

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL TOTAL EM DIGESTATO

Sinara Calza¹, Cristina Harumi Enokida², Ana Cláudia Lazaroto³, Sandra Camile Almeida Mota⁴, Fabiane Goldschmidt Antes⁴ e Ricardo Luís Radis Steinmetz⁴

¹Graduanda em Engenharia de Alimentos pelo Instituto Federal Catarinense Campus Concórdia, bolsista de Iniciação Científica na Embrapa Suínos e Aves, bolsista FAPESC, sinarahoran@gmail.com

²Mestranda no Programa de Pós-graduação de Eng. Agrícola/UNIOESTE, bolsista na Embrapa Suínos e Aves

³Mestranda no Programa de Pós-graduação em Biotecnologia pela UTFPR, bolsista na Embrapa Suínos e Aves

⁴Embrapa Suínos e Aves

Palavras-chave: Nitrogênio amoniacal total; FIA; Kjeldahl; Digestato.

INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biológico no qual ocorre a conversão da matéria orgânica em metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e outros gases, pela ação de diferentes microrganismos⁵. Entretanto, deve-se considerar e controlar uma série de parâmetros que influenciam nesse processo, entre eles a concentração de nitrogênio amoniacal³. Quando em altas concentrações (1,5 a 3,0 g L⁻¹ e pH acima de 7,4, ou acima de 3,0 g L⁻¹ independente do pH), o nitrogênio amoniacal torna-se tóxico devido a facilidade de difusão da amônia livre através da membrana celular dos microrganismos, causando desequilíbrio de cargas e deficiência de potássio⁴. Portanto, a determinação do nitrogênio amoniacal total (NAT) no digestato da DA é fundamental para controlar o processo. O NAT pode ser representado pela soma das concentrações do íon amônio (N-NH₄⁺) em meio aquoso e a amônia livre (AL, expressa em N-NH₃ mg L⁻¹), em condições específicas de pH e temperatura⁵. A determinação deste analito pode ser realizada através dos métodos titulométrico, colorimétrico, eletrodo íon seletivo e análise por injeção em fluxo (FIA, do inglês *flow injection analysis*), sendo que a escolha do método é influenciada principalmente pela concentração e presença de interferentes nas amostras². Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar e comparar os métodos titulométrico (Kjeldahl) e FIA, implementados na Embrapa Suínos e Aves para a determinação de nitrogênio amoniacal total em digestatos com matrizes complexas.

MATERIAL E MÉTODOS

O digestato foi coletado periodicamente de um biodigestor anaeróbio tipo CSTR (do inglês *continuous stirred-tank reactor*) em escala laboratorial, operando em condições mesófilas (37 °C) e sendo alimentado diariamente com um *blend* de resíduos agropecuários e agroindustriais. De forma a preservar as amostras, as mesmas foram congeladas até o dia anterior às análises. As análises pelo método FIA foram realizadas em triplicata (n=3) em equipamento FIALab 2500 (Fialab Instruments, Estados Unidos), equipado com amostrador automático modelo ASX 260 (CETAC, Estados Unidos), utilizando o método do reagente salicilato combinado com nitroprussiato, conforme recomendações do fabricante do equipamento¹. As análises pelo método titulométrico foram realizadas em duplicata (n=2) em destilador Kjeldahl (Tecator 1026), seguidas de titulação com solução de ácido sulfúrico (0,05 mol L⁻¹)². A recuperação de nitrogênio amoniacal foi determinada adicionando uma concentração conhecida de amônia (N-NH₄⁺) a partir de solução padrão de referência N-NH₄⁺ em uma amostra de concentração previamente analisada. Os dados experimentais foram analisados estatisticamente pelo teste T *Student* com nível de significância de 95% com o auxílio do Microsoft Excel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, estão expressos as concentrações de N-NH₄⁺ (mg L⁻¹) para os métodos titulométrico e FIA. A partir da análise estatística, pode-se observar que das onze amostras analisadas, 72% demonstraram diferença significativa entre os métodos, apresentando valores superiores de N-NH₄⁺ para a mesma amostra no método titulométrico em relação ao FIA, com nível de significância de 95%. Sugere-se que isso se deve ao efeito da matriz da amostra no método FIA, possivelmente algum componente da amostra interfere na reação colorimétrica. O método titulométrico é recomendado para amostras que possuem interferentes, como águas residuais e efluentes industriais². Neste método ocorre uma destilação preliminar da amostra, possibilitando maior solubilização da amônia presente no digestato. Ambos os métodos apresentaram percentuais de recuperação de N-NH₃ superiores a 95% (Tabela 2) demonstrando boa recuperação.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados, pode-se concluir que apesar da boa recuperação de N-NH₄⁺ para ambos os métodos, o método titulométrico apresenta valores mais precisos e possivelmente mais exatos quando analisados digestatos com matrizes complexas e com altas concentrações de NAT, embora a exatidão não tenha sido avaliada pela indisponibilidade de material de referência certificado para este tipo de amostra.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do estado de Santa Catarina (FAPESC) conforme 2021TR001926, e a Embrapa Suínos e Aves.

REFERÊNCIAS

1. BAZON, F. et al. **Validação do método espectrofotométrico em sistema FIA para a determinação de amônia em efluentes de tratamentos biológicos.** In: Jornada de Iniciação Científica. Concórdia, 2017.
2. EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. (Ed.) **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
3. GIRARDI NETO, J; SILVA, J. D. da; PINHEIRO, I. G. Balanço de massa no tratamento de resíduos sólidos orgânicos provenientes de restaurantes em biorreator. **Eng Sanit Ambient**, S.L, v. 22, n. 3, p. 491-499, jun. 2017.
4. KUNZ, A. *et al.* **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato.** Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. 209 p.
6. MARCHIORO, V. **Digestão anaeróbia em estado sólido de cama de aviário a diferentes razões de substrato/inóculo e intervalos de recirculação.** 2017. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul Campus Erechim, Erechim, 2017.

Tabela 1. Comparação entre método titulométrico e FIA para determinação de N-NH₄⁺.

| Amostra/Análise | FIA N-NH ₃ (mg L ⁻¹) | DP | Kjeldahl N-NH ₃ (mg L ⁻¹) | DP |
|------------------------|--|-------|---|-------|
| Saída biodigestor R1 A | 4703 ^a | 330,7 | 5098 ^b | 17,4 |
| Saída biodigestor R1 B | 5138 ^a | 402,4 | 5133 ^b | 56,4 |
| Saída biodigestor R1 C | 4983 ^a | 194,9 | 5162 ^a | 41,0 |
| Saída biodigestor R1 D | 5059 ^a | 119,0 | 5058 ^a | 141,5 |
| Saída biodigestor R1 E | 5912 ^a | 30,2 | 5083 ^b | 186,6 |
| Saída biodigestor R1 F | 5226 ^a | 580,3 | 5143 ^a | 46,1 |
| Saída biodigestor R1 G | 3895 ^a | 320,4 | 5165 ^b | 55,4 |
| Saída biodigestor R1 H | 4632 ^a | 395,0 | 5253 ^b | 33,8 |
| Saída biodigestor R1 I | 4531 ^a | 294,8 | 5544 ^b | 47,2 |
| Saída biodigestor R1 J | 5321 ^a | 171,1 | 5692 ^b | 32,8 |
| Saída biodigestor R1 K | 5545 ^a | 242,3 | 5998 ^b | 52,3 |

^aLetras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferença estatística pelo teste T Student (P<0,05); Letras iguais não diferem entre si significativamente.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2. Testes de recuperação de N-NH₄⁺ em amostras de saída de biodigestor anaeróbio.

| Amostra | FIA N-NH ₃ (mg L ⁻¹) | Kjeldahl N- NH ₃ (mg L ⁻¹) | Recuperação (%) |
|--|--|--|--------------------|
| Saída biodigestor R1 K | 6201 | 3658 | 103,0 |
| Saída biodigestor R1 K + Padrão amônia (778 mg L ⁻¹) | 3595 | 2173 | 97,8 |

Fonte: Autoria própria.