5% e de 77% para a dose de 10%. Quando estes mesmos autores realizaram, no mesmo trabalho, aplicações múltiplas de esterco e de zeólita (a cada dois dias), na dose de 5%, a redução na volatilização de NH₃ foi de 44% em 14 dias. Os resultados obtidos no trabalho de Li et al. (2008) onde as adições múltiplas de zeólita tiveram menor eficiência do que a adição única, pode ser explicado em função de que as adições múltiplas de zeólita foram realizadas junto a aplicações múltiplas de esterco contendo NH₄⁺, enquanto na adição única, a zeólita teve efeito sobre o mesmo esterco, pois este não foi reaplicado posteriormente.

A adição de clinoptilolita em todas as aplicações de dejetos foi o tratamento com maior eficiência na mitigação das emissões de N-NH₃ (Figura 3 b), superando o tratamento 3 em 54%, com adição única de zeólita na primeira aplicação de dejetos. Essa maior eficiência está ligada a maior capacidade de sorção de cátions NH₄⁺, que são aplicados juntamente aos DLS, da zeólita adicionada em todas as aplicações. Quando adicionada na primeira aplicação de dejetos, a zeólita teve capacidade de sorver os cátions desses dejetos, porém com as aplicações subsequentes de dejetos, sua capacidade de sorção diminuiu, representando pequena capacidade de efeito residual da zeólita, o que permite supor que mais de uma adição de zeólita ao substrato é necessário para obter maior eficiência na remoção de N amoniacal dos DLS durante a sua compostagem. Isto pode ser verificado na figura 3 b ao comparar os resultados dos tratamentos 2 e 3. Ambos os tratamentos diferiram significativamente da testemunha e entre si, representando serem eficientes na mitigação de amônia durante a escala piloto de compostagem avaliada. O percentual do N amoniacal aplicado com os dejetos que foi perdido por volatilização de NH₃, foi de 33% (T1), 10% (T2) e 21% (T3) (Figura 3 d), confirmando a maior eficiência do T2 na mitigação da volatilização de amônia em compostagem de DLS. Embora o tratamento 2 apresente melhores resultados, um estudo futuro deverá avaliar o custo-benefício do uso da zeólita, pois certamente a adição de zeólita em todas as aplicações de dejetos (três) é mais dispendiosa do que uma única adição de zeólita.

3.5.4 Experimento 4: Volatilização de NH_3 em função da frequência de adição da zeólita clinoptilolita

No experimento 3 foi avaliado a comparação do efeito de uma adição e três adições de zeólita juntamente ao dejetto aplicado em compostagem para mitigar as emissões de amônia. Os resultados obtidos mostram que as adições sucessivas de zeólitas tiveram maior eficiência na mitigação da volatilização de NH_3 que o tratamento com apenas uma única adição de zeólita. Porém, o custo elevado das zeólitas torna-se um obstáculo para as adições de zeólita a cada aplicação de dejetto. Nesse sentido, no experimento 4 foi avaliado o efeito de duas adições de zeólita em momentos diferentes durante o período de compostagem, com quatro aplicações de dejetos, afim de diminuir o número de adições de zeólitas e determinar o melhor intervalo entre adições de zeólita (Figura 4).

Os fluxos de N-NH_3 (Figura 4 a) mantiveram o mesmo padrão verificado na figura 3 a, onde após cada aplicação de dejetto ocorreu um pico nas emissões, sendo que os tratamentos com adições de zeólitas ao dejetto aplicado em diferentes momentos proporcionou uma tendência em reduzir tais picos de emissões. As maiores temperaturas observadas (Figura 4 c) coincidiram com os maiores fluxos de NH_3 detectados no experimento, o que era esperado pois o sistema de compostagem foi construído em escala piloto à mercê das influências da temperatura ambiente, já que a temperatura é um dos principais fatores que interferem na volatilização de amônia em compostagem (WANG et al., 2013).

A melhor visualização do efeito entre os tratamentos é obtida nos valores acumulados das emissões de NH_3 (Figura 4 b). Sendo que ao final do experimento, após 407 horas de avaliação, a redução das emissões de N-NH_3 provocada pela adição de zeólita em relação ao tratamento 1, testemunha (DLS), foi $64,2 \text{ g N m}^{-2}$ (52,4%) no tratamento 2, com adição de clinoptilolita na primeira e terceira aplicação de DLS e $44,6 \text{ g N m}^{-2}$ (36,4%) no tratamento 3, com adição de clinoptilolita na primeira e quarta aplicação de DLS. Pode-se observar que a adição de zeólita na primeira e terceira aplicação de dejetto foi mais eficiente que a adição de zeólita na primeira e quarta aplicação de dejetto, sendo assim infere-se que a zeólita possui capacidade limitada de sorver o N amoniacal aplicado com os dejetos, principalmente, com novas aplicações. Essa afirmação pode ser verificada nos fatores de emissão (Figura 4 d). Mesmo que a ao final do experimento tenha sido adicionado a mesma quantidade de zeólita nos tratamentos, T2 e T3, o diferencial foi o intervalo de adição de zeólita.

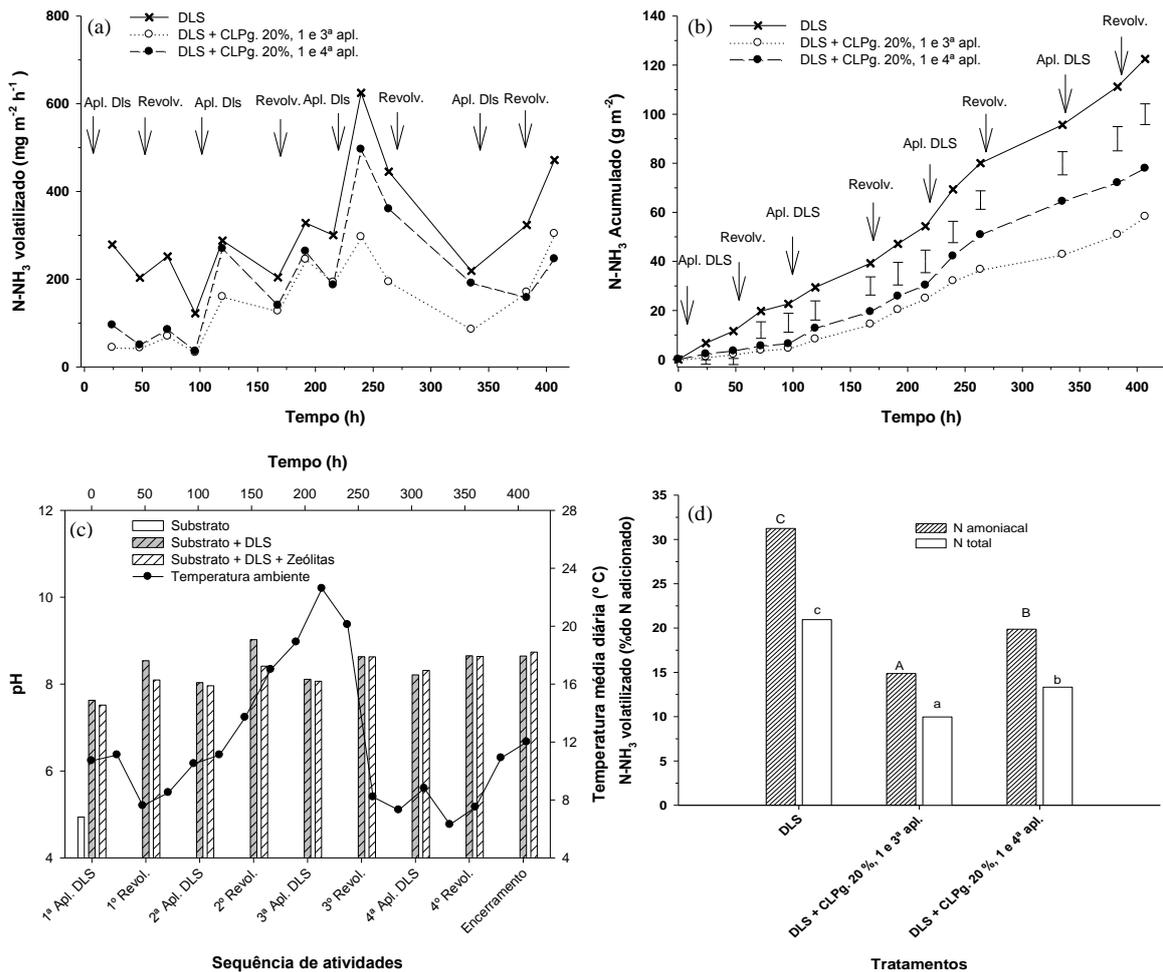


Figura 4. Fluxos de N-NH₃ (a), emissão acumulada de N-NH₃ (b), temperatura média diária no ambiente e pH no composto (c) e fator de emissão de N-NH₃ (d) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem adição da zeólita clinoptilolita grossa na dose de 20% em diferentes momentos de aplicação de DLS. As barras verticais (em b) e as letras maiúsculas e minúsculas (em d) representam a diferença mínima significativa pelo teste de LSD (5%). As flechas (em a e b) indicam os momentos de aplicação (Apl.) dos DLS + zeólitas e de revolvimento (Revolv.) da massa de compostagem.

Os resultados desse trabalho indicam que a adição de zeólita durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos constitui uma alternativa promissora para mitigar as perdas de N por volatilização de NH₃. A periodicidade de adição de zeólita tem interferência direta no custo da compostagem, sendo de fundamental importância aliar mitigação de impactos ambientais com custos. Sendo assim, é importante salientar que o trabalho foi conduzido em escala piloto, em vasos de PVC, onde as variações de temperatura são distintas de um processo de compostagem em escala real, onde o processo é conduzido em leiras, com adição periódica de dejetos e revolvimento simultâneo, contudo o sistema piloto pode mostrar uma tendência muito promissora da zeólita clinoptilolita em reduzir a emissão de amônia para

atmosfera, especialmente quando a zeólita é aplicada em maiores doses, independente da granulometria utilizada no processo, e com frequência de adição de zeólita, no máximo, entre duas aplicações de dejetos de suínos.

3.6 CONCLUSÕES

A adição de zeólita clinoptilolita é uma alternativa promissora para mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos.

Não há diferença entre as granulometrias fina e grossa avaliadas da zeólita clinoptilolita na mitigação da volatilização de NH_3 .

A eficiência da clinoptilolita em reduzir a emissão de amônia é maior quanto maior for o número de adições dessa zeólita junto aos dejetos de suínos.

A frequência ideal de adição de zeólita testada neste trabalho foi com adições de clinoptilolita intercalares às aplicações de DLS, ou seja, a maior eficiência se dá quando a adição de zeólita é realizada, no máximo, entre duas aplicações de dejetos de suínos.

3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAUTISTA, J. M.; KIM, H.; AHN, D-H.; ZHANG, R.; OH, Y-S. Changes in physicochemical properties and gaseous emissions of composting swine manure amended with alum and zeolite. **Korean Journal Chemical Engineering**. v. 28(1), p. 189-194, 2011.
- BERNAL, M. P.; LOPEZ-REAL, J. M.; SCOTT, K. M. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. **Bioresource Technology** , v. 43 p. 35-39. 1993.
- BERNARDI, A.C. de C. & MONTE, M.B. de M. Uso de Zeólitas na Agricultura In: LAPIDOLOUREIRO, F.E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. **Fertilizantes Agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM, P. 493-508. 2009.
- FUKUMOTO, Y.; SUZUKI, K.; KURODA, K.; WAKI, M; YASUDA, T. Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH_3 , N_2O and NO during swine manure composting. **Bioresource Technology**. v. 102 n.2 p.1468-1474. 2011.

- FUKUMOTO, Y., INUBUSHI, K. Effect of nitrite accumulation on nitrous oxide emission and total nitrogen loss during swine manure composting. **Soil Science Plant Nutrition**. v.55 n.3, p. 428–434. 2009.
- GIACOMINI, S. J.; AITA, C. Uso de dejetos de animais em sistemas agrícolas. In: ALVES, B. J. R. et al. (ed). **Manejo de sistemas agrícolas: impacto no seqüestro de C e nas emissões de gases de efeito estufa**. Porto Alegre: Genesis, 2006. cap. 8, p. 171-199.
- GUARDIA, A. de; MALLARD, P.; TEGLIA, C.; MARIN, A.; PAPE, C. Le; LAUNAY, M.; BENOIST, J. C.; PETIOT, C. Comparison of five organic wastes regarding their behavior during composting: Part 2, nitrogen dynamic. **Waste Management**, n.30: p 415-425. 2010.
- HLAVAY, J.; VIGH, G.; OLASZI, V.; INCZÉDY, J. Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal, **Water Res.** v. 16, p. 417–420, 1982.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Efetivo de suínos. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2010/ppm2010.pdf>>. Acesso em: 10 de outubro de 2012.
- JIANG, T.; SCHUCHARDT, F.; LI, G.; GUO, R.; LUO, Y. M. Gaseous emission during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. **Chemosphere**, v. 90, p. 1545–1551. 2013.
- KITHOME, M.; PAUL, J. W.; LAVKULICH, L. M.; BOMKE, A. A. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite. **Soil Science Soc. Am. J.** v. 62, p. 622–629. 1998.
- LI, H.; XIN, H.; LIANG, Y.; BURNS, R. T. Reduction of Ammonia Emissions from Stored Laying Hen Manure Through Topical Application of Zeolite, Al⁺ Clear, Ferix-3, or Poultry Litter Treatment. **J. Appl. Poult. Res.** v. 17, p. 421–431, 2008.
- MALEKIAN, R., ABEDI-KOUPAI J., ESLAMIAN S, S.; MOUSAVI, S. F.; ABBASPOUR, K. C.; AFYUNI, M. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. **Applied Clay Science**. v. 51, p. 323–329. 2011.
- MATSUMURA, H.; SASAKI, M.; KATO, A.; NAKASAKI, K. Unusual effects of triacylglycerol on the reduction of ammonia gas emission during thermophilic composting. **Bioresource Technology**, v. 101: p. 2300-2305. 2010.
- MCCRORY, D. F.; HOBBS, P. J. Additives to Reduce Ammonia and Odor Emissions from Livestock Wastes: A Review. **J. Environ. Qual.** v. 30: p. 345–355. 2001.
- MING, D. W.; MUMPTON, F. A. Zeolites in soils. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soils environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of América, 1989, p. 873-911.

- NÔMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest. **Plant and Soil**, v.39, p.309-318, 1973.
- NUNES, M. L. A. **Avaliação de procedimentos operacionais na compostagem de dejetos de suínos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2003. 117 f.
- OLIVEIRA, P.A.V.; HIGARASHI, M. M. **Unidade de compostagem para o tratamento dos dejetos de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2006. 39p. (Documentos,114, Embrapa Suínos e Aves).
- REN, F.; SCHUCHARDT, Y.J.; SHEN, G.X.; LI, C.P. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk. *Waste Management*, v.30 n.5, p. 885–892. 2010.
- SHEN, Y.; REN, L.; LI, G.; CHEN, T.; GUO, R. Influence of aeration on CH₄, N₂O and NH₃ emissions during aerobic composting of a chicken manure and high C/N waste mixture. *Waste Management*, v. 31: p. 33-38. 2011.
- SMITH, E.; GORDON, R.; BOURQUE, C.; CAMPBELL, A. Comparison of three simple field methods for ammonia volatilization from manure. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 87, p. 469-477, 2007.
- SZANTO, G.L., HAMELERS, H.V.M., RULKENS, W.H., VEEKEN, A.H.M. NH₃, N₂O and CH₄ emissions during passively aerated composting of straw-rich pig manure. *Bioresource Technology*. V. 98, p. 2659–2670. 2007.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHEN, H.; VOLKWEISS, S. J. *Análises de solo, plantas e outros materiais*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- WANG, X.; SELVAM, A.; CHAN, M.; WONG, J. W.C. Nitrogen conservation and acidity control during food wastes composting through struvite formation. *Bioresource Technology*, v. 147, p. 17–22, 2013.
- WANG, Y.; LIU, S.; XU, Z.; HAN, T.; CHUAN, S.; ZHU, T. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 735–740, 2006.
- ZAMAN, M. et al. Effect of urease and nitrification inhibitors on N transformation, gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, pasture yield and N uptake in grazed pasture system. *Soil Biology and Biochemistry*, v.41, p.1270-1280, 2009.

4. CONCLUSÃO GERAL

A adição das zeólitas naturais clinoptilolita e estilbita é uma alternativa promissora para mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos. Entre as duas espécies, a clinoptilolita possui eficiência maior e a magnitude da redução nas perdas de N está diretamente ligada à dose e à frequência de adição dessa zeólita ao composto, sem haver influência da granulometria utilizada.

5. DISCUSSÃO GERAL

A zeólita clinoptilolita apresentou maior eficiência que a estilbita na mitigação das perdas de N por volatilização de NH_3 durante a compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos. A maior afinidade da clinoptilolita pelo NH_4^+ dos dejetos proporcionou essa performance superior, o que é justificado por essa espécie de zeólita apresentar algumas propriedades específicas dos aluminossilicatos, como a de adsorver cátions, absorver líquidos e capturar gases na sua estrutura tridimensional, na forma de canais e de cavidades interconectadas (MING; MUMPTON, 1989).

Embora a estilbita também seja um aluminossilicato, no presente trabalho essa zeólita apresentou menor eficiência do que a clinoptilolita, provavelmente, em função de não ser totalmente pura, contendo elementos nutrientes da matriz do basalto e diminuindo assim sua afinidade específica pelo cátion amônio, presente em alta concentração nos dejetos de suínos. No entanto, a presença destes nutrientes pode ter proporcionado um produto final (composto) mais concentrado em elementos nutrientes essenciais às plantas, como Ca, Mg e micronutrientes. Por isso, em trabalhos futuros, seria interessante realizar análises químicas detalhadas do composto obtido com as duas espécies de zeólitas, bem como de testar o seu potencial fertilizante em ensaios agrônômicos. Também é preciso realizar uma análise de custo/benefício envolvendo o uso de cada espécie de zeólita na compostagem, com foco na sua eficiência em reduzir as emissões de NH_3 durante o processo e na resposta ao uso agrícola do composto gerado.

Além disso, é importante salientar que o presente trabalho foi conduzido em escala piloto, em vasos de PVC. Nessa escala de trabalho, as variações de temperatura são distintas daquelas que ocorrem na compostagem em escala real, onde o processo é conduzido em leiras de grande porte, com aplicações periódicas de dejetos e revolvimentos simultâneos, ambas as

operações sendo realizadas de modo totalmente automatizado. É provável que, nessa situação, as temperaturas das leiras de compostagem sejam maiores e sofram menor influência das variações que ocorrem no ambiente em relação àquelas temperaturas encontradas em escala piloto, afetando as transformações microbianas durante a compostagem e interferindo sobre as emissões gasosas de carbono e de nitrogênio. Por isso, a próxima etapa do trabalho, que irá constituir uma tese de Doutorado, consistirá na repetição de algumas das avaliações realizadas neste trabalho, porém em escala real de plataforma de compostagem. Além das emissões de NH_3 será dada ênfase a aspectos importantes agrônomicos e ambientalmente e ainda não avaliados até aqui, como o efeito das zeólitas sobre as emissões de gases de efeito estufa (GEE) e a avaliação do potencial fertilizante do composto, já que segundo Bautista et al. (2011) além de reduzir as emissões de NH_3 durante a compostagem as zeólitas conferem ao composto final a característica de atuar como uma fonte de liberação lenta de N, o que pode ser ideal para a fertilização de algumas espécies vegetais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAUTISTA, J. M.; KIM, H.; AHN, D-H.; ZHANG, R.; OH, Y-S. Changes in physicochemical properties and gaseous emissions of composting swine manure amended with alum and zeolite. *Korean Journal Chemical Engineering*. v. 28(1), p. 189-194, 2011.
- BERNAL, M. P.; LOPEZ-REAL, J. M.; SCOTT, K. M. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. **Bioresource Technology** , v. 43 p. 35-39. 1993.
- BERNARDI, A.C. de C. & MONTE, M.B. de M. Uso de Zeólitas na Agricultura In: LAPIDOLOUREIRO, F.E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. **Fertilizantes Agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM, P. 493-508. 2009.
- CHIUMENTI, A.; BORSO, F. da; RODAR, R.; CHIUMENTI, R. Swine manure composting by means of experimental turning equipment. **Waste Management**, n.27: p.1774-1782. 2007.
- CHIUCHETTA, O.; OLIVEIRA, P. A. V. Variação cambial e sua influência na utilização agrônômica dos dejetos suínos sólidos como fertilizante. In: **CONGRESSO LATINO AMERICANO DE SUINOCULTURA, 1.; CONGRESSO DE SUINOCULTURA DO MERCOSUL, 3.; CONGRESSO DA ALVEC, 9.**, 2002, Foz do Iguaçu, PR. Anais dos trabalhos científicos. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2002. p.293-294.

- DAI PRÁ, M. A. et al. **Compostagem como alternativa para gestão ambiental na produção de suínos**. Porto Alegre: Evangraf, 2009.144p.
- DAI PRÁ, M.. **Desenvolvimento de um sistema de compostagem para tratamento de dejetos de suínos**. 2006. 155f. Dissertação (Mestrado em Ciência, Área de concentração Zootecnia). Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2006.
- FUKUMOTO, Y.; SUZUKI, K.; KURODA, K.; WAKI, M; YASUDA, T. Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH₃, N₂O and NO during swine manure composting. *Bioresource Technology*. v. 102 n.2 p.1468-1474. 2011.
- GIACOMINI, S. J.; AITA, C. Uso de dejetos de animais em sistemas agrícolas. In: ALVES, B. J. R. et al. (ed). Manejo de sistemas agrícolas: impacto no sequestro de C e nas emissões de gases de efeito estufa. Porto Alegre: Genesis, 2006. cap. 8, p. 171-199.
- GONZATTO, R.; MIOLA, E. C. C.; DONEDA, A.; PUJOL, S. B.; AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Volatilização de amônia e emissão de óxido nitroso após aplicação de dejetos líquidos de suínos em solo cultivado com milho. **Ciência Rural**, v.43, n.9, p.1590-1596, 2013.
- GUARDIA, A. de; MALLARD, P.; TEGLIA, C.; MARIN, A.; PAPE, C. Le; LAUNAY, M.; BENOIST, J. C.; PETIOT, C. Comparison of five organic wastes regarding their behavior during composting: Part 2, nitrogen dynamic. **Waste Management**, n.30: p 415-425. 2010.
- HUANG, G. F.; Wu, Q. T.; WONG, J. W. C.; NAGAR, B. B. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. **Bioresource Technology**, 97: 1834-1842. 2006.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Efetivo de suínos. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2010/ppm2010.pdf>>. Acesso em: 10 de outubro de 2012.
- JENSEN, J. E.; NORGAARD, N. H.; KRABBE, H. A new method for reduction of NH₃ emissions from pig housing systems by adding sulphuric acid to slurry. In: **INTERNATIONAL FARM MANAGEMENT CONGRESS**, 2003
- JIANG, T.; SCHUCHARDT, F.; LI, G.; GUO, R.; LUO, Y. M. Gaseous emission during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. **Chemosphere**, v. 90, p. 1545–1551. 2013.
- KADER, N. A. E.; ROBIN, P.; PAILLAT, J.; LETERME, P. Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting. **Bioresource Technology**, 98: 2619-2628. 2007.

- KONZEN, E. A. **Alternativas de manejo, tratamento e utilização de dejetos animais em sistemas integrados de produção**. Sete Lagoas, MG: Embrapa Milho e Sorgo, 2000. 32p. (Embrapa Milho e Sorgo. Documentos, 5).
- KUNZ, A.; BORTOLI, M.; HIGARASHI, M.M. Avaliação do manejo de diferentes substratos para compostagem de dejetos líquidos de suínos. **Acta Ambiental Catarinense**. 3 v. 5. n. 1/2, 2008.
- KURODA, K.; HANAJIMA, D.; FUKUMOTO, Y.; SUZUKI, K.; KAWAMOTO, S.; SHIMA, J.; HAGA, K. Isolation of thermophilic ammonium-tolerant bacterium and its application to reduce ammonia emission during composting of animal wastes. **Biosci. Biotechnol. Biochem.**, 68: 286-292. 2004.
- LEE, J. E.; RAHMAN, M. M.; RA, C. S. Dose effects of Mg and PO₄ sources on the composting of swine manure. **Journal of Hazardous materials**, 169: 801-807. 2009.
- MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasil, 2012. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/animal/especies/suinos>. Acessado em 03/12/12.
- MATSUMURA, H.; SASAKI, M.; KATO, A.; NAKASAKI, K. Unusual effects of triacylglycerol on the reduction of ammonia gas emission during thermophilic composting. **Bioresource Technology**, v. 101: p. 2300-2305. 2010.
- MCCRORY, D. F.; HOBBS, P. J. Additives to Reduce Ammonia and Odor Emissions from Livestock Wastes: A Review. **J. Environ. Qual.** v. 30: p. 345-355. 2001.
- MING, D. W.; MUMPTON, F. A. Zeolites in soils. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soils environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of América, 1989, p. 873-911.
- MKHABELA, M.S.; GORDON, R.; BURTON, D.; SMITH, E.; MADANI, A. The impact of management practices and meteorological conditions on ammonia and nitrous oxide emissions following application of hog slurry to forage grass in Nova Scotia. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 130: 41-49, 2009.
- NUNES, M. L. A. **Avaliação de procedimentos operacionais na compostagem de dejetos de suínos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2003. 117 f.
- OLIVEIRA, P.A.V.; HIGARASHI, M. M. **Unidade de compostagem para o tratamento dos dejetos de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2006. 39p. (Documentos, 114, Embrapa Suínos e Aves).

- PAILLAT, J. M.; ROBIN, P.; HASSOUNA, M.; LETERME, P. Predicting ammonia and carbon dioxide emissions from carbon and nitrogen biodegradability during animal waste composting. **Atmospheric Environment**, v.29, p.6833-6842, 2005.
- PERÄLÄ, P.; KAPUINEN, P.; ESALA, M.; TYYNELÄ, S.; REGINA, K. Influence of slurry and mineral fertiliser application techniques on N₂O and CH₄ fluxes from a barley field in southern Finland. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 17: 71-78, 2006.
- PEREIRA, B. D.; MAIA, J. C. DE S.; CAMILOT, R. Eficiência técnica na suinocultura: Efeitos dos gastos com meio ambiente e da renúncia fiscal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, p. 200-204, 2008.
- REN, F.; SCHUCHARDT, Y.J.; SHEN, G.X.; LI, C.P. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk. **Waste Management**, v.30 n.5, p. 885–892. 2010.
- ROS, M.; GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T.; A full-scale study of treatment of pig slurry by composting: kinetic changes in chemical and microbial properties. **Waste Management**, v. 26: p. 1108-1118, 2006.
- SARDÁ, L.G.; HIGARASHI, M.M; MULLER, S.; OLIVEIRA. P.A.; COMIN, J.J.. Redução da emissão de CO₂, CH₄ e H₂S através da compostagem de dejetos suínos. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** v. 14, n. 9, 2010.
- SHEN, Y.; REN, L.; LI, G.; CHEN, T.; GUO, R. Influence of aeration on CH₄, N₂O and NH₃ emissions during aerobic composting of a chicken manure and high C/N waste mixture. **Waste Management**, v. 31: p. 33-38. 2011.
- SCHERER, E. E.; CORTINA, N.; MASSOTTI, Z.; PARIZOTTO, C.; PANDOLFO, C. M. **Avaliações agrônômica e econômica de uma plataforma de compostagem e do composto produzido**, 2009. 49p. (Boletim técnico,150, EPAGRI).
- TUBAIL, K.; CHEN, L.; MICHEL Jr, F. C.; KEENER, H. M.; RIGOT, J. F.; KLINGMAN, M.; KOST, D.; DICK, W. A. Gypsum additions reduce ammonia nitrogen losses during composting of dairy manure and biosolids. **Compost Science & Utilization**, 16: 285-293. 2008.
- VANDERZAAG, A.C.; JAYASUNDARA, S.; WAGNER-RIDDLE, C. Strategies to mitigate nitrous oxide emissions from land applied manure. **Animal Feed Science and Technology**, v.166– 167, p.464-479, 2011.
- VANOTTI, M. B.; SZOGI, A. A.; VIVES, C. A. Greenhouse gas emission reduction and environmental quality improvement from implementation of aerobic waste treatment systems in swine farms. **Waste Management**, 28: 759-766, 2008.

- VAUGHAN, D. Properties of natural zeolites. In: SAND, L; MUMPTON, F. (Eds) **Natural Zeolites: occurrence, properties, use**. New York: Pergamon Press. 1978. p. 353-372.
- ZAMAN, M. et al. Effect of urease and nitrification inhibitors on N transformation, gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, pasture yield and N uptake in grazed pasture system. **Soil Biology and Biochemistry**, v.41, p.1270-1280, 2009.
- ZHU, N. Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw. **Bioresource Technology**, v.98: p. 9-13, 2007.
- WITTER, E. & KIRCHMANN, H.F. Peat, zeolite and basalt as adsorbents of ammoniacal nitrogen during manure decomposition. **Plant Soil**, v. 115, p. 43–52. 1989.

ANEXO 1



ANEXO 1: Metodologia de câmaras estáticas com sistema de ventilação (coolers) para avaliação da volatilização de NH_3 . Visualização do cooler instalado no interior das câmaras (a), vista superior do conjunto vaso mais câmara, com cooler instalado (b), vista superior do vaso com composto (c), vista superior do conjunto com a esponja inferior (d), vista superior do conjunto com a esponja superior (e) e visualização geral do experimento com o sistema de acionamento elétrico dos coolers (f).