UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

CARVÃO VEGETAL EM COMPOSTAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS: EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA, FORMAS E DISPONIBILIDADE DE N PARA AS PLANTAS

ANA CRISTINA LÜDTKE

(TESE)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

CARVÃO VEGETAL EM COMPOSTAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS: EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA, FORMAS E DISPONIBILIDADE DE N PARA AS PLANTAS

ANA CRISTINA LÜDTKE
Técnologa em Agropecuária Integrada (UERGS)
Mestra em Ciência do Solo (UFRGS)

Tese apresentada como um dos
requisitos à obtenção do Grau de
Doutora em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Julho de 2018

CIP - Catalogação na Publicação

Ludtke, Ana Cristina
CARVÃO VEGETAL EM COMPOSTAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS: EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA, FORMAS E DISPONIBILIDADE DE N PARA AS PLANTAS / Ana Cristina Ludtke. -- 2018.
185 f.
Orientadora: Deborah Pinheiro Dick.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Finos de carvão. 2. Fertilizante de liberação lenta. 3. Adsorção de nitrogênio. 4. Cinética de dessorção de N. 5. Técnicas isotópicas. I. Dick, Deborah Pinheiro, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ANA CRISTINA LÜDTKE
Tecnóloga em Agropecuária Integrada (UERGS)
Mestre em Ciência do Solo (UFRGS)

TESE

Submetida como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de

DOUTORA EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: 13/07/2018
Pela Banca Examinadora

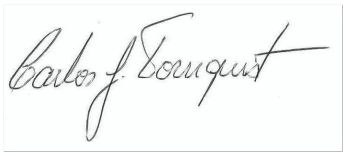
DEBORAH PINHEIRO DICK
Orientadora-PPG Ciência do Solo

CIMÉLIO BAYER
Departamento de Solos/UFRGS

CLEDIMAR ROGÉRIO LOURENZI
Centro de Ciências Agrárias/UFSC

OTÁVIO DOS ANJOS LEAL
UFSM

Homologado em: 10/12/2020
Por



CARLOS GUSTAVO TORNQUIST
Coordenador do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo

CARLOS ALBERTO BISSANI
Diretor da Faculdade
de Agronomia

Dedico e ofereço
à minha amada filha Marina,
Obrigada pelo teu amor
Minha vida....

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso de Doutorado.

À minha orientadora Dra. Deborah Pinheiro Dick pelos anos de orientação, conversas, incentivos, paciência e amizade.

À Dra. Heike Knicker e Prof. Drº Cimélio Bayer e Profa. Drª Mariliz Gutterres pelos ensinamentos transmitidos, apoio e suporte para a realização dos experimentos.

À todos os professores da UFRGS que contribuíram para a minha formação

À minha filha Marina, pela sua incansável compreensão, e amor. Desculpe por todos os momentos em que mesmo presente estive ausente. Obrigada pelos seus abraços e beijos carinhosos nos momentos difíceis.

À minha amada irmã Fabiana, sem teu apoio eu não conseguiria.... Obrigada por fazer parte da minha vida.

Aos meus pais, e irmãos, agradeço o apoio e incentivo.

À minha tia-mãe Irene e amiga Ingrid Becker por todo apoio e incentivo, durante todos esses anos estão no meu coração.

À minha amada avó Iris pelo seu exemplo de coragem, dedicação e força, te amo.

À minha irmã de coração Juliana Tolfo, “Existem pessoas em nossa vida que nos deixam felizes pelo simples fato de terem cruzado o nosso caminho”.

Aos meus amigos de todo o sempre Maiara Ramires, Rodrigo de Moura Silveira, Graciele Saranti e Júlia Bolzan, a distância não separa uma amizade verdadeira.

Aos companheiros do laboratório K 104-B, pela confraternização diária, carinho, e a amizade, em especial a Daniel Hanke, Graciele Santana, Daniela Barbosa, Otávio Leal, Cristiano Fontaniva, Maurifran Oliveira, Janaína Berne da Costa, Juscilaine Dias, Itauane Oliveira, Andressa, Luana, Gabriel, Larissa e Gustavo Mattioda.

À todos os meus amigos do PPG Ciência do Solo pelos bons momentos vividos e amizade. Em especial, agradeço Magno Amorin, Felipe Celau, Leonardo Capeleto de Andrade, Bruna Wink, Clarissa Borges, José Bernardo Moraes Borin, Fernando Arnuti, Tatiana Fontoura.

Aos laboratoristas Luís Antonio e Adão Luís, pela ajuda nas determinações analíticas. À funcionária Fabiana Grosser do Departamento de Química pela ajuda nas análises espectroscópicas. E ao secretário Jader pelo excelente trabalho e ajuda, e a Dona Clarissa.

A todos que, de forma direta ou indireta participaram desta etapa da minha vida.

A Deus, por iluminar meus caminhos...

Muito obrigada!!

CARVÃO VEGETAL EM COMPOSTAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS: EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA, FORMAS E DISPONIBILIDADE DE N PARA AS PLANTAS[1]

AUTORA: Ana Cristina Lüdtke
ORIENTADORA: Prof[a]. Dr[a]. Deborah Pinheiro Dick

Resumo: A preocupação com o aquecimento global tem despertado o interesse de pesquisadores quanto à busca por alternativas que diminuam tal processo. O biochar quando aplicado ao solo possui propriedades que aumentam a capacidade mesmo emreter o íon amônio influenciando diretamente a dinâmica de N. Os finos de carvão (FC) oriundos da produção do carvão vegetal apresentam-se como uma forma estável de matéria orgânica e, quando adicionados ao solo, podem promover a adsorção de íons e compostos orgânicos solúveis. Em virtude de sua similaridade com o biochar sua adição à compostagem poderia reduzir perdas de N intrínsecas ao processo. Visando investigar o papel de finos de carvão na compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) foram realizados quatro estudos. O estudo 1 investigou o efeito da presença de FC na compostagem de DLS em relação a volatilização de amônia e emissão de gases de efeito estufa, na dinâmica do N, enquanto o estudo 2 avaliou o potencial do composto formado na presença de FC (FC9), como fonte de N de liberação controlada para plantas de azevém (*Lolium perene*). Os estudos 3 e 4 investigaram o potencial de adsorção e liberação do N (N- mineral) em FC, solo e em composto de DLS formado na presença de FC. A presença de FC na compostagem de DLS altera a distribuição do N em diferentes compartimentos químicos, diminuindo a emissão de N_2O e a concentração de N mineral disponível ao longo do processo. O efeito "delay" na concentração de N-NH_4^+ extraível observada na presença de FC provavelmente foi devido à sua adsorção e de compostos orgânicos de N no mesmo, diminuindo as formas precursoras de N_2O. A aplicação de FC9 favoreceu o crescimento das plantas de azevém com maior produção de parte aérea e de raiz em relação à aplicação do fertilizante NPK. O melhor aproveitamento do ^{15}N aplicado via ^{15N}FC9 pelas plantas de azevém indicam que o N foi disponibilizado mais eficientemente, provavelmente pela liberação controlada de N para o meio mantendo durante todo o período os níveis de N necessários para as plantas. A presença de FC estimulou a retenção de N, e o principal mecanismo atuante na adsorção do íon NH_4^+ parece ser do tipo físico, tais como ligações de van der Waal, seguidos de interações eletrostáticas. As reações de adsorção do íon NH_4^+ em FC e FC9 são reversíveis e de baixa energia de ligação. A cinética de liberação dos íons NH_4^+ e NO_3^- em solo e FC, indica que o mecanismo de retenção desses íons é mediado por interação eletrostática (NH_4^+) e por oclusão dos íons NH_4^+ e NO_3^- na estrutura porosa de FC. O tempo de extração do método padrão para determinação de formas de N-mineral utilizado para solos (60 min) é insuficiente para extrair essas formas de substratos contendo FC. Para esses casos, recomenda-se um tempo de extração entre 90 a 120 minutos para obtenção de 95% do N mineral.

Palavras-chave: composto orgânico, dinâmica do N, liberação controlada de N.

[1] Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (183 p.) Jullho, 2018. Trabalho realizado com apoio do CNPq.

CHARCOAL IN COMPOSTING OF LIQUID PIG SLURRY: EMISSION OF GREENHOUSE GASES, N FORMS AND AVAILABILITY IN THE COMPOSTED FOR THE PLANTS[1]

AUTHOR: Ana Cristina Lüdtke
ADVISOR: Prof[a]. Dr[a]. Deborah Pinheiro Dick

Abstrac: Concern about global warming has aroused the interest of researchers in the search for alternatives that diminish this process. Biochar, when applied to the soil, due to its properties, enhances soil retention capacity of ammonium ion, thus influencing directly N dynamics. Coal fines (CF) from charcoal production are a stable form of organic matter and, when added to the soil, can promote the adsorption of soluble organic compounds and ions. Due to its similarity to biochar, CF addition to composting could reduce N losses that are intrinsic to the process. Aiming to investigate the role of coal fines in the composting of liquid pig slurry (LPS), four studies were carried out. Study 1 investigated the effect of CF on LPS composting in relation to ammonia volatilization and greenhouse gases emission and N dynamics, while study 2 evaluated the potential of the produced compost in the presence of CF (CF9) as a source of controlled release N for ryegrass (*Lolium perene*) plants. Studies 3 and 4 investigated adsorption and release potential of N (N-mineral) in CF, soil and in LPS compost formed in the presence of CF. The addition of CF in LPS composting alters the distribution of N in different chemical compartments, decreasing N_2O emissions and concentration of available N throughout the process. The delay effect on the extractable N-NH_4^+ concentration observed in the presence of CF was probably due to adsorption of this inorganic ion and of organic N compounds on CF, thus decreasing N_2O precursor forms. The application of CF9 favored the growth of ryegrass plants with greater above ground biomass and root yield in relation to NPK fertilizer application. A greater absorption of ^{15}N applied via ^{15N}CF9 by ryegrass plants indicates that N was more efficiently made available, probably by the controlled release of N to the medium, maintaining throughout the period adequate N levels required for the plants. The presence of CF stimulated N retention, and the main mechanism acting on NH_4^+ ion adsorption appears to be of physical type, such as van der Waal bonds, followed by electrostatic interactions. The adsorption reactions of NH_4^+ ion in CF and CF9, are reversible and of low energy binding. The release kinetics of NH_4^+ and NO_3^- ions in soil and CF indicate that the retention mechanism of these ions is mediated by electrostatic interactions (NH_4^+) as well by occlusion of NH_4^+ and NO_3^- ions in the porous structure of CF. The time employed in the standard method for N-mineral forms determination used for soils (60 min) is insufficient to extract these N forms of CF-containing substrates. It is recommended an extraction time between 90 and 120 minutes to obtain 95% of the mineral N.

Keywords: organic compost, N dynamics, controlled release of N.

[1] Doctoral thesis in Soil Science - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (183 p.) Jully, 2018. Research supported by CNPq.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - Introdução Geral……...1

CAPITULO II - Revisão Bibliográfica……..... 5

1. Suinocultura brasileira no contexto atual.....5

1.2 Compostagem: alternativa de manejo para os dejetos líquidos de suínos (DLS).....7

2. Produção de carvão vegetal no Brasil e no Estado do Rio Grande do Sul... 12

3. Biochar.....13

3.1 Potencial do biochar na mitigação dos gases de efeito estufa..... 16

3.2 Assinatura isotópica ^{15}N e dinâmica do N.....21

3.3 Biochar e disponibilidade de N no solo..... 22

CAPÍTULO III - Dinâmica do nitrogênio e mitigação dos gases de efeito estufa na presença de finos de carvão em compostagem de dejetos líquidos de suínos……. 25

1.Introdução……..25

2. Material e Métodos..... 28

2.1 Descrição dos substratos..... 28

2.2 Delineamento experimental e processo de compostagem..... 29

2.3 Métodos analíticos.....30

2.3.1 Análises físicas químicas e microbiológicas..... 31

2.3.2 Substratos..... 31

2.3.3 Monitoramento dos compostos..... 32

2.3.4 Determinação da volatilização de amônia (NH_3)..... 33

2.3.5 Determinação da emissão de gases GEE nos reatores de compostagem..... 34

2.3.6 Determinação do teor de C e N dos compostos..... 36

2.4 Tratamento dos dados..... 36

3. Resultados e Discussão..... 36

3.1 Processo de compostagem..... 36

3.1.2 Temperatura e umidade durante a compostagem..... 36

3.1.3 Níveis de pH nas pilhas de compostagem..... 39

3.1.4 Formas de N – inorgânico nas pilhas de compostagem..... 41

3.2 Emissão de gases durante a compostagem..... 43

3.2.1 Volatilização de amônia..... 43
3.2.2 Emissão de CO_2..... 46
3.2.3 Emissão de metano (CH_4)..... 48
3.2.4 Emissão de óxido nitroso (N_2O)..... 50
3.2.5 Carbono total e nitrogênio total nas pilhas de compostagem..... 54
4. Conclusões..... 58

CAPÍTULO IV - Disponibilidade de N para as plantas em composto produzido com finos de carvão..... 59

1. Introdução..... 59
2. Materiais e Métodos..... 62
2.1 Localização do experimento de incubação com bioindicador e descrição do solo..... 63
2.2 Instalação do experimento com bioindicador e delineamento experimental..... 63
2.3 Análises químicas e físicas..... 66
2.3.1 Determinação de C e N e concentração de ^{15}N no solo..... 66
2.3.2 Distribuição do teor de N- total e teor de ^{15}N nas plantas de azevém..... 67
2.3.3 Distribuição ^{15}N no solo e biomassa..... 67
2.3.4 Concentração de N- mineral no solo..... 68
2.3.5 Determinação da distribuição das frações húmicas..... 69
2.3.6 Desmineralização das amostras com solução de HF 10% (v/v)..... 69
2.3.7 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{15}N no estado sólido (^{13}C RMN e ^{15}N RMN PC/AMS)..... 70
2.4 Tratamentos dos Dados..... 71
3. Resultados e Discussão..... 71
3.1 Distribuição de matéria seca e de nitrogênio nas plantas de azevém (*Lolium perene*)..... 71
3.2 Recuperação do ^{15}N de diferentes fontes de nitrogênio na parte aérea e raiz das plantas de azevém..... 75
3.3 Distribuição de C e N no solo..... 78
3.4 Concentração de N- mineral no solo..... 81
3.5 Carbono total e Distribuição das frações húmicas..... 83
3.6 Composição química da MOS avaliada por RMN ^{13}C e ^{15}N CP/MAS..... 88
4. Conclusões..... 91

CAPÍTULO V- Isotermas de adsorção e dessorção de sulfato de amônio em finos de carvão e em composto de DLS..... 93

1. Introdução..... 93

2. Material e Métodos..... 95
2.1 Adsorventes empregados..... 95
2.2 Caracterização dos adsorventes..... 96
2.2.1 Análises físico-químicas..... 96
2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C - estado sólido (^{13}C RMN CPMAS)..... 96
2.3 Ensaios de sorção..... 97
2.4 Modelos de isotermas de adsorção..... 99
2.5 Estudos de dessorção..... 101
2.6 Tratamentos termodinâmicos dos dados de sorção..... 101
2.7 Tratamentos dos dados..... 102
3. Resultados e Discussão..... 102
3.1. Caracteristicas dos adsorventes..... 102
3.1.1 Composição elementar..... 103
3.1. 2 pH, superfície específica e CTC..... 104
3.1.3 Composição química dos adsorventes avaliados por ^{13}C RMN CP/MAS..... 104
3.2 Adsorção do íon amônio..... 106
3.3 Parâmetros termodinâmicos..... 110
3.4 Possíveis mecanismos de adsorção do íon amônio nos FC..... 110
3.5 Dessorção do íon amônio..... 112
4. Conclusões..... 114

CAPÍTULO VI - Avaliação de metodologia para determinação de formas de N-mineral em substratos contendo finos de carvão..... 115

1. Introdução..... 115
2. Material e Métodos..... 118
2.1 Adsorventes utilizados: finos de carvão e solo..... 118
2.2 Ensaios de adsorção de N-mineral..... 119
2.3 Ensaios de dessorção de N-mineral..... 120
2.4 Modelos cinéticos de liberação do N-mineral..... 121
2.4.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem..... 121
2.4.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem..... 121
2.4.3 Modelo Cinético de Elovich..... 122
2.4.4 Modelo de Difusão Intrapartícula..... 122
2.5 Tratamentos dos dados..... 123
3. Resultados e Discussão..... 123

3.1 Cinética de liberação do N- mineral.....123
3.1.1 Adsorção de NH_4^+ e de NO_3^- em finos de carvão e solo..... 123
3.1.2 Liberação do N – mineral.....124
3.1.3 Cinética de dessorção do íon NH_4^+..... 128
3.1.4 Cinética de dessorção do íon NO_3^-.....131
4. Conclusões..... 134

CAPÍTULO VII- CONSIDERAÇÕES FINAIS……136

Referências Bibliográficas……138
Apêndice……..161

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades e taxas de aplicação dos dejetos em cada data, pH “in natura”, e teor de carbono(C) e nitrogênio (N) em base seca dos dejetos líquidos de suínos. 29

Tabela 2. Análise elementar, razão molar H/C e O/C, razão C/N e caraterísticas químicas e físicas dos Finos de carvão (FC), serragem (SM), maravalha (MA) e dejetos líquidos de suínos (DLS). 32

Tabela 3. Características físico-químicas dos finos de carvão, do solo e dos compostos humificados com e sem a presença de FC (FC9 e SFC) 64

Tabela 4. Produção de matéria seca (MS), distribuição da massa seca nas frações (DMST), teor de N e N-acumulado e relação C/N na parte aérea e raiz das plantas de azevém nos tratamentos: controle (sem aplicação de fertilizante) com aplicação de fertilizante mineral (^{15}NPK) e com adição de composto orgânico (^{15N}SFC) e composto orgânico com presença de FC (^{15N}FC9). 73

Tabela 5. Átomos de ^{15}N em excesso, N derivado do fertilizante e N derivado do solo na parte aérea e raiz das plantas de azevém nos tratamentos: controle (sem aplicação de fertilizante) com aplicação de fertilizante mineral (^{15}NPK) e solo com adição de composto orgânico (^{15N}SFC); solo com adição de composto orgânico com presença de FC (^{15N}FC9). 76

Tabela 6. Teor de carbono (C) e nitrogênio (N) do solo e relação C/N e N derivado do fertilizante remanescente no solo (% e mg) nos tratamentos: controle (sem aplicação de fertilizantes), solo com aplicação de fertilizante mineral (^{15}NPK), solo com adição de composto orgânico (^{15N}SFC) e solo com adição de composto orgânico com presença de FC (^{15N}FC9). 80

Tabela 7. Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por ^{13}C RMN CP/MAS e índices C-alquil/C-carboxilíco e C-alquil/C-O-alquil dos tratamentos: controle, ^{15N}NPK adicionado ao solo (^{15N}NPK), e nos compostos orgânicos sem (^{15N}SFC) e com a presença de finos de carvão (^{15N}FC9).....89

Tabela 8. Distribuição das intensidades relativas (%) dos deslocamentos químicos das regiões -145 a -350 ppm do espectro no estado sólido de ^{15}N RMN PC/AMS das amostras dos tratamentos: no controle, em NPK adicionado ao solo (^{15N}NPK), e nos compostos orgânicos sem (^{15N}SFC) e com a presença de finos de carvão (^{15N}FC9) ao final dos 60 dias de incubação. 91

Tabela 9. Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por ^{13}C RMN e índices C-alquil/C-O-alquil e C-alquil/C-carboxilíco dos adsorventes: solo, finos de carvão (FC), composto humificado com e sem a presença de FC (FC e SFC)..... 106

Tabela 10. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Liu obtidos a partir dos dados experimentais de adsorção de $N\text{-}NH_4^+$ para os adsorventes estudados.....108

Tabela 11. Coeficiente de partição (K_{OC}, L kg^{-1} C) e energia Livre de Gibbs condicionável (ΔG_c) da adsorção de NH_4^+ em solo, finos de carvão (FC), e nas misturas FC+solo, FC9+solo e SFC+solo (T=298,15).....110

Tabela 12. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos dados experimentais de dessorção de $N\text{-}NH_4^+$ para os adsorventes estudados.....112

Tabela 13. Quantidade adsorvida de N em finos de carvão (FC), no solo e na mistura de FC+solo após aplicação de NH_4Cl e de KNO_3.....124

Tabela 14. Valores obtidos a partir das curvas de dessorção de N-mineral...128

Tabela 15. Parâmetros dos modelos cinéticos na liberação de $N\text{-}NH_4^+$ em finos de carvão (FC), solo e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).....130

Tabela 16. Parâmetros dos modelos cinéticos de liberação de $N\text{-}NO_3^-$ em finos de carvão (FC), solo e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).....133

RELAÇÃO DE FIGURAS

Figura 1. Transformações de compostos inorgânicos de nitrogênio no processo de compostagem-Adaptado de Fukumoto et al. (2011).....10

Figura 2. Fornos de produção artesanal de carvão vegetal (a) e descarte dos finos de carvão no ambiente (b), no estado do Rio Grande do Sul.....13

Figura 3. Reatores de compostagem (a), adição dos DLS aos substratos (b) e revolvimento da pilha (c).....30

Figura 4. Esquema do sistema coletor de $N\text{-}NH_3$ semiaberto estático Sale adaptado de Araujo et al. (2009).Fonte Oliveira et al. (2014) e disposição do sistema coletor nos reatores.....34

Figura 5. Câmaras coletoras dos GEE nos reatores de compostagem.....35

Figura 6. Monitoramento da temperatura nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18.....37

Figura 7. Variação da umidade nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o processo de compostagem. As barras de erro indicam o desvio padrão.....39

Figura 8. Variação do pH do composto dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o processo de compostagem. As barras de erro indicam o desvio padrão e $DLS_{IN,}$ pH inicial dos DLS e FC_{IN} pH inicial do FC.....40

Figura 9. Concentração de $N\text{-}NH_4^+$ (a) e $N\text{-}NO_3^-$ (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o período de compostagem. As barras de erro indicam o desvio padrão.....42

Figura 10. Fluxos de $N\text{-}NH_3$ (a) e emissão acumulada (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o período de compostagem. As barras de erro indicam o desvio padrão.....45

Figura 11. Fluxo de $C\text{-}CO_2$ (a) e emissão acumulada (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18. As barras de erro indicam o desvio padrão. 47

Figura 12. Fluxo de $C\text{-}CH_4$ (a) e emissão acumulada (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18. As barras de erro indicam o desvio padrão. 49

Figura 13. Fluxos de $N\text{-}N_2O$ (a) e emissão acumulada (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18. As barras de erro indicam o desvio padrão. 52

Figura 14. Teor de carbono total (a) e perdas de carbono total (b) durante a compostagem nos tratamentos SFC, FC9 e FC18.....55

Figura 15. Teor de nitrogênio total (N) durante a compostagem nos tratamentos SFC, FC9 e FC18. 56

Figura 16. Razão C/N durante a compostagem nos tratamentos SFC, FC9 e FC18. 57

Figura 17. Concentração de $N\text{-}NH_4^+$ (a) e de $N\text{-}NO_3^-$ (b) no solo durante o período de incubação das plantas de azevém *(Lolium perenne* L.). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste LSD ao nível de 5%. Letras maiúsculas comparam médias no mesmo tempo e minúsculas ao longo do tempo em cada tratamento. 82

Figura 18. Distribuição das frações húmicas em diferentes tratamentos: controle (sem aplicação de fertilizante), solo com aplicação de fertilizante mineral (^{15}NPK) e aplicação de composto orgânico ao solo com e sem a presença de finos de carvão (^{15N}FC9 e ^{15N} SFC respectivamente).....85

Figura 19. Proporção dos compartimentos químicos do carbono do solo em diferentes tratamentos: controle (sem fertilizante), solo com aplicação de fertilizante mineral (^{15N}NPK) e aplicação de composto orgânico ao solo com e sem a presença de finos de carvão (^{15N}FC9 e ^{15N}SFC respectivamente). 87

Figura 20. Espectros de ^{13}C RMN PC/AMS das amostras dos tratamentos: solo com adição de composto orgânico de DLS enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}SFC); solo com adição de composto orgânico com presença de FC enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}FC9) e solo com aplicação de fertilizante NPK enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}NPK).....88

Figura 21. Espectros de ^{15}N RMN PC/MAS no estado sólido das amostras dos tratamentos: solo com adição de composto orgânico (^{15N}SFC); solo com adição de composto orgânico com presença de FC (^{15N}FC9) e solo com aplicação de fertilizante ^{15N}NPK (^{15N}NPK).....90

Figura 22. Espectros de ^{13}C RMN CP/MAS no estado sólido dos adsorventes: solo, finos de carvão (FC), composto humificado com e sem a presença de FC (FC9 e SFC).....105

Figura 23. Isotermas de adsorção de $N\text{-}NH^+_4$ em diferentes misturas: finos de carvão (FC) (a) solo (b), em composto orgânico de dejetos de suínos com e sem a presença de FC (SFC e FC9) (c e d) e solo com adição de FC (e) 107

Figura 24. Cinética de liberação de $N\text{-}NH_4^+$, em Finos de carvão (FC) (a), no solo e na mistura finos de carvão e solo (FC+solo) (b) em função do tempo. (Concentração inicial (C_0) = 50 mg L^{-1}; tempo de agitação = 24 h em 2 g de solo e 0,2 g de FC= finos de carvão; T=25 ^{0}C; dessorção: solução de KCl 1 mol L^{-1}). 125

Figura 25. Cinética de liberação de $N\text{-}NO_3^-$, em finos de carvão (FC) (a), no solo e na mistura finos de carvão e solo (FC+solo) (b) em função da variação

do tempo. (C_0 = 50 mg L^{-1}; tempo de agitação = 24 h em 2 g de solo e 0,2 g de FC= Finos de Carvão; T=25 ^{0}C; dessorção: solução de KCl 1 mol L^{-1} 127

Figura 26. Ajuste do modelo cinético pseudo - primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) na liberação de N-NH_4^+ em: solo, finos de carvão (FC) e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).....129

Figura 27. Ajuste do modelo cinético de Elovich (a) e do modelo difusão intrapartícula (b) na liberação de N-NH_4^+ em: solo, finos de carvão (FC) e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo). 131

Figura 28. Ajuste do modelo cinético pseudo - primeira ordem (a) e pseudo - segunda ordem (b) na liberação de N-NO_3^- em: solo, finos de carvão (FC) e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo). 132

Figura 29. Ajuste do modelo cinético de Elovich (a) e do modelo difusão intrapartícula (b) na liberação de N-NO_3^- em: solo, finos de carvão (FC) e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).....132

RELAÇÃO DE APÊNDICE

Apêndice 1. Variáveis microbiológicas avaliadas aos 100 dias de compostagem. 161

Apêndice 2. Relação solução/sólido dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o período de aplicação dos DLS. 161

Apêndice 3. Potencial redox (Eh) em SFC, FC9 e FC18 durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos. 162

Apêndice 4. Adsorção e dessorção de $N\text{-}NH^{+}_{4}$ em solução de KCl 0,02 mol L^{-1} em diferentes misturas: finos de carvão (FC) (a), em solo (b) e em compostos orgânicos de dejetos de suínos sem e com FC (SFC e FC9) (c e d) e a mistura de solo com adição de FC (e).....163

Apêndice 5. Isotermas de dessorção de $N\text{-}NH^{+}_{4}$ em solução de KCl 0,02 mol L^{-1} em diferentes misturas: finos de carvão (FC) (a), em solo (b) e em compostos orgânicos de dejetos de suínos sem e com FC (SFC e FC9) (c e d) e a mistura de solo com adição de FC (e). 164

Apêndice 6. Níveis de pH dos adorventes finos de carvão (FC), solo e da mistura FC e solo.....165

CAPÍTULO I - Introdução Geral

O Brasil é um dos maiores produtores de carne suína, com um rebanho de aproximadamente 40 milhões de cabeças de animais (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, 2015). Mesmo que a carne suína não seja consumida em maior quantidade pelos brasileiros, seu volume exportado atinge patamares elevados, colocando o Brasil como o quarto maior produtor e exportador mundial. Os estados brasileiros com a maior criação e produção de carne suína estão concentrados na Região Sul do país.

O estado do Rio Grande do Sul produz em torno de 700 mil toneladas de cane suína por ano (ABPA, 2015), sendo o segundo maior produtor de suínos, superado apenas pelo estado de Santa Catarina (IBGE, 2017). Com o aprimoramento do sistema intensivo de criação, em confinamento total ou parcial dos animais em todas as fases do ciclo produtivo, acarretou no aumento do volume gerado de dejetos líquidos de suínos (DLS) de forma significativa. Em geral, os DLS têm sido aplicados diretamente aos solos como fertilizantes orgânicos. Porém, aplicações constantes e frequentes dos DLS *in natura* em uma mesma área podem gerar problemas ambientais, principalmente pelo aumento da concentração de nitrogênio (N) amoniacal e fósforo (P) (Gunkel-Grillon et al., 2015) além da presença de microrganismos potencialmente patogênicos ao homem e metais pesados como o cobre e zinco (Zhang et al., 2014). Desta forma surge um desafio para os criadores: a destinação e manejo deste resíduo produzido durante o período do ciclo produtivo dos animais. A compostagem é considerada uma importante prática no manejo dos DLS, juntamente com substratos com elevada relação C/N

como por exemplo, maravalha e serragem, uma vez que leva à estabilização da matéria orgânica (MO) e desativação de agentes patogênicos (Bernal et al., 2017). A conversão dos DLS em matriz sólida via compostagem aumenta a concentração de nutrientes no composto, agregando valor ao fertilizante (Bernal et al., 2009) como também viabiliza o seu transporte para áreas mais distantes (Oliveira e Higarashi, 2006). Também, ocorre a sanitização dos dejetos, pela redução da população de microrganismos patogênicos em função das elevadas temperaturas durante a fase termófila da compostagem (Dai Pra et al., 2009). No entanto, no que diz respeito ao nitrogênio (N) perdas significativas são observadas, seja por meio da volatilização de amônia (NH_3) (Gonzatto et al., 2013) como pela emissão de gases de efeito estufa (GEE), tais como, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) produzidos a partir da decomposição da MO (Bernal et al., 2009).

As perdas de N via volatilização de NH_3 durante o processo de compostagem é favorecido principalmente pelo alto conteúdo de N amoniacal (NH_4^+/NH_3) presente nos dejetos, pelo aumento da temperatura devido à atividade microbiana e, assim inibindo o processo de nitrificação (Chen et al., 2017) e também devido ao deslocamento do equilíbrio da reação entre o N amoniacal para a forma gasosa de NH_3, que é volátil (Pagans et al., 2006; Jiang et al., 2013).

Um dos principais gases produzidos durante a compostagem desses resíduos ou quando estes são aplicados diretamente ao solo, e que contribui potencialmente para o aquecimento global é o N_2O, proveniente dos processos de nitrificação e desnitrificação microbiana. Outro importante gás que pode ser produzido no decorrer do processo de compostagem é o CH_4 e sua produção está vinculada principalmente a redução da concentração de oxigênio (O_2) na pilha de compostagem, favorecendo a atividade das bactérias metanogênicas. A emissão de CO_2 oriunda da decomposição da biomassa não contribui de forma relevante ao aquecimento global, devido sua natureza biogênica (Sanches et al., 2015). O CO_2 produzido biologicamente durante o processo de compostagem é considerado um carbono neutro, e, portanto, não impactante ao ambiente (Bernstein et al., 2007). No entanto, o maior impacto via processo de compostagem ocorre pela emissão de N_2O e CH_4 visto que ambos possuem

potencial de aquecimento global de tempo de 100 anos, de 23 vezes para o CH_4 e 296 vezes para N_2O em relação ao CO_2 (Jiang et al., 2011; Shen et al., 2011).

Algumas estratégias vêm sendo adotadas para reduzir as perdas de N via volatilização de NH_3 e as emissões dos GEE em compostagem, tais como: a) acidificação dos dejetos (Jensen et al., 2003), com o intuito de promover a redução do pH desses e, consequentemente, das leiras de compostagem; b) utililização de aditivos (fosfato e magnésio) a fim de precipitar, juntamente com o N amoniacal, a estruvita (Ren et al., 2010; Fukumoto et al., 2011); c) adição de zeólitas (Giacomini et al., 2014) e o uso do biochar (Wang et al., 2013), além de métodos físicos como a cobertura (Jiang et al., 2013) e a diminuição das taxas de aeração das leiras de compostagem (Lovanh et al., 2014). Recentes estudos vêm sinalizando que o uso do biochar na agricultura promove efeitos benéficos na fertilidade dos solos. Além disso, há evidências de que o biochar quando adicionado ao solo, pode influenciar positivamente na mitigação dos GEE (Singh et al., 2010)

O biochar (BC) é um material carbonáceo, obtido por meio da pirólise da biomassa em condições controladas de temperatura e oxigênio, que tem demonstrado ser eficiente na adsorção de NH_3 em solos (Steiner et al., 2008) em função de sua área superficial e presença de diferentes grupos funcionais de superfície. Fato este que poderia contribuir na adsorção de amônio (NH_4^+) e nitrato (NO^-_3) afetando as taxas de nitrificação e de desnitrificação em solos, o que implicaria na redução das emissões de gases poluentes ao ambiente (Taghizadeh-Toosi et al., 2012a, 2012b; Zheng et al., 2013; Van Zwieten et al., 2015). Além disso, por apresentar uma estrutura porosa, o BC quando aplicado ao solo influencia o fluxo de oxigênio do ambiente, proporcionando condições favoráveis para a proliferação das bactérias metanotróficas, contribuindo, portanto, para a redução da emissão de CH_4 para o ambiente (Feng et al., 2012). No entanto, no que diz respeito à utilização do BC compostado juntamente ao processo de compostagem e sua eficiência em reduzir a volatilização de NH_3 e emissões de GEE, os resultados ainda não são conclusivos, principalmente em relação aos mecanismos que envolvem as transformações do N.

No entanto, o custo de produção do BC ainda é muito elevado, e requer uma estrutura tecnólogica apropriada tornando-se ainda inviável economicamente para os produtores rurais. Ao mesmo tempo, no processo de beneficiamento do carvão vegetal, outro resíduo significativo, os finos de carvão (FC), gera um passivo ambiental. Estima-se que a produção de carvão vegetal no Brasil corresponde a um terço da produção mundial, e segundo dados do IBGE (2011), a produção foi em torno de 4.127.781 toneladas no ano^{-1} em 2011.

No estado do Rio Grande do Sul a produção de carvão vegetal é quase totalmente destinada ao consumo rural e doméstico, envolvendo aproximadamente 30 mil produtores (Carvão, 2011). Em geral, essa atividade é realizada em pequenas propriedades rurais, como alternativa de renda, em conjunto com outras atividades agrícolas.

O carvão vegetal no Rio Grande do Sul ainda é produzido de forma artesanal e rudimentar em fornos de tijolo, onde o material é pirolisado lentamente, em concentração limitante de oxigênio e em temperaturas inferiores a 400°C. Nesta forma de processo, a geração de finos de carvão é significativa, podendo representar 15% da produção total de carvão, e esse subproduto é descartado frequentemente no ambiente sem a devida preocupação em reutilizá-lo (Benites et al., 2005a). Considerando-se que esse resíduo apresenta elevado teor de C, principalmente na forma de compostos aromáticos e poliaromáticos, o mesmo poderia ser aproveitado e aplicado na compostagem promovendo efeito semelhante ao observado para o BC (Novotny et al., 2009).

A presente pesquisa objetivou investigar o efeito da presença dos FC na compostagem de dejetos líquidos de suínos nos diferentes compartimentos de nitrogênio a fim de fornecer informações sobre as transformações do N durante a compostagem e sobre sua dinâmica após a adição ao solo.

CAPITULO II - Revisão Bibliográfica

1. Suinocultura brasileira no contexto atual

Com o aumento crecente da população mundial, a busca por tecnologias mais eficientes, visando suprir a demanda de alimentos se reflete na produção agropecuária. Dentro desse contexto, a produção de carne suína brasileira merece destaque pelo seu crescente consumo interno e externo, associado às exportações (ABPA, 2015).

A elevada produção nacional de suínos posiciona o Brasil em quarto lugar no ranking mundial de produção e exportação de carne suína, com um rebanho aproximado de 40,0 milhões de cabeças (Censo Agropecuário- IBGE, 2017). Dentre os estados brasileiros que se destacam na produção de suínos citam-se os da Região Sul, que detém aproximadamente 49% do rebanho brasileiro (IBGE, 2017). O rebanho do estado do Rio Grande do Sul é de 6.448.514 milhões de cabeças sendo o segundo maior rebanho do Brasil, superado apenas pelo estado de Santa Catarina.

A fim de suprir a necessidade do mercado mundial, o sistema de criação dos suínos é realizado, em sua maioria, em confinamento total ou parcial dos animais. Contudo, neste sistema o volume de dejetos líquidos de suíno (DLS) gerado é elevado, sendo necessário um destino adequado dos mesmos, devido ao seu potencial poluidor.

No que tange ao sistema de confinamento, a higienização constante e periódica das instalações em decorrência da quantidade elevada de resíduos (alimentos, água de bebedouro, fezes e urina de animais) é de suma importância para a sanidade e bem estar do animal. Contudo, habitualmente

odestino destes resíduos orgânicos é o seu armazenamento em esterqueiras anaeróbias para posterior aplicação como fertilizante orgânico em áreas agrícolas, promovendo a reciclagem de nutrientes, especialmente do nitrogênio (Ceretta et al,. 2005; Aita et al., 2007).

Na região Sul, a atividade suinícola é caracterizada principalmente por ser praticada em pequenas áreas geográficas com alta concentração de animais, ocasionando um elevado volume de DLS e uma concentração excessiva de nutrientes presentes em pequenas extensões de terra. Fato este que limita o uso dos DLS na forma líquida, via sua aplicação *"in natura"* nas áreas destinadas ao cultivo agrícola. Em vista disso, a atividade suinícola se transformou em fator de desequilíbrio ambiental, destacando-se a contaminação dos mananciais e solo devido à saturação de nutrientes tais como P e N (Lourenzi et al., 2014; Aita et al., 2014). Como já evidenciado em algumas pesquisas a aplicação dos DLS sem o devido tratamento ao solo e de forma sucessiva em uma mesma área, leva ao aumento da quantidade de P na solução do solo da camada superficial, assim, representando um risco potencial de contaminação de águas superficiais e subsuperficiais (Ceretta et al., 2010; Wang et al., 2013; Lourenzi et al., 2015).

Nesse mesmo sentido, a aplicação dos DLS na superfície do solo em áreas de lavoura e/ou pastagem, tem sido apontada como um importante caminho de perdas de N dos DLS (Gonzatto et al., 2013). A adição desse resíduo orgânico na superfície do solo pode promover a volatilização de amônia (NH_3) e causar perdas de até 50% do N aplicado, reduzindo seu potencial de fertilizante orgânico (Cameron et al., 2013; Rauber et al., 2017). Em estudo realizado com a aplicação de 130 kg ha^{-1} de N amoniacal via DLS, Aita et al. (2007) observaram que após os 20 dias de aplicação dos dejetos, praticamente todo o N amoniacal havia sido oxidado a nitrato (NO_3^-). De acordo com os autores, a rápida transformação do N amoniacal contido nos DLS via processo de nitrificação poderia ocorrer em uma velocidade superior à capacidade de sua absorção pelas plantas e pelos microrganismos. Neste caso, o aumento da concentração do NO_3^- na solução do solo associado a sua alta mobilidade, potencializa sua lixiviação, impactando diretamente na contaminação das águas de superfície e do lençol freático (Aita e Giacomini.,

2008) e por desnitrificação, aumentando a emissão de N_2O para a atmosfera, que é um gás de efeito estufa (Gonzatto et al., 2013; Aita et al., 2014).

As emissões de N_2O dos solos ocorrem devido aos processos microbiológicos de desnitrificação e nitrificação, a partir do N mineral (Zaman et al., 2010). Estima-se que 65% de todas as emissões de N_2O do mundo sejam oriundas dos processos de nitrificação e desnitrificação que ocorrem no solo (Smith e Conen, 2004). Desta forma a aplicação dos DLS na forma líquida poderiam potencializar estes processos quando aplicados ao solo devido sua elevada concentração de N na forma amoniacal ocasionando o aumento das emissões de N_2O para a atmosfera. Alguns trabalhos relatam uma redução de a 50% a 90% da emissão GEE (principalmente CH_4 e N_2O) com a utilização do manejo dos dejetos de animais na forma sólida quando comparado com o manejo na forma líquida (García-González et al., 2016). Também, Sardá et al. (2010) obseravaram que a produção de CH_4 foi afetada pelo manejo dos DLS na forma sólida, diminuindo a produção de CH_4 em aproximadamente 7 vezes comparado ao manejo dos DLS na forma líquida.

Portanto, o estabelecimento de uma forma de manejo mais adequada para o tratamento dos DLS, a fim de minimizar as perdas de N, preservando seu valor fertilizante como fonte de N e, ao mesmo tempo, reduzindo seu impacto negativo no ambiente torna-se essencial no cenário nacional atual.

1.2. Compostagem: alternativa de manejo para os dejetos líquidos de suínos (DLS)

Algumas alternativas de manejo vêm sendo adotadas a fim de minimizar as perdas de N, principalmente na forma de NH_3 e N_2O e o impacto gerado ao ambiente devido o uso frequente dos DLS, como fonte de N as culturas. A incorporação (Webb et al., 2010) e injeção subsuperficial (Gonzatto et al., 2013; Aita et al., 2014) dos DLS ao solo promoveram a redução da volatilização de NH_3, em até 90%. Também em estudo a campo, a aplicação de DLS sobre resíduos de palha (aveia preta) presentes na superfície do solo, também reduziu de forma considerável a volatilização de NH_3 (34%), porém potencializou as emissões de N_2O (167%) (Gonzatto et al., 2013). Outra forma de evitar as emissões de N_2O é o uso de inibidores de nitrificação no momento

da aplicação dos DLS (Vallejo et al., 2005; Damasceno, 2010). Contudo, a manutenção do N dos dejetos na forma amoniacal por mais tempo pode proporcionar perdas de N via volatilização de NH_3 (Zaman et al., 2009; Damasceno, 2010). Outra forma de tratamento dos resíduos de DLS e que vem sendo aplicada em pequenas propriedades rurais é a compostagem, apesar de não ser uma nova tecnologia.

A compostagem apesar de não ser uma nova tecnologia apresenta-se como uma alternativa para o tratamento dos DLS, uma vez que, por meio desse processo estes resíduos são convertidos em uma matriz sólida, rica em nutrientes e com potencial agronômico (Bernal et al., 2009, 2017). Além disso, a compostagem é uma tecnologia de baixo custo e impacto ambiental. O processo de compostagem quando conduzido adequadamente pode minimizar as perdas de N, reduzindo a produção e emissão de GEE, principalmente N_2O e CH_4.

Na compostagem os resíduos ricos em N, como os DLS são adicionados juntamente há substratos de alta relação C/N como, por exemplo, resíduos da indústria madeireira (serragem e maravalha) (Fukumoto et al., 2011), palha e casca de arroz (Shen et al., 2019) entre outros e transformados em fertilizante orgânico estabilizado devido a degradação dos materiais orgânicos pela atuação dos microrganismos aeróbios. Outro aspecto a ser considerado é a sanitização do produto gerado, devido à desativação dos microrganismos fecais patogênicos, resultante do aumento da temperatura durante a fase termofílica da compostagem (Sun et al., 2014).

Simplificadamente, o processo de compostagem apresenta duas fases principais: a fase de biodegradação e a fase de maturação do material orgânico (Bernal et al., 2009; Villar et al., 2016). Durante a fase de biodegradação, a atividade microbiológica é intensa, ocasionando uma rápida transformação da MO. Nessa fase há grande consumo de O_2 pelos microrganismos, elevação da temperatura e mudanças visíveis na biomassa. Esse período pode ser dividido em três etapas: i) fase mesofílica, onde ocorre aumento de temperatura (até 40°C) devido à atuação de bactérias e fungos mesofílicos que degradam compostos simples, tais como açúcares, aminoácidos, proteínas, etc...; ii) a fase termofílica caracterizada pela

temperaturas acima de 40°C, onde ocorre a degradação de gorduras, celulose, hemicelulose e lignina pelos microrganismos termofílicos, e verifica-se a máxima degradação da biomassa, assim como, a desativação dos microrganismos patogênicos; iii) e uma fase de resfriamento, caracterizada pela diminuição da temperatura , devido à redução da atividade microbiana associada ao esgotamento das fontes de C mais lábeis, e à re-colonização dos microrganismos mesofílicos que são capazes de degradar os açúcares, celulose e hemicelulose restantes (Bernal et al., 2009; Villar et al., 2016). Por fim, ocorre a maturação e estabilização do material orgânico, caracterizado pela humificação do composto (Oliveira e Higarashi, 2006; Villar et al., 2016).

Perdas expressivas de N via volatilização de NH_3, e dos gases CO_2 CH_4 e N_2O podem ocorrer durante o processo de compostagem. As perdas de N para a atmosfera, principalmente nas formas de NH_3 e N_2O contribuem diretamente para a diminuição do potencial fertilizante nitrogenado do composto. Além disso, a emissão de N_2O e de CH_4 impacta negativamente o ambiente uma vez que estes apresentam um potencial de aquecimento global de 296 e 23 vezes superior ao CO_2, respectivamente (Bernstein et al., 2007).

A alta concentração de N amoniacal dos dejetos (Matsumura et al., 2010), associada à elevação da temperatura e ao aumento do pH das pilhas de compostagem afetam o equilíbrio $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3$ no sentido da produção de NH_3, favorecendo sua volatilização, (Steiner et al., 2010; Jiang et al., 2013), como apresentado na Figura 1. Em compostagem de dejetos de suínos, Sun et al. (2014) verificaram perdas de N na forma de NH_3 de 11% a 35% em relação ao N inicial e fluxos de emissão de NH_3 mais pronunciados, quando a temperatura situava-se em torno dos 70°C. Outros estudos (Jiang et al., 2013) observaram perdas de N por volatilização de NH_3 de até 20-39% do N total inicial, em compostagem de dejetos de suínos submetidos a diferentes períodos de revolvimento. A volatilização de NH_3 pode contribuir com até 79-94% das perdas do nitrogênio total durante o processo de compostagem (De Guardia et al., 2008).

As emissões de N_2O e CH_4 durante a compostagem são importantes fontes antropogênicas de GEE, e podem levar à geração de odores desagradáveis.

A produção de N_2O está associada principalmente aos processos microbianos de nitrificação e desnitrificação (Figura 1) que são influenciados diretamente pela quantidade de N-mineral disponível, pela presença de fontes de C biodegradáveis e pela concentração de O_2 (Sánchez-Monedero et al., 2010). Os DLS apresentam cerca de 40 a 60% na forma de N–amoniacal, o qual pode ser rapidamente nitrificado pelas bactérias nitrificadoras até NO_3^- ocasionando a emissão de N_2O, subproduto deste processo microbiano. Da mesma foma que a redução de NO_3^- a N_2 via processo de desnitrificação leva a geração de N_2O ($NO_3^- \rightarrow NO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$) (Figura 1). Szanto et al. (2007), Shen et al. (2010) e Jiang et al. (2011) observaram perdas aproximadas de até 9% do N-total na forma de N_2O durante a compostagem de dejetos de animais.

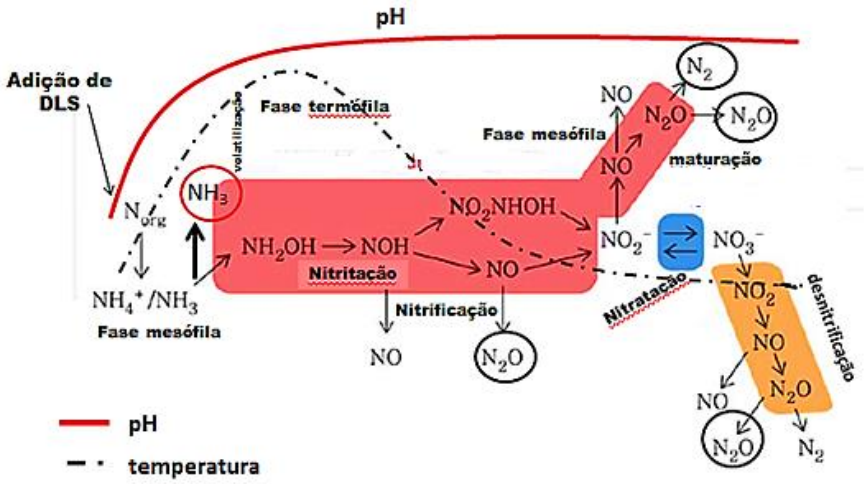


Figura 1. Transformações de compostos inorgânicos de nitrogênio no processo de compostagem-Adaptado de Fukumoto et al. (2011).

Já a produção de CH_4 está vinculada principalmente as condições anaeróbias (deficiência de O_2) que podem ocorrer na pilha de compostagem (Pardo et al., 2015). A diminuição de suprimento de O_2 no ambiente pode proporcionar um incremento substancial na produção de CH_4 (12,4%). No entanto, com o aumento da concentração de O_2 a produção de CH_4 tende a se reduzir (0,01 – 0,8%) na pilha de compostagem (Szanto et al., 2007; Jiang et al., 2011).

Portanto, é de fundamental importância estabelecer estratégias que contribuam para a manutenção do N no composto, a fim de diminuir a

volatilização de NH_3 e emissões de GEE durante a compostagem. Para tal, tem-se adotado alguns procedimentos durante a compostagem, tais como: acidificação dos dejetos que diminui a volatilização de NH_3; (Jensen et al., 2003; Liu et al., 2015; Yang et al., 2015) o uso de zeólitas naturais (Giacomini et al., 2014); aumento da razão C/N do composto pela adição de material enriquecido de C; revolvimentos constantes da pilha de compostagem, entre outros (Shen et al., 2011). Assim, Giacomini et al. (2014) constataram que a aplicação de zeólitas naturais durante a compostagem de DLS, leva a redução da volatilização de NH_3 em até 76%. Essa redução foi atribuída à capacidade desses aluminossilicatos de adsorver cátions, absorver líquidos e capturar gases na sua estrutura. Por outro lado, a aplicação de fosfogesso e superfosfato na compostagem de resíduos de cozinha, reduziu as emissões de CH_4 (em 85,8% e 80,5%, respectivamente) e diminuiu as perdas de N via volatilização de NH_3 (23,5% e 18,9%, respectivamente), no entanto, houve um aumento das emissões de N_2O. Shen et al. (2011) e Zang et al. (2014) verificaram que a adoção de revolvimento intermitente durante o processo de compostagem (período de 25 e 30 dias) de dejetos de aves e de resíduos de cozinha promoveu a redução das emissões de CH_4 e N_2O. Porém, o constante revolvimento aumentou a volatilização de NH_3.

Outra tecnologia que vêm já vem sendo estudada em países como Austrália (Agyarko-Mintah et al., 2016), China (Li et al., 2016) e Espanha (Sanches – Garcia et al., 2015) é a adição de BC na massa de compostagem. Este material carbonáceo é um subproduto da pirólise de biomassa vegetal produzido em altas temperaturas (que variam de 400°C a 700°C) e presença limitante de oxigênio. Em função de suas propriedades físico-químicas e elevada capacidade de sorção de N na forma do gás amônio e nas formas inorgânicas (NH_4^+ e NO_3^-) (Taghizadeh-Toosi et al., 2012; Yao et al., 2012), este material apresenta potencial em minimizar as emissões gasosas de durante a compostagem (Chen et al., 2017). No entanto, ainda há pouca informação em relação às emissões gasosas quando da sua aplicação a compostagem, principalmente em função dos diferentes tipos de BC. Steiner et al. (2010) observaram reduções nas perdas de N por volatilização de amônia quando da incorporação de BC (particulas > 9,5 mm) produzidos a 400°C a partir de resíduos de pinos em compostagem de dejetos de aves. A

incorporação de BC (proveniente de resíduos verdes e produzido a 550°C) na compostagem de cama de frango, também promoveu a redução das perdas de N via volatilização de NH_3 (em até 60%) no estudo realizado por Agyarko-Mintah et al. (2016). Em outro estudo (Wang et al., 2013) a aplicação de biochar (oriundo de bambu, produzido a 600°C) juntamente a compostagem de dejetos de suínos, levou a redução das emissões de N_2O (em 31%) especialmente nos estágios finais da compostagem. Os autores concluíram que o aumento do pH e o menor teor de umidade podem ter afetado a comunidade microbiana funcional que participam do processo de desnitrificação conduzindo a diminuição da emissão de N_2O.

Considerando que os resíduos de FC apresentam características semelhantes ao BC, o mesmo poderia ser aplicado à compostagem de DLS com o objetivo de atenuar as perdas de N, contribuindo assim, para a redução das emissões de GEE, especialmente o N_2O.

2. Produção de carvão vegetal no Brasil e no Estado do Rio Grande do Sul

O Brasil é responsável por aproximadamente 38,5% da produção mundial de carvão vegetal (Benites et al., 2009). Cabe salientar que a produção de carvão vegetal brasileira é destinada principalmente a suprir a indústria siderúrgica, com uma produção anual de aproximadamente 4 milhões de toneladas (IBGE, 2011), dos quais, cerca de 15% é perdida na forma de finos de carvão (Benites at al., 2005a).

Na região Sul do Brasil, no estado do Rio Grande do Sul a produção de carvão vegetal, é em geral realizada em pequenas propriedades, com o intuito de incrementar a renda dos agricultores. Ao contrário do que ocorre no resto do país, nesta região, grande parte do carvão vegetal é destinado ao consumo rural (e.g. secagem de grãos e folhas, substrato para produção de mudas, etc..) e doméstico (Daroit et al., 2013).

Em geral a produção de carvão vegetal é realizada de forma tradicional e rudimentar em fornos artesanais de tijolos (Figura 2a), onde a biomassa é submetida a uma pirólise lenta, em temperaturas inferiores a 400°C, na ausência ou presença limitante de oxigênio. Os FC oriundos desse processo, não são comercializados sendo descartados sem a devida

preocupação com o ambiente (Figura 2b). Recentemente esse subproduto passou a ser visto como alternativa para utilização na agricultura, pois apresenta-se como uma forma bastante estável de MO e quando aplicado ao solo na forma de fragmentos muito pequenos (partículas < 10 mm), em função dos grupos funcionais presentes em sua superfície específica, promove a adsorção de íons e compostos orgânicos solúveis. Além disso, sua estrutura porosa pode contribuir positivamente para a retenção de água, como também proporcionar um habitat favorável para os microrganismos do solo (Benites et al., 2005a). Quando aplicados ao solo, os FC podem também favorecer o sequestro de C e redução das emissões de GEE, considerando que esse material possui características semelhantes ao BC (material produzido especialmente para ser aplicado ao solo) (Novotony et al., 2015).

Fonte: Autora

Figura 2. Fornos de produção artesanal de carvão vegetal (a) e descarte dos finos de carvão no ambiente (b), no estado do Rio Grande do Sul.

3. Biochar

O BC é um material heterogêneo rico em carbono (C), produzido a partir da pirólise da biomassa com o intuito de ser adicionado ao solo (IBI, 2013), para melhorar suas propriedades (físicas, químicas e biológicas), estimular o sequestro de C e, mais recentemente, para reduzir as emissões de GEE (Singh et al., 2010; Van Zwieten et al., 2014; Sánchez-García et al., 2015) e atuar como adsorvente de N- inorgânico (Yao et al., 2012).

O BC é produzido pelo processo de pirólise[3] no qual a biomassa vegetal é aquecida e convertida a estruturas mais aromáticas e eventualmente policodensadas (De la Rosa et al., 2008), reduzindo assim a biodisponibilidade de C e N para os microrganismos do solo (Wang et al., 2013) e potencialmente diminuindo a produção de N_2O (Van Zwieten et al., 2014).

Particularmente para o Brasil, essa tecnologia é especialmente interessante, uma vez que o potencial de geração de resíduos na forma de finos de carvão é elevado, em virtude da grande produção de carvão vegetal, e também pela ampla variedade de biomassa disponibilizada pelos diversos setores da agroindústria (e.g. cana-de-açúcar, madeira, resíduos de papel, dejetos de animais entre outras) (Novotny et al., 2015).

O carvão vegetal é produzido a partir da madeira (e.g. acácia negra, eucalipto) pelos processos de carbonização ou pirólise (Martins et al., 2016) em concentrações baixas e ou limitantes de oxigênio, no entanto, sem controle rigoroso da temperatura (que podem variar entre 250°C a 400°C durante o processo). Essa variação na temperatura leva a uma maior heterogeneidade na composição química e estrutural deste produto (Spokas et al., 2012). Enquanto que o BC é produzido a partir de uma biomassa homogênea e em condições controladas de temperaturas, na presença limitante de oxigênio.

Diante das dificuldades em estabelecer características comuns aos BCs dois órgãos internacionais de pesquisa (International Biochar Initiative (IBI) e o European Biochar Certificate (EBC)) criaram um protocolo com o intuito de padronizar os BCs quanto a sua caracterização (como por exemplo: teor de C>50%; H/C= 0,7; O/C= 0,4; entre outros) com o objetivo de fornecer informações mais concretas sobre os seus atributos para os consumidores. As propriedades das biomassas utilizadas, assim como, as condições de produção (e.g. temperatura, presença de O_2) são importantes para a determinação das propriedades específicas dos BCs, considerando o seu propósito de uso (Zhao et al., 2013; Bachmann et al., 2016). Os métodos analíticos utilizados para a caracterização físico-química dos BC na sua maioria são métodos originalmente estabelecidos para solos, fertilizantes e compostos (Bachmann et

[3] A pirólise é uma tecnologia de conversão térmica que ocorre na ausência completa ou quantidade mínima de agente oxidante. Esse processo ocorre a uma temperatura que varia desde os 400°C até 900°C.

al., 2016) e segundo algumas pesquisas ainda necessitam de adaptação e padronização.

O BC possui características físicas e químicas que podem variar de acordo com o tipo de biomassa pirolisada, com a duração do processo e, principalmente, com a temperatura na qual é realizada a pirólise, tendo comportamento distinto para cada. Durante o processo de pirólise da biomassa, uma grande quantidade de massa é liberada principalmente na forma de composto orgânicos voláteis levando a formação de compostos com elevado teor de C (Bachmann et al., 2016), o que segundo Zhao et al. (2013) está associado ao tipo de biomassa e temperatura da pirolise. O teor de C é um dos mais importantes parâmetros utilizados para a denominação de BC e sua posterior certificação para aplicação ao solo, de acordo com o IBI e o EBC.

A temperatura é um dos fatores que determinam as características do BC. Quando produzido em altas temperaturas (> 600ºC), o BC apresenta maior proporção de estruturas aromáticas condensadas, as quais conferem ao mesmo, elevada resistência à degradação bioquímica. Portanto, a aplicação ao solo de BC pirolisado a altas temperaturas é vantajosa quando o objetivo principal é o sequestro de C (Lehmann, 2007). Por outro lado, o BC pirolisado em baixas temperaturas (< 500ºC) não é tão eficiente quanto ao sequestro de C, mas tende a apresentar um impacto mais relevante na fertilidade do solo, devido à maior concentração de grupos funcionais, resultando em aumento na capacidade de troca cátions (CTC) do solo (Antal e Gronli, 2003; Steinbeiss et al., 2009; Keiluweit et al., 2010). Além disso, o BC possui características que podem favorecer a atividade microbiana, devido à presença de frações mais lábeis de C, maior disponibilidade de nutrientes, porosidade do material, e pH (em geral alcalino) (Deenik et al., 2010), bem como a capacidade de retenção de água no solo (Wang et al., 2013) e de N-inorgânico (Taghizadeh-Toosi et al., 2012; Yao et al., 2012).

No que se refere ao potencial do BC em atenuar as emissões de GEE, a temperatura de pirólise e o tipo de biomassa podem influenciar consideravelmente a sua capacidade em reduzir a emissão de N_2O (Wang et al., 2013; Subedi et al., 2016). Investigando a aplicação de BC (oriundo de bambu) na compostagem de dejetos de suínos produzido em temperatura de

600°C, Wang et al. (2013) observaram que a adição de BC proporcionou a redução da emissão de N_2O durante todo o período da compostagem. O tratamento com adição de BC alcançou uma redução total de emissão de N_2O de 25,9% em comparação ao tratamento sem BC. Segundo os autores, a presença de BC provocou alterações no pH e no teor de umidade da pilha de compostagem, afetando diretamente as comunidades microbianas funcionais que atuam no processo de desnitrificação conduzindo a diminuição da emissão de N_2O. Em outro estudo, (Van Zwieten et al., 2010) a incorporação de BCs (partículas < 2 mm) ao solo, produzidos a partir de diferentes tipos de biomassa (resíduos verdes, cama de frango, resíduos de papel e biossólidos) e em temperaturas que variaram de 350°C a 550°C reduziram as emissões de N_2O significativamente comparado ao solo sem BCs, o que foi atribuído ao aumento da adsorção do íon NO_3^-. A maior e menor eficiência em reduzir as emissões de N_2O foi observada nos BCs produzido a partir dos biossólidos (550°C) e resíduos verdes (350°C) respectivamente.

Portanto, o BC tem se mostrado uma tecnologia promissora a nível mundial, para o aumento do sequestro de C e mitigação do aquecimento global (Maia et al., 2011) e como adsorvente de N (Yao et al., 2012). Considerando que os finos de carvão vegetal apresentam propriedades semelhantes aos do BC (como por exemplo: elevado teor de C, pH, superfície específica) a sua adição à compostagem de DLS poderia reduzir as perdas de N que ocorrem durante o processo.

3.1. Potencial do biochar na mitigação dos gases de efeito estufa

A preocupação com o aquecimento global tem despertado o interesse de pesquisadores quanto à busca por alternativas que diminuam tal processo. Na última década, a aplicação de BC ao solo tem demostrado ser eficiente na adsorção de NH_3 e na redução das emissões de GEE (Steiner et al., 2008; Van Zwieten et al., 2014).

O BC quando adicionado ao solo altera suas propriedades físicas (retenção de água, agregação, difusão de ar), químicas (pH, disponibilidade de N orgânico e mineral, C orgânico dissolvido) e biológicas (atuando na estrutura e atividade microbiana, assim como no ciclo do N) (Quin et al., 2014; Van Zwieten et al., 2015; Cayuela et al., 2013) o que provavelmente deverá

influenciar a mineralização-imobilização do N no solo, bem como os processos de nitrificação e desnitrificação. Pesquisas indicam que o BC tende a reduzir perdas de N por volatilização de NH_3. Entretanto, os mecanismos bióticos e abióticos que levam à redução das perdas de N por volatilização de NH_3, bem como a redução das emissões de N_2O e CH_4 quando da aplicação do BC ao solo ainda não estão bem esclarecidos (Clough et al., 2013; Cayuela et al., 2013).

No que diz respeito à utilização do BC durante o processo de compostagem e sua eficiência em reduzir a volatilização de NH_3 e emissões de GEE, os resultados ainda não são conclusivos, segundo Wang et al. (2013). O BC pode reduzir substancialmente as perdas de N por volatilização de NH_3, devido ao fato de que o mesmo possui potencial em adsorver precursores de amônia como o íon amônio (NH_4^+) (Taghizadeh-Toosi et al., 2012b; Spokas et al., 2012). Perdas de N por volatilização de NH_3 quando da incorporação de 20% (m/m) de BC oriundo de resíduos de pinus de produzido a 400°C, (partículas < 16.0 mm (82%)) em compostagem de cama de frango foram reduzidas em até 64% o que foi atribuído à adsorção de NH_4^+ no BC (Steiner et al., 2010).

Embora o mecanismo de adsorção de NH_4^+/NH_3 no BC não esteja completamente elucidado, tem sido proposto um aprisionamento físico de NH_4^+ na estrutura porosa do BC (Saleh et al., 2012; Lin et al., 2014). Por outro lado, a presença de diferentes grupos funcionais na superfície do BC é considerada um fator primordial na adsorção de NH_3 (Asada et al., 2002; Taghizadeh-Toosi et al., 2012a; Spokas et al. 2012; Chen et al., 2013). A amônia em determinadas condições de ambiente pode atuar como uma base e/ou ácido de Lewis, formando um sal de amônio ou, após reação com os grupos carboxílicos presentes no BC, formando uma amida (Spokas et al., 2012).

Em estudo realizado por Taghizadeh-Toosi et al. (2012b) a aplicação de BC de madeira de Pinus produzido a 350°C ao solo sob pastagem com o objetivo de avaliar a redução da perda de N via volatilização de NH_3, a apartir de urina de bovinos enriquecida com ^{15}N, e, após a aplicação de 15 a 30 t ha^{-1} observaram que as perdas de NH_3 foram suprimidas em até 45%, devido a adsorção de NH_3 no BC. Em outro estudo de Taghizadeh-Toosi et al. (2011)

a aplicação de 30 t ha^{-1} de BC ao solo, promoveu a redução da emissão de N_2O (aproximadamente em 70%) o que foi associado em parte a menor disponibilidade N-NO_3^- após a adição do BC. Em estudo realizado por Singh et al. (2010) a aplicação de dois tipos de BC (de madeira de *Eucalyptus saligna* (W) e de dejetos de aves produzidos a 400°C e 550°C) ao solo proporcionou a redução da emissão de N_2O para a atmosfera. Os autores atribuíram essa redução à adsorção de NH_4^+ pelos BCs, por meio de reações oxidativas na superfície dos mesmos. Porém, devido a sua heterogeneidade em função das diferentes condições de produção e de diferentes tipos de biomassas utilizadas, os resultados obtidos sobre a mitigação de N_2O são contraditórios e mais estudos são necessários para avaliar o efeito do BC na dinâmica do N (Spokas et al., 2012; Taghizadeh-Toosi et al., 2011, WU et al., 2019) .

As emissões de N_2O resultam principalmente das transformações microbianas do N (processos de nitrificação e desnitrificação e redução dissimulatória de NO_3^-) (Baggs, 2011). Recentes estudos indicam que uma interação do BC e o ciclo do N, aparentemente podem suprimir as emissões de N_2O em até 54% (Cayuela et al., 2013). A biomassa, as condições de pirólise e relação C/N, assim como, a taxa de aplicação do BC são fatores que influenciam a redução das emissões de N_2O.

Embora haja evidências de que o BC atue positivamente na redução das emissões de GEE (principalmente resultados observados em solos) (Steiner et al., 2008; Van Zwieten et al., 2014; Wu et al., 2019) efeito contrário também é reportado (Clough et al., 2010; Suddick e Six., 2013; Sanches-Garcia et al., 2015). Nesse sentido ainda há necessidade de melhor compreensão dos mecanismos fundamentais que resultam na diminuição ou aumento dessas emissões, quando da aplicação do BC ao solo e na compostagem.

Investigações sobre o uso do BC no processo de compostagem e seu potencial em alterar a dinâmica do C e N durante as transformações bióticas e abióticas ainda são inconclusivas, especialmente em relação à produção de N_2O e CH_4. Em compostagem de dejetos de bovinos e casca de arroz utilizando como aditivo BC produzido a partir da palha de trigo em temperatura aproximada de 450°C, Li et al. (2016) verificaram reduções das emissões acumuladas de N_2O em até 54,1% em comparação ao controle (sem

aplicação de BC) ao final dos 65 dias de compostagem. Essa redução foi mais acentuada a partir dos 34 dias (fase de resfriamento da pilha de compostagem) o que foi atribuído à diminuição da abundância e atividade das bactérias desnitrificantes e/ou pela menor concentração de $N\text{-}NO_3^-$ verificada na pilha com BC. Resultados semelhantes foram reportados por Wang et al. (2013). Neste experimento, a incorporação de BC produzido a partir de bambu e pirolisado a 600°C na compostagem de dejetos de suínos, reduziram as emissões de N_2O em 31%, e, portanto menores que as reportadas por Li et al. (2016). Os autores também associaram essa redução à influência do BC na composição e abundância das bactérias desnitrificadoras. Contudo, Sanches-Garcia et al. (2015) não constataram reduções de N_2O após a adição de 3% de BC (partículas < 10mm) produzido a partir de azinheira (*Quercus ilex*) e pirolisado a 650°C em compostagem de dejeto de aves. Segundo esses autores, há evidências de que o BC proporciona um aumento na formação de N_2O via processo de nitrificação em virtude da relação direta entre as emissões de N_2O e a formação de NO_3^- observadas no estudo.

Algumas hipóteses têm sido sugeridas para explicar os mecanismos envolvidos na redução das emissões de N_2O pela adição de BC. Devido sua área superficial o BC possui potencial de adsorver o íon amônio, o que resulta a hipótese de que a atividade microbiana nitrificadora poderia estar sendo suprimida, devido a redução da disponibilidade de substrato, e assim, promovendo a diminuição na produção de N_2O (Taghizadeh-Toosi et al., 2011; Spokas et al., 2012).

Evidências de que o BC estaria atuando diretamente na intensificação da última etapa da desnitrificação (N_2O até N_2), facilitando a transferência de elétrons para os microrganismos desnitritificantes do solo, atuando como um carreador de elétrons (“*shuttle de elétrons*”) como reportado por Cayuela et al. (2013) após a incubação de solo com aplicação de diferentes tipos de biochar produzidos a 500°C. Outro fato a ser considerado é o pH do BC que poderia influenciar a quantidade de N_2O produzida. A enzima N_2O redutase que reduz N_2O a N_2 é inibida em pH baixo, portanto a proporção de N_2O emitida seria maior, já que uma pequena quantidade seria reduzida a N_2. Contudo, o BC por apresentar um pH alcalino poderia aumentar a atividade da

enzima N_2O redutase intensificando a redução de N_2O a N_2 diminuindo a emissão de N_2O em relação a N_2 (Xu et al., 2014).

Estudos tem demostrado que a aplicação de BC ao solo pode diminuir as emissões de CH_4 em até 80% (Feng et al., 2012; Liu et al., 2011; van Zwieten et al., 2009). Possivelmente, esse efeito esteja associado às alterações das propriedades fisico-químicas do solo (porosidade, densidade de poros, surgimento de sítios quimicamente reativos), e à alteração da comunidade microbiana, promovendo um ambiente mais oxigenado, e proporcionando condições mais favoráveis às bactérias metanotróficas que oxidam o CH_4 (Feng et al., 2012; Zhao et al., 2014; Han et al., 2016). Porém, quando da aplicação de BC na compostagem, os resultados sobre emissão de CH_4 são escassos e contraditórios.

Investigando a influência da aplicação de BC produzido a partir de casca de arroz e pirolisado lentamente a 600°C em compostagem de dejetos de aves na produção de CH_4, Jia et al. (2016) verificaram que a aplicação de 20% de BC proporcionou uma redução de 55% dos fluxos de emissão de CH_4 em relação ao controle (sem BC). De acordo com os autores, a atividade das bactérias metanogênicas foi restringida, favorecendo as bactérias aeróbias (e.g. metanotróficas) em razão do aumento da disponibilidade de O_2 proporcionada pela elevada área superficial e porosidade do BC.

Em outro estudo, Sanches-Garcia et al. (2015) avaliando a influência do BC produzido a partir da azinheira (*Quercus ilex*) e pirolisado a 650°C durante a compostagem de dejetos de aves, verificaram que os fluxos mais intensos de CO_2 coincidiram com o período de maior produção de CH_4. De acordo com os autores a quantidade de BC (3%) aplicada nesse estudo foi inferior em relação a outros estudos (10% e 20%) (Sonoki et al., 2013; Jia et al., 2016) o que foi insuficiente para aumentar a disponibilidade de O_2 nas pilhas de compostagem e reduzir a produção de CH_4. Os mecanismos que atuam na redução da emissão de GEE quando da aplicação de BC ao solo e na compostagem ainda não estão claros e podem ser influenciados não somente pelos fatores bióticos e abióticos de formação desses gases, como também pelas características do material, como o tipo de biomassa e o processo de produção.

3.2. Assinatura isotópica ^{15}N e dinâmica do N

O comportamento do N em suas diversas formas no ambiente pode ser estudado a partir do uso de técnicas de espectrometria de massa que possibilitam a determinação da abundância natural do isótopo estável raro de ^{15}N, em relação ao seu isótopo mais abundante na natureza, ^{14}N (Griffiths et al., 1999; Bendassolli et al., 2002).

A abundância do isótopo estável de ^{15}N na natureza é de 0,366 % e a do seu homólogo ^{14}N é de 99,634% em átomos. Dada a importância do N para as plantas, o uso de uma fonte enriquecida com ^{15}N possibilita a quantificação mais precisa da eficiência deste nutriente e a fonte originária, seja solo, fertilizantes orgânicos ou inorgânicos, permitindo com maior segurança a tomada de decisão quanto ao seu manejo. A aplicação desta técnica na investigação dos mecanismos que atuam nas transformações do N no sistema solo-planta, já vem sendo utilizada, contudo, raramente para entender como o BC afeta o N e os GEE em resíduos em compostagem (Spokas et al., 2012).

As trasnformações do N que ocorrem no solo durante a assimilação microbiana, mineralização do N e processo de nitrificação, podem ser quantificados por meio da composição isotópica de $\delta^{15}N$, uma vez que, há uma discriminação contra o isótopo mais pesado (^{15}N) nesses processos, proporcionando uma concentração de NH_4^+ mais enriquecida com ^{15}N no solo. (Högberg, 1997; Reverchon et al., 2014). Diante das transformações do N no solo, a planta por intermédio da absorção do N, também é influenciada pelo incremento de ^{15}N em suas estruturas (Ibell et al., 2013) sendo assim um bom marcador das transformações do N no ambiente.

Incorporando BC (produzido a partir de *Pinus radiata e* pirolisado *a* 700 °C) ao solo, Reverchon et al. (2014) verificaram que a aplicação de BC ao solo influenciou a dinâmica do N e esse comportamento foi comprovado pelas diferenças da concentração de $\delta^{15}N$ na planta. A aplicação de 29 t ha^{-1} de BC promoveu aumento de ^{15}N em grãos, perfilhos e raízes em comparação ao controle e em doses de BC inferiores a 29 t ha^{-1}.

Investigando a aplicação de BC (15 e 30 Mg ha^{-1}) com urina de bovinos enriquecida com ^{15}N (^{15}N-urina) em solos, Taghizadeh-Toosi et al. (2012) observaram uma redução de 45% nas perdas de N por volatilização de NH_3. Neste mesmo estudo foi realizado um experimento de incubação visando investigar a disponibilidade ^{15}N - urina de ruminantes com BC como fonte de N para plantas de azevém (*Lolium perenne).* Os resultados mostraram que o BC não influenciou no crescimento das plantas de azevém. Contudo, um aumento da absorção de ^{15}N no tecido vegetal foi observado, indicando que o N adsorvido pelo BC proveniente de ^{15}N-urina de ruminantes encontrava-se disponível para as plantas. Em outro estudo de Taghizadeh-toosi et al. (2011) a adição de BC (30 t ha^{-1}) ao solo reduziu a emissão de N_2O a partir da urina de bovinos em aproximadamente 70% do N_2O proveniente da urina, determinado por método isotópico tendo ^{15}N como traçador.

Buscando avaliar o efeito de época de aplicação de N na produtividade de grãos e sua distribuição na planta de milho, sob sistema plantio direto Santos et al. (2010) utilizaram a técnica de uréia enriquecida com ^{15}N. Os resultados encontrados mostraram que o melhor suprimento de N ao longo do ciclo e a maior produtividade foram obtidos com a aplicação do fertilizante no estádio de quatro folhas expandidas do milho.

Neste sentido, pesquisas com a utilização de ^{15}N são essenciais e podem servir especialmente para compreender o comportamento do BC presente em composto orgânico como fonte de liberação controlada de N e esclarecer a utilização do N pelas plantas cultivadas. Compreender os processos envolvidos na incorporação e transformação do N no sistema solo-planta-atmosfera é imprescindível ao desenvolvimento de estratégias de manejo que aumentem o seu aproveitamento pelas culturas, a fim de alcançar a máxima eficiência de utilização de fertilizantes nitrogenados pelas culturas.

3.3. Biochar e disponibilidade de N no solo

A transformação do N no solo é complexa, uma vez que esse elemento é bastante instável e passível de inúmeras possibilidades de perdas. Várias pesquisas evidenciam que os BCs tem capacidade de provocar algumas alterações no ciclo do N no solo (Clough e Condron, 2010; Taghizadeh-Toosi et

al., 2011; Gao et al., 2019) e uma delas é a capacidade do biocarvão fornecer esse nutriente para as culturas. Há evidências de que a aplicação de BC possa influenciar a disponibilidade do N adsorvido em sua estutura para o solo (Steiner et al., 2010; Taghizadeh-Toosi et al., 2012) e desta maneira o BC poderia ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de N.

O BC quando associado com fertilizantes nitrogenados poderia beneficiar o sincronismo entre a demanda de N para as culturas e a disponibilidade de N oriundo do solo, aumentando sua eficiência, reduzindo os impactos negativos ao ambiente promovidos pelo excesso de adubação nitrogenada (Clough et al., 2013).

O BC quando adicionado na compostagem contribui para o ajuste da razão C/N (Dias et al., 2010); aumenta a formação de compostos húmicos (Dias et al., 2010; Jindo et al., 2012); reduz a emissão de N_2O (Wang et al., 2013); atua na comunidade microbiana (Jindo et al., 2012) e retenção de N (Steiner et al., 2010). O fato de o BC adsorver o N nas formas NH_3/NH_4^+ durante a compostagem e sua posterior aplicação como fertilizante orgânico, pode proporcionar um mecanismo de liberação lenta de N para as plantas, (Taghizadeh-Toosi et al., 2012). Contudo, ainda não há consenso sobre o efeito proporcionado pelo BC que sofreu compostagem, quando da sua aplicação ao solo e os mecanismos de atuação na liberação de N e potencial do mesmo em promover o crescimento de plantas.

De la Rosa e Knicker (2011), investigaram a biodisponibilidade de N a partir de BC enriquecido com ^{15}N em experimento de incubação de solo. Após 72 dias de incubação aproximadamente 10% do N adicionado na forma de ^{15}N-BC já havia sido absorvido pelas plantas de azevém. Isso demosntra que o N contido no BC foi liberado e utilizado por microrganismos e plantas.

Investigando a incorporação de BC ao solo com o objetivo de avaliar o crescimento de plantas de azevém a partir da urina de bovinos enriquecida com ^{15}N (^{15}N-urina) e, após aplicação de 15 e 30 Mg ha^{-1} de BC, Taghizadeh-Toosi et al. (2011) constataram que o ^{15}N adsorvido em BC foi liberado para o solo, e posteriormente absorvido pelas plantas. Kammann et al. (2015) constataram que a presença de BC em composto orgânico influenciou positivamente na capacidade de retenção de NO_3^- no BC, e que este poderia

melhorar a capacidade de retenção de N no solo. Segundo os autores, parte do NO_3^- poderia estar disponível para as plantas, parte poderia estar protegida de lixiviação.

Os resultados encontrados por Zheng et al. (2013) também confirmam a influencia positiva do BC na biodisponibilidade de N para o crescimento de plantas. Porém, esse estudo foi realizado em experimento de curta duração (três meses) (Zheng et al., 2013). Cabe ressaltar que informações referentes à aplicação de composto orgânico oriundo de processo de compostagem na presença de BC ao solo, como fonte de N para as plantas, ainda são escassos. Portanto, estudos com a aplicação de BC que sofreu prévia compostagem quando da sua aplicação ao solo são essenciais para melhor esclarecerecimento dos mecanismos de atuação e disponibilidade de N para as plantas.

CAPÍTULO III - Dinâmica do nitrogênio e mitigação dos gases de efeito estufa na presença de finos de carvão em compostagem de dejetos líquidos de suínos.

1. Introdução

O desenvolvimento da atividade suinícola brasileira esta relacionada à expanção do consumo de carne suína mundial. O Brasil tornou-se um dos maiores produtores e exportadores á nível mundial, com um rebanho de aproximadamente 40 milhões de cabeças (IBGE, 2015), com destaque à Região Sul como maior produtora nacional. O Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 20% da produção nacional (IBGE, 2015), o que representa em torno de 700 mil toneladas de carne suína por ano (ABPA, 2015), o que reflete na produção significativa de dejetos líquidos de suínos (DLS). Estes são aplicados usualmente nos sistemas agrícolas como fonte de nutrientes para as culturas, especialmente de N. Também, as aplicações sucessivas dos DLS em uma mesma área levam a problemas ambientais (Wang et al,. 2016) especialmente com relação as emissões gasosas de amônia (NH_3) e óxido nitroso (N_2O) (Gonzatto et al., 2013; Aita et al., 2014). Para superar este desafio é fundamental á busca por alternativas sustentáveis de manutenção dos DLS. Ao mesmo tempo, no processo de produção e beneficiamento do carvão vegetal, outro resíduo significativo, é os finos de carvão (FC) gerando um passivo ambiental.

A compostagem é uma “nova-velha” tecnologia de tratamento dos dejetos onde substratos contendo alto teor de carbono (C), juntamente com resíduos ricos em N como os DLS, favorece o aumento na concentração de N

no composto (Zhang et al., 2014), também reduz o volume dos DLS, leva a desativação de agentes patogênicos (Sun et al., 2014) e a estabilização da matéria orgânica enriquecido com nutrientes (Wang et al., 2018). Com a evolução do processo de compostagem e transformação dos substratos em matéria orgânica estabilizada, quantidades significativas de gases do efeito estufa (GEE; CO_2, CH_4) com destaque para o óxido nitroso (N_2O) (Fukumoto et al 2015; Yang et al., 2015; Wang et al., 2018) e perdas excessivas de amônia (NH_3) (Awasthi et al., 2016). Assim, reduzindo o potencial fertilizante nitrogenado do composto e impactando negativamente o ambiente (Jiang et al., 2011; Shen et al., 2010).

Entre os fatores responsáveis pelas perdas de N durante o processo, pode-se destacar a alta concentração de N nas formas de NH_3 e de NH_4^+ dos dejetos (Matsumura et al., 2010), as temperaturas elevadas (> 45°C) (Jiang et al., 2013) e ao pH alcalino, afetando o equilíbrio $NH^+_4 \leftrightarrow NH_3$ no sentido de formação de amônia (Agyarko-Mintah et al., 2017; Bernal et al., 2017), inibindo a nitrificação e favorecendo a volatilização de NH_3 (Nigussie et al., 2017). Esses fenômenos podem contribuir com 79 a 94% das perdas do N-total durante a compostagem (De Guardia et al., 2008). Por exemplo, em compostagem de dejetos de suínos, foram observadas perdas de N na forma de NH_3 entre 11% a 39% em relação ao N aplicado inicialmente, em temperaturas próximas a 70°C (Sun et al., 2014; Jiang et al., 2013).

A produção de N_2O está associada às transformações do N durante ao processo de compostagem. Assim como os processos microbianos de nitrificação e desnitrificação são as principais vias de produção de N_2O (Liu et al., 2017), que são influenciados diretamente pela quantidade de N-mineral disponível, pela presença de fontes de C biodegradáveis e pela concentração de oxigênio (O_2) (Sánchez-Monedero et al., 2010). Durante o processo de nitrificação, o íon NH_4^+ é oxidado a nitrato NO_3^- com a formação de um subproduto, o N_2O. No processo de desnitrificação a formação de N_2O está diretamente ligada à redução do NO_3^- a N_2. Como efeito desses processos perdas de N de 0,4% a 9% na forma de N_2O, já foram mensuradas (Jiang et al., 2011). Já a produção de CH_4 está relacionada à presença dos microrganismos metanogênicos nos microsítios anaeróbios existentes nas pilhas de

compostagem e nos DLS (Yang et al., 2015; Sanchez-Garcia et al., 2015) e ao consumo elevado de C lábil (Sanchez-Monedero et al., 2010).

Até o momento várias estratégias para reduzir as emissões dos GEE e do gás NH_3 durante o processo de compostagem vêm sendo estudadas. Entre elas estão a adição aos dejetos de zeólitas naturais (Giacomini et al., 2014; Wang et al., 2018), de estruvitas (Jiang et al., 2016), adição fracionada dos dejetos aos substratos (Nigussie et al., 2017) e utilização de métodos físicos (Jiang et al., 2013;Tsutusi et al., 2013) e o uso de BC (Agyarko-Mintah et al., 2017).

O BC é um material carbonoso, produzido via pirólise lenta (geralmente á 250°C a 600°C) em presença limitante de O_2 e padronizado segundo a IBI, que tem desmontando ser eficiente em reduzir as perdas de N e as emissões de GEE, especialmente o N_2O (Awasthi et al., 2017, 2016; Steiner et al., 2010) devido sua capacidade de sorção do gás NH_3 e dos íons NH_4^+ e NO_3^- atribuído a sua elevada superfície específica e presença de grupos funcionais de superfície (Zhang e Sun, 2014). A adição de BC na compostagem de dejetos de animais pode reduzir em até 64% as perdas de N por volatilização de NH_3 devido o aprisionamento do N em sua estrutura porosa (Steiner et al., 2010; Spokas et al., 2012; Taghizadeh-Toosi et al., 2012b). A incorporação de BC 20% m/m de resíduos verdes e pirolisado a 500°C na compostagem de cama de frango reduziu em 0% a volatilização de NH_3 (Agyarko-Mintah et al., 2017). O efeito causado pode ser devido às propriedades de sorção do BC, onde o íon NH_4^+ estaria sendo adsorvido em sua superfície e ou absorvido nos poros na forma do gás NH_3.

Com relação à emissão de N_2O durante a produção de composto a partir de cama de aves e BC (20%m/m), investigações recentes indicam que a interação do BC e o ciclo do N, aparentemente podem suprimir entre 50% a 60% a formação de N_2O, com aumento da retenção de N mineral no composto estabilizado de 70% (Jia et al., 2016). Quanto às emissões de CH_4 em compostagem de dejetos de aves, Jia et al. (2016) e Chen et al. (2017) observaram que a aplicação de BC como aditivo (10%) conduziu a redução da produção de CH_4 (variou de 6% a 55%) em relação ao controle (sem BC). Esse

efeito foi atribuído á elevada superfície específica, a porosidade, a presença de grupos funcionais ácidos e CTC do biochar.

O FC é um subproduto carbonoso, derivado da pirólise lenta de biomassa de madeira, produzida na ausência de O_2, e que possui um potencial de sorção semelhante ao do BC. Assim este estudo propõe investigar o efeito proporcionado pela presença de finos de carvão na compostagem de DLS. Espera-se que os mesmos, quando aplicados à compostagem possam atenuar as perdas de N, contribuindo para a redução das emissões de GEE, especialmente o N_2O, e assim preservar o N, agregando valor agronômico ao composto produzido. Nesse sentido o objetivo do nosso estudo foi investigar o efeito da presença de finos de carvão na compostagem de dejetos líquidos de suínos, na volatilização de amônia e emissão de gases de efeito estufa.

2. Material e Métodos

2.1. Descrição dos substratos

Para o experimento de compostagem de DLS foram utilizados os substratos maravalha (MA), serragem (SM) e finos de carvão (FC). Os DLS utilizados foram obtidos em uma pequena propriedade rural, localizada na área rural de Porto Alegre – RS (30°08'37.7"S 51°10'56.4"W) tendo como origem, animais em fase de terminação. Os dejetos eram constituídos principalmente pela mistura de fezes, urina, sobras de alimentação, de água dos bebedouros e de lavagem sendo armazenados em esterqueira anaeróbia. A SM e MA foram adquiridas em serraria na região de Porto Alegre/RS tendo como origem diversos tipos de madeira, principalmente de eucalipto e acácia.

Os FC adicionados ao substrato são provenientes da produção de carvão vegetal, oriundo de madeira de Acácia Negra (*Acacia mearnsii de Wildemann*). A produção deste material é realizada em fornos de alvenaria do tipo artesanal, proporcionando um ambiente pirolítico em temperatura moderada (< 400°C) e baixa concentração de oxigênio. Neste trabalho as frações < 8 mm provenientes de carvão vegetal serão denominadas de finos de carvão. As características químicas e físicas dos substratos e dos DLS encontram-se na Tabela 1 e 2.

Tabela 1. Quantidades e taxas de aplicação dos dejetos em cada data, pH "in natura", e teor de carbono(C) e nitrogênio (N) em base seca dos dejetos líquidos de suínos.

Tempo	Taxa	Massa	pH	C*	N*	C/N
Dias	(%)	(Kg)		----------%------		
0	50	51,81	7,9±0,02**	41,5 ± 0,1	3,1±0,1	13,3±0,04
7	20	20,72	8,2±0,04	32,9 ± 1,6	3,0±1,0	11,7±0,4
14	15	15,56	8,5±0,1	32,4 ± 0,2	3,9±0,5	8,4±0,1
21	15	15,54	8,3±0,01	33,9 ± 4,4	4,0±0,7	8,6±0,2
Total		103,63				

* base seca = DLS liofilizados ** médias e desvio padrão

2.2. Delineamento experimental e processo de compostagem

O experimento de compostagem foi conduzido em casa de vegetação, na área experimental da Faculdade de Agronomia/Departamento de Solos-UFRGS (30º04'26''S e 51º08'07''W). Para a realização da compostagem foram utilizados três reatores com capacidade de 500L. Nesses reatores, o DLS foi misturado aos substratos SM, MA e FC.

Inicialmente foram misturados os substratos secos SM, MA e FC e posteriormente a homogeneização da massa seca, foi realizada a incorporação de 51 kg dos DLS (50% da quantidade total) com revolvimento e homogeneização (Figura 3). A quantidade de DLS empregada nesse estudo foi calculada com base nos trabalhos de Dai Prá, (2006) e Valente et al. (2011) em que, a quantidade total de DLS (103 kg) a ser adicionada foi dividida em quatro etapas, possibilitando maior volume de aplicação dos dejetos em comparação à compostagem tradicional, onde apenas uma adição de dejetos é realizada no início do processo. Inicialmente foi adicionado ao reator 50% do total dos DLS e a cada sete dias os DLS foram aplicados a uma taxa de incorporação de 20, 15 e 15% (Tabela 1). Três diferentes misturas foram preparadas para o experimento de compostagem em meso- escala: SFC, que consistiu na mistura de DLS + 9 kg de SM e 14 kg de MA; FC9 que é formado pela mesma mistura de SFC com adição de 11 kg de FC e FC18 constituído pela mistura de SFC com adição de 22 kg de FC. A altura das pilhas foi de aproximadamente 0,50 m.

Fonte da autora

Figura 3. Reatores de compostagem (a), adição dos DLS aos substratos (b) e revolvimento da pilha (c).

Os sistemas foram revolvidos semanalmente até a homogeinização completa da pilha ao longo da compostagem que durou 100 dias obtendo-se um composto estabilizado. A temperatura da pilha de compostagem foi monitorada continuamente em três pontos de determinação, por meio de um multi-termômetro digital (Incoterm -50°C - +300°C) inserido a uma profundidade de 20 cm (antes e depois do revolvimento). A umidade da pilha foi determinada gravimetricamente a 65^0 C, em amostras coletada semanalmente em três pontos distintos a uma profundidade aproximada de 20 cm em cada tratamento após o revolvimento.

2.3. Métodos analíticos

2.3.1. Análises físicas químicas e microbiológicas

2.3.2. Substratos

O teor de carbono (C) e de nitrogênio (N) total de cada substrato (SM e MA), e dos DLS secos foram determinados por combustão seca (Thermo Fisher Scientific - Flash EA1112, limite de detecção = 0.01%) em triplicata (Tabela1 e 2). A análise elementar do C, hidrogênio (H) e N (CHN) dos FC foi determinada por combustão seca em analisador LECO CHN628. O teor de oxigênio (O) foi obtido por diferença e determinaram-se as razões molares O/C e H/C. O pH dos DLS foi determinado diretamente na amostra previamente à sua incorporação aos substratos (Tabela 2). Os teores de cinzas, voláteis e carbono fixo foram determinados segundo a norma ASTM D-1762-64 adaptada por Oliveira (1982). O teor de cinzas (C_{cinza}) do FC, MA, SM e DLS foram determinados gravimetricamente, após 6 horas em Mufla a 700°C. O teor de carbono volátil ($C_{volátil}$) em FC, SM e DLS, foi determinado em Mufla a 900°C, durante 11 minutos (Tabela 1). Posteriormente foi calculado o teor de carbono fixo (C_{fixo}), onde C_{fixo} (%)=100- ($C_{volátil}$+ C_{cinza}).

A superfície específica (SE) do FC, SM e MA foi determinada por adsorção de nitrogênio (N_2) (Micromeritics TristarII 3020), por meio de isotermas de adsorção de N_2 a uma temperatura de 77K. Primeiramente as amostras foram secas e submetidas a um período de degasagem de 24h a 100°C e a seguir foi realizada a sorção do $N_{2.}$ Pelo modelo matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi calculada a superfície específica (S_{BET}) das amostras a partir do volume de N_2 ocupado por uma monocamada de gás adsorvido à superfície do FC, SM e MA.

A SE dos FC também foi determinada pelo método de adsorção de água (SE_{H2O}), conforme metodologia descrita por Quirk, (1955). A justificativa para a determinação da SE pelo segundo método é devido ao valor baixo (3,9 m^2 g^{-1}) de SE obtido com o método de adsorção de N_2. A presença de microporos mais estreitos na estrutura dos FC poderiam estar contribuindo para a redução da acessibilidade da molécula de $N_{2,}$ impedindo assim sua difusão sobre tal superfície (Zhang et al., 2016). Para isto, aproximadamente 1 g de amostras de FC foi colocado em frascos pesa-filtro previamente pesados. Os frascos foram

dispostos cuidadosamente no dessecador na presença de pentóxido de fósforo (P_2O_5) para desidratação e mantidos por 10 dias. Posterior a esse período as amostras foram retiradas, pesadas e recolocadas em dessecador, porem em presença de solução saturada de acetato de potássio (CH_3COOK) e mantido por mais 10 dias e novamente pesadas, obtendo assim o valor da SE. O metodo descrito por Quirk (1955) sugere que ocorra a adsoção de uma monocamada de água na superficie da amostra nessas condições e considera que 1mg de água adosorvida equivale a uma superficie específica de 3,6 m^2. A capacidade de troca de cátions (CTC) do FC foi determinada conforme método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2007).

Tabela 2. Análise elementar, razão molar H/C e O/C, razão C/N e caraterísticas químicas e físicas dos finos de carvão (FC), serragem (SM), maravalha (MA) e dejetos líquidos de suínos (DLS).

Substratos	C	H	N	O[a]	H/C	O/C[b]	C/N	cinza	$C_{volátil}$	C_{fixo}	SE_{BET}[c]	SE_{H_2O}[d]	CTC
	----------%----------							----------%---------			---------$m^2\ g^{-1}$--------		$Cmol_c kg^{-1}$
FC	50,0	6,5	1,3	20	1,5	0,43	38,5	21,9	12,5	65,6	3,9	123	13,3
SM	45,5		0,4	-	-	-	97,6	1,8	6,7	92,7	1,1	-	-
MA	43,9		0,4	-	-	-	109,3	4,3	9,6	86,0	1,4	-	-
DLS	41,5		3,1	-	-	-	13,4	33,2	7,8	58,9	-	-	-

[(a)] calculado por diferença; [(b)] base livre de cinzas; [(c)] $SE_{BET=}$ superfície específica Brunauer–Emmett–Teller (BET) ;[(d)]SE_{H2O} = superfície específica , método por adsorção de água (Quirk, 1955).

2.3.3. Monitoramento dos compostos

Durante a compostagem foram realizadas coletas semanais do composto em três pontos distintos do reator a uma profundidade de 20 cm. As coletas foram efetuadas após a aplicação dos DLS e revolvimento e posterior ao revolvimento semanal após cessarem as adições dos dejetos, e as amostras foram empregadas nas determinações descritas a seguir.

O teor de C e N total foi determinado por combustão seca (Thermo Fisher Scientific - Flash EA1112, limite de detecção = 0.01%). A extração de N-mineral (NH_4^+ + NO_3^-) foi realizada imediatamente após a coleta. Amostras contendo 5 g dos compostos foram agitadas durante 30 mim com 80 ml de KCl 1 mol L^{-1}. Posteriormente as amostras foram filtradas e uma alíquota de 20 ml

foi retirada para a determinação da concentração de NH_4^+ após a adição de óxido de magnésio (MgO) e de nitrato (NO_3^-), após a adição de liga de Devarda (Tedesco et al., 1995). As respectivas concentrações foram determinadas em destilador de arraste de vapores semi-micro Kjeldhal. O pH em água destilada (pH_{H2O}) foi determinado na proporção sólido:solução 1:10 (Digimed DM-20). O potencial redox (Eh) foi monitorado semanalmente aproximadamente a 20 cm de profundidade, usando um eletrodo de platina ORP portátil (D-52 pH-ORP meter, Horiba Ltda., Kyoto, Japan) antes do revolvimento durante a compostagem.

A concentração microbiana foi determinada pelo Método de Contagem Padrão de Microrganismos Aeróbios Estritos Facultativos Viáveis com base na Resolução 375/2006 CONAMA e NBR 13591, de março de 1996, para os patógenos *Escherichia coli, Salmonella e Shigella* ao final do período de compostagem (100 dias) dos tratamentos SFC, FC9 e FC18. As análises microbiológicas foram realizadas no Laboratório de Microbiologia do Departamento de Microbiologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

2.3.4. Determinação da volatilização de amônia (NH_3)

A avaliação da volatilização de NH_3 em cada reator de compostagem foi realizada em sistema de câmara coletora semi-aberta livre estática (SALE) (Araújo et al., 2009). A metodologia de captação de amônia (NH_3) baseou-se na retenção do gás em ácido sulfúrico (H_2SO_4). A câmara coletora foi confeccionada a partir de frasco plástico transparente tipo PET de 2 litros sem a base, com diâmetro de 10 cm, abrangendo 0,008 m^2 de área. No interior da garrafa PET fixou-se um frasco de 50 ml contendo 10 ml de solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} + glicerina 2% (v/v) (Figura 4).

Para a retenção da NH_3 utilizou-se uma lâmina de espuma de poliuretano com 3 mm de espessura, 2,5 cm de largura e 25 cm de comprimento, suspensa verticalmente. A espuma foi umedecida na solução, sendo a amônia volatilizada captada na forma de $(NH_4)_2SO_4$. A quantidade de NH_3 na solução foi determinada por arraste de vapor, em aparelho semi-micro-Kjeldah.

Durante as primeiras quatro semanas do experimento as determinações foram realizadas quatro vezes por semana. A partir desse ponto, o intervalo entre as coletas foi aumentado de acordo com o fluxo de emissão. As avaliações foram realizadas até o 72º dia de compostagem em virtude do baixo fluxo de emissão já partir do 30º dia de compostagem. A baixa circulação de ar no interior das câmaras coletoras pode influenciar na captura de NH_3 pelas esponjas contendo a mistura de H_2SO_4 + glicerina, subestimando as perdas reais dessa forma gasosa de N (Smith et al., 2007). Nesse sentido, todos os dados relativos à emissão de NH3 obtidos no presente trabalho foram corrigidos por meio do fator de correção de 1,74 visando estimar a real taxa de volatilização de NH_3 (Araújo et. al., 2009).

Fonte: Autora

Figura 4. Esquema do sistema coletor de N-NH_3 semiaberto estático Sale adaptado de Araujo et al. (2009).Fonte Oliveira et al. (2014) e disposição do sistema coletor nos reatores.

2.3.5. Determinação da emissão de gases GEE nos reatores de compostagem

Para a determinação das emissões de GEE, foram utilizadas câmaras estáticas (0,245 m de diâmetro e 0,20 m de altura) dotadas de um "cooler" para homogeneização da atmosfera interna da câmara no momento da coleta. Na parte superior há um local para acoplamento do sistema de coleta, outro para a saída dos fios do "cooler" e mais uma saída onde foi acoplado um termômetro digital para a determinação da temperatura interna da câmara (Mosier, 1989) (Figura 5). Durante o período das coletas, a temperatura interna

da pilha de compostagem foi monitorada, por meio de um multi-termômetro digital (Incoteam -50°C - +300°C).

Durante os primeiros 40 dias, as avaliações de GEE foram realizadas quatro vezes por semana, sendo uma imediatamente antes e outra após cada aplicação de DLS e revolvimento das pilhas de compostagem. Após os 40 dias de compostagem as coletas foram realizadas semanalmente também antes e depois do revolvimento. A avaliação dos GEE em cada reator de compostagem foi realizada em triplicata utilizando-se seringas de polipropileno em quatro tempos (0, 3, 6 e 9 minutos) após a colocação da câmara. As concentrações dos GEE foram determinadas por cromatografia gasosa (GC-2014, Shimadzu Corp.) equipado com detector de captura de elétrons (ECD). Os fluxos dos GEE foram calculados conforme a equação (1):

$$F = d(gás)/dt \times PM \times P \times V / R \times T \qquad (1)$$

Onde: F é fluxo do gás (m^{-2} h $^{-1}$); d[gás]/dt é a mudança na quantidade do gás dentro da câmara no intervalo de tempo (câmara^{-1} h $^{-1}$); PM é o peso molecular do gás; V e T são o volume (L) e temperatura interna (°K) da câmara; P é a pressão no interior da câmara, assumida como 1 atm; R é a constante universal dos gases (0,08205 atm L mol^{-1} K^{-1}).

Os fluxos acumulados de CO_2, N_2O e CH_4 foram calculados a partir da média dos fluxos entre duas coletas consecutivas, multiplicando-se o valor resultante pelo intervalo de tempo, em dias, decorrido entre as duas coletas.

Fonte: Autora

Figura 5. Câmaras coletoras dos GEE nos reatores de compostagem.

2.3.6. Determinação do teor de C e N dos compostos

O teor de C e N total dos compostos SFC, FC9 e FC18 foi determinado por combustão seca (Thermo Fisher Scientific - Flash EA1112, limite de detecção = 0.01%) em triplicata aos 0, 7, 14,21, 64 e 100 dias. As coletas das amostras dos compostos foram realizadas após a adição dos DLS e do revolvimento e após cessarem as adições, posterior ao revolvimento semanal, aproximadamente a 20 cm de profundidade em três pontos distintos.

2.4. Tratamento dos dados

Os dados de temperatura, de umidade, de pH, N-mineral, de volatilização de NH_3, CO_2, CH_4 e N_2O, de C e de N foram submetidos à análise da variância (ANOVA) e, havendo diferenças significativa, a comparação das médias foi realizada pelo teste de LSD a 5%, no programa SISVAR (2012). Os teores de C e N e relação C/N foram ajustados a um modelo cinético de primeira ordem.

3. Resultados e discussão

3.1. Processo de compostagem

3.1.2. Temperatura e umidade durante a compostagem

Em todos os reatores, a temperatura ao longo do experimento (100 dias) apresentou um comportamento característico de compostagem: uma fase inicial mesofílica (duração de um dia), seguida de uma fase termofílica (temperatura acima de 40 °C) durante o período de aplicação de DLS aos substratos do 1º aos 21 dias, e uma fase de resfriamento ou maturação do composto ao final do processo, ocasionada possivelmente pelo esgotamento das fontes de C lábil (Figura 6).

Após a primeira adição de DLS, a temperatura no tratamento sem a presença de FC (SFC) aumentou de 38°C (primeiro dia) para 45°C no quinto dia de compostagem, coincidindo com o decréscimo da umidade de 70% para

65% no mesmo período (Figura 7). Possivelmente, esse decréscimo foi decorrente da evaporação d'água resultante do aumento da temperatura na pilha de compostagem. A cada nova adição de DLS seguida de revolvimento a temperatura diminui, e a partir da segunda aplicação decai de 45°C para 39°C. A amplitude de variação da temperatura em SFC foi mais acentuada nos primeiros 35 dias de compostagem. Provavelmente, os revolvimentos realizados após a aplicação de DLS, beneficiaram a atividade microbiana, resultando na liberação de calor da pilha de compostagem.

Após a terceira adição de DLS, aos 14 dias, a temperatura não ultrapassa 40°C e tende a diminuir, permanecendo em torno de 37°C até os 25 dias. A umidade em SFC (Figura 7) tende a aumentar nesse período, o que pode ter inibido a atividade dos microrganismos aeróbios, resultando em temperaturas mais baixas. A partir dos 35 dias, a temperatura diminui gradualmente em razão do declínio da atividade microbiana, ocasionada pelo esgotamento substancial de fontes biodegradáveis (Wang et al., 2013; Czekala et al., 2016), atingindo ao final dos 100 dias de experimento o valor da temperatura ambiente de 25°C.

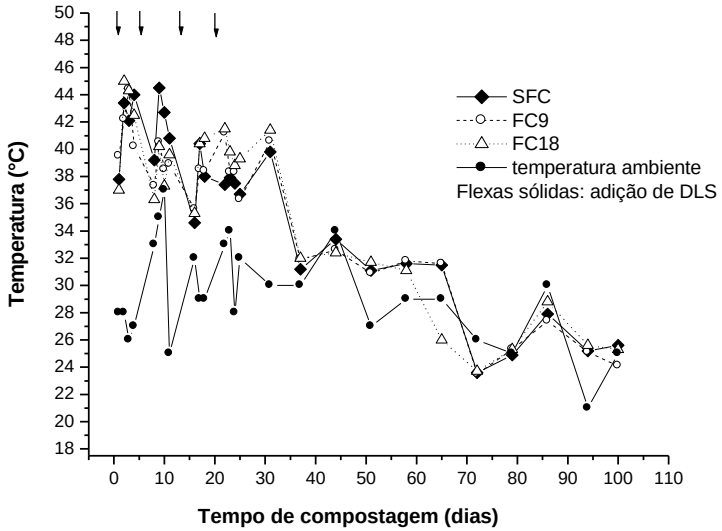


Figura 6. Monitoramento da temperatura nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18.

Nos tratamentos FC9 e FC18 a temperatura apresentou comportamento semelhante ao observado em SFC, com elevação da temperatura de 38°C para 45,5°C na fase inicial da compostagem (Figura 6). Nesses tratamentos, a variação da temperatura seguiu o mesmo padrão observado em SFC até os 14 dias, quando da adição de DLS e revolvimento. A partir da terceira adição de DLS (14 dias) os tratamentos com FC apresentaram temperaturas mais elevadas em relação ao SFC, sendo observados valores acima de 41°C até os 30 dias. A temperatura em FC9 e FC18 neste período foi 5 °C mais elevada que em SFC. Essa diferença pode ser devido à maior porosidade do sistema com FC que proporciona um maior fluxo de O_2. Em ambientes mais oxigenados a atividade microbiana é mais estimulada em comparação ao SFC, resultando em uma maior temperatura (Jia et al., 2016). Também a presença de fontes de C lábeis originárias dos FC podem contribuir para o aumento da atividade microbiana. A partir dos 35 dias a temperatura decai gradualmente de 32°C para valores semelhantes à temperatura ambiente, em torno de 25°C (aos 100 dias), repetindo o comportamento observado em SFC.

No presente experimento, a temperatura das pilhas de compostagem não ultrapassou 50°C (Figura 6), em oposição ao observado usualmente em experimentos da larga escala onde as temperaturas atingem valores superiores a 60ºC (Wang et al., 2013). A altura relativamente baixa (0,50 m) das pilhas de compostagem nos três tratamentos pode ter proporcionado uma maior troca térmica entre a pilha e o ambiente, impedindo assim que a temperaturas ultrapassasse 50ºC, conforme já constatado por Valente et al. (2009). No entanto, a temperatura máxima alcançada neste estudo, foi suficiente para a sanitização dos compostos gerados, uma vez que não foi constatada a presença de microrganismos patogênicos como *Salmonella* spp, *Escherichia coli* e *Shigella* spp ao final dos 100 dias de compostagem (Apêndice 1).

O teor de umidade em SFC foi sempre maior em relação aos tratamentos com a presença de FC durante o período de compostagem (Figura 7). Até os 56 dias o teor de umidade de SFC permaneceu em torno de 70%, diminuindo para 67% ao final dos 100 dias (Figura 7). Já para os tratamentos com a presença de FC o teor de umidade permaneceu em torno de 66%

(média dos dois tratamentos) até os 56 dias, diminuindo para 61% aos 100 dias (Figura 7). Decréscimo nos teores de umidade durante o processo de compostagem também foram observados no estudo de Chen et al. (2017) onde o teor inicial de umidade das pilhas de compostagem variou de 65% a 61%. Devido à presença dos FC a proporção sólido-solução dos tratamentos FC9 e FC18 no início da compostagem foi maior (em torno de 34%) do que em SFC (25%). Entre a primeira e a última aplicação dos DLS (21 dias) o teor de umidade aumentou linearmente a uma taxa de 0,32% dia^{-1} para FC9 e 0,76% dia^{-1} para FC18 (Apêndice 2). Esses dados indicam que no início do experimento os tratamentos com FC não estavam em sua capacidade máxima de adsorção de água.

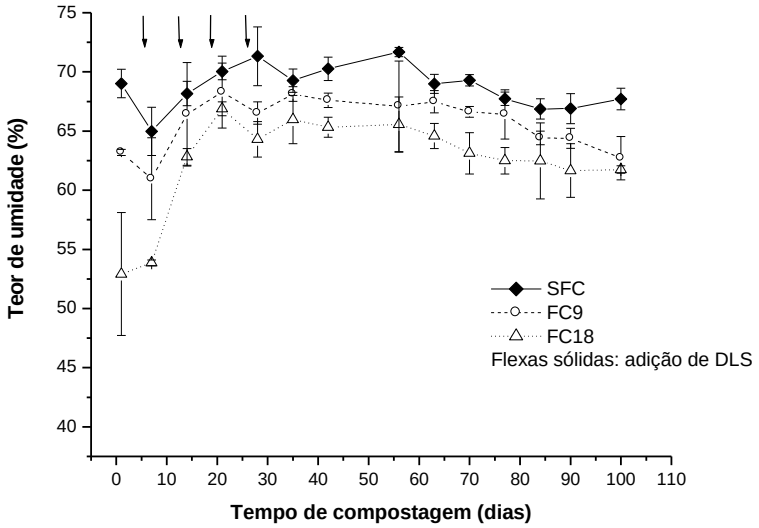


Figura 7. Variação da umidade nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o processo de compostagem. As barras de erro indicam o desvio padrão.

3.1.3. Níveis de pH nas pilhas de compostagem

O valor do pH no 1º dia nos três tratamentos variou de 8,1 a 8,4 (Figura 8). Esse nível de pH era esperado uma vez que o DLS apresenta valor de pH de 7,9 a 8,3 (Tabela 1). Na primeira semana o pH de SFC diminui de 8,1 para 7,7 e esse comportamento pode ser atribuído à liberação de ácidos orgânicos produzidos durante a decomposição da biomassa nesse período

(Jiang et al., 2015; Shen et al., 2010). A partir da segunda adição de DLS aos sete dias, o pH aumenta gradualmente atingindo o valor de 8,4 ao 21ºdia, e isso pode ser atribuído ao aumento da concentração de N amoniacal adicionado via DLS. Ao cessarem as adições de DLS (21 dias) o pH diminui gradativamente até estabilizar em 6,9 ao final do experimento (100 dias).

Os tratamentos com FC apresentaram valores de pH inicial em torno de 8,4, e apresentaram o mesmo comportamento observado para SFC até o 21ºdia (Figura 8). Porém, os valores de pH em FC9 e FC18 foram sempre mais elevados de que em SFC nesse período. Esse comportamento era esperado uma vez que o FC possui pH_{H2O} 9,1 e sua incorporação aos substratos juntamente com os DLS de pH_{H2O} 7,9 promove a elevação do pH do meio. Já a partir da segunda semana, observa-se um aumento gradual do pH para FC9 e FC18, atingindo valores médios de 8,5 aos 21 dias. Após cessarem as aplicações de DLS, o pH dos tratamentos com FC gradativamente diminui até o final do experimento, seguindo tendência de SFC.

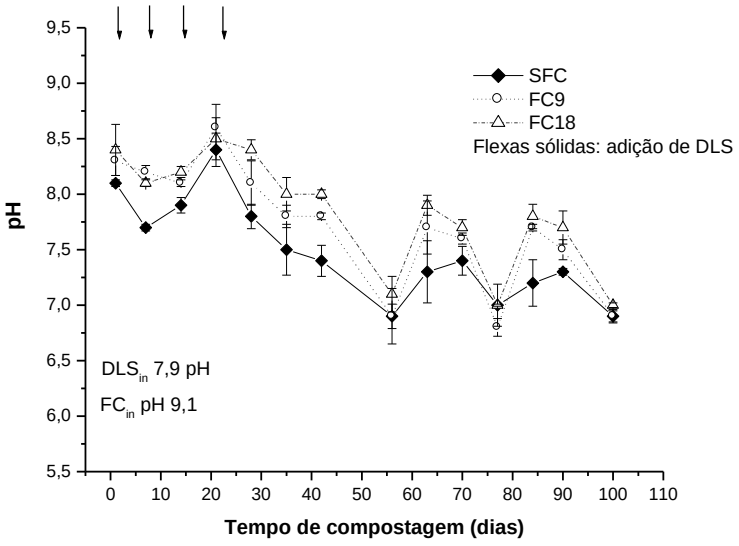


Figura 8. Variação do pH do composto dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o processo de compostagem. As barras de erro indicam o desvio padrão e $DLS_{IN,}$ pH inicial dos DLS e FC_{IN} pH inicial do FC.

Cabe ressaltar que durante a fase de maturação do composto aproximadamente aos 55 e 75 dias, o pH das três pilhas de compostagem apresentaram grandes oscilações, em que o pH variou de 7,0 a 7,5 no

tratamento SFC, de 7,0 a 7,7 no tratamento FC9 e de 7,2 a 7,9 no tratamento FC18. Estas oscilações no valor do pH, poderiam ter sido provocadas pela oxigenação das pilhas através dos revolvimentos, associado a mistura de resíduos dos DLS ainda não degradados, da superfície para o interior das pilhas. Assim, a microbiota estaria sendo estimulada via degradação de compostos orgânicos, resultando na produção de CO_2 que, ao se dissolver na fase líquida do composto, com formação de bicarbonato (HCO_3^-) e o íon H^+, reduzindo o pH (Caceres et al., 2006). Todavia as causas deste comportamento não foram claramente identificadas. Ao final dos 100 dias de compostagem o valor de pH em SFC e FC9 foi de 6,9 e em FC18 foi de 7,1. Esse resultado é devido à maior proporção de FC adicionado neste tratamento. Nur et al. (2014) constataram aumento do pH em função da quantidade de BC (0, 25 e 50% m/m) adicionada à compostagem já nos primeiros dias de compostagem. No entanto, contrariamente ao observado no presente estudo, essa diferença cessou após o 20º dia de compostagem.

3.1.4. Formas de N – inorgânico nas pilhas de compostagem

No tratamento SFC a concentração de $N\text{-}NH_4^+$ extraível ($N\text{-}NH_4^+{}_{extr}$) no 1º dia de compostagem atingiu o valor máximo de 766 mg kg^{-1} aos sete dias de compostagem, logo após a primeira adição de DLS (Figura 9a). Esse incremento pode ser atribuído à degradação inicial da biomassa e à intensa mineralização do N-orgânico, via processo de amonificação (Sanches-Monedero, 2001). Posterior a esse período a concentração de $N\text{-}NH_4^+{}_{extr}$ em SFC diminuiu drasticamente até os 21dias, embora mais duas aplicações de DLS tenham sido realizadas. Possivelmente esse resultado se deva à menor quantidade de DLS aplicada até os 21 dias, assim como às perdas de N por volatilização de NH_3 após cada adição de DLS (Figura 9b), à imobilização microbiana do N e/ou à ocorrência do processo microbiano de nitrificação evidenciado pelo aumento das concentrações de $N\text{-}NO_3^-$extraível ($N\text{-}NO_3^-{}_{extr}$) no mesmo período (Figura 9b).

Para os tratamentos com a presença de FC a concentração de $N\text{-}NH_4^+{}_{extr}$ apresentou comportamento diferenciado quando comparado ao SFC: desde o início do experimento $N\text{-}NH_4^+{}_{extr}$ decresce continuamente até o 30ºdia

(Figura 9a) Entre o 7º e 14º dia a concentração de $N\text{-}NH_4^+{}_{extr}$ em FC9 e FC18 foi inferior à de SFC, com valores de 297 mg kg^{-1} para FC9 e de 344 mg kg^{-1}para FC18. Já entre 14º e 30º dias, a concentração de $N\text{-}NH_4^+{}_{extr}$ em FC9 e FC18, permanece mais elevada quando comparado a SFC.

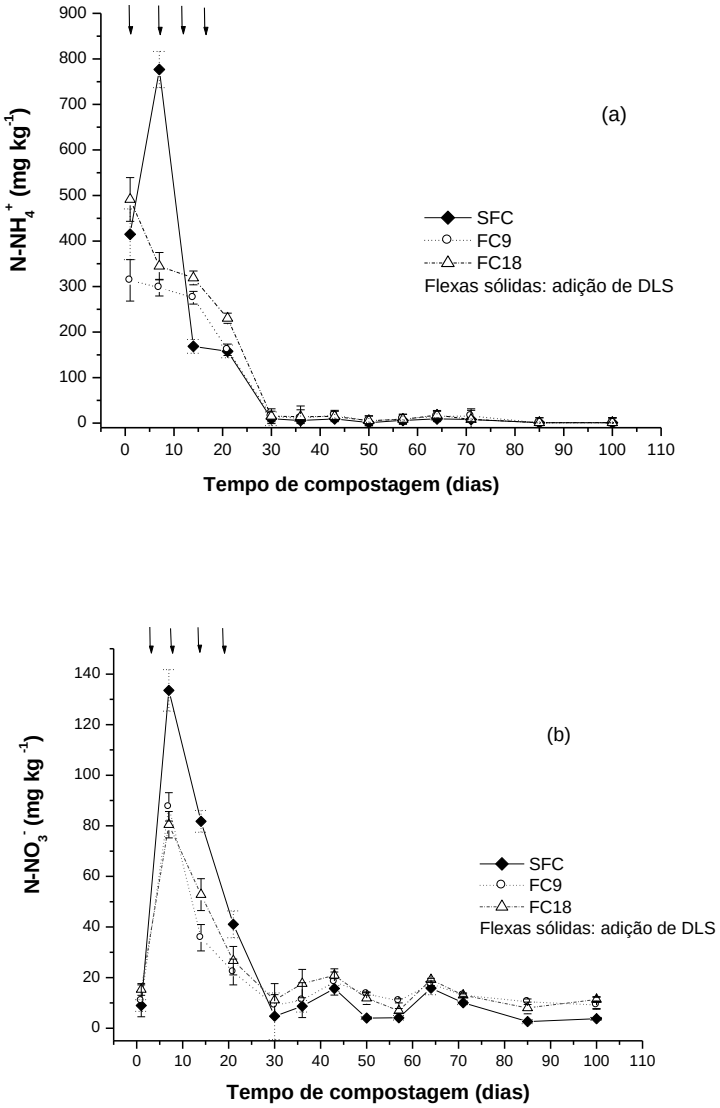


Figura 9. Concentração de $N\text{-}NH_4^+$ (a) e $N\text{-}NO_3^-$ (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o período de compostagem. As barras de erro indicam o desvio padrão.

Esses resultados podem estar relacionados à capacidade do FC em adsorver o íon NH_4^+ (Spokas et al., 2012, Taghizadeh-Toosi et al., 2012a). Ao ser adicionado o DLS, o íon $N\text{-}NH_4^+$ contido no mesmo é adsorvido no FC e

sua concentração em solução nos tratamentos FC9 e FC18 é inicialmente menor do que em SFC. A partir da 2ª adição (14 dias) a concentração de NH_4^+ em solução em FC9 e FC18 é maior do que em SFC porque a forma de N-NH_4^+, previamente adsorvida no FC supre a forma dissolvida devido ao deslocamento do equilíbrio NH_4^+ adsorvido ↔ NH_4^+ solução. A partir do 30º dia esse efeito cessa, possivelmente por esgotamento da liberação das formas adsorvidas, e a concentração de N-$NH_4^+{}_{extr}$ é baixa para os três tratamentos.

Até os sete dias de compostagem a concentração de N-NO_3^- extraível (N-$NO_3^-{}_{extr}$) do tratamento SFC aumentou acentuadamente de 9 mg kg^{-1} para 133 mg kg^{-1}(Figura 9b). A partir desse momento a concentração de N-$NO_3^-{}_{extr}$ diminui gradualmente atingindo valores de 41 mg kg^{-1} aos 21 dias. O incremento da concentração de N-$NO_3^-{}_{extr}$ na primeira semana de compostagem se deve a intensa atuação das bactérias nitrificadoras, que transformam o N-amoniacal em NO_3^-. Ao esgotar-se o N-$NH_4^+{}_{extr}$ (Figura 9a) a forma de N-$NO_3^-{}_{extr}$ também diminui.

Para os tratamentos com FC o comportamento de N-$NO_3^-{}_{extr}$ segue o mesmo padrão do observado em SFC, porém os valores são menores até o 21º dia. Isso se deve à adsorção do íon NH_4^+ no FC (já discutido) inibindo em parte o processo microbiano de nitrificação do N-amoniacal. Após os 30 dias de compostagem até o final do experimento, os valores de N-$NO_3^-{}_{extr}$ não diferiram entre os tratamentos e foram baixos. A baixa concentração de N-$NO_3^-{}_{extr}$ posterior ao término da aplicação dos DLS pode ser resultado da imobilização microbiana, proporcionado por SE e MA e FC com elevada relação C/N (Tabela 1), mantendo o N temporariamente imobilizado na forma orgânica.

3.2. Emissão de gases durante a compostagem

3.2.1. Volatilização de amônia

No presente estudo a volatilização de N-NH_3 apresentou em geral, um comportamento semelhante para os três tratamentos, diferindo apenas na quantidade volatilizada em determinados períodos. A maior perda de N por volatilização de N-NH_3 em SFC, FC9 e FC18 ocorreu no período de aplicação dos DLS até os 21 dias (Figura 10a) coincidindo com a fase termofílica, que

atingiu temperaturas superiores a 40°C (Figura 6) e ocorrendo a transformação do N-orgânico para N-amoniacal via processo amonificação (Ren et al., 2010). Por outro lado, o pH das três pilhas de compostagem permaneceu acima de 8,0 durante nos primeiros 21 dias de compostagem, influenciando o equilíbrio da relação entre o íon NH_4^+ e o gás NH_3, no sentido da produção de NH_3 ocasionando sua volatilização para o sistema (Agyarko-Mintah et al., 2017; Bernal et al., 2017).

Interessante observar que após a 1ª e 2ª adições de DLS o fluxo de $N\text{-}NH_3$ é maior em SFC, após a 3ª adição os fluxos são semelhantes entre os três tratamentos e após a 4ª adição o fluxo de $N\text{-}NH_3$ é maior nos tratamentos com FC (Figura 10a). Esse comportamento pode estar relacionado à adsorção do N-amoniacal no FC, que atua como um trocador de liberação controlada de NH_4^+ e aumentando o período de suprimento à solução dessa forma precursora de NH_3.

A concentração de $N\text{-}NH_3$ volatilizada se situou em torno de 3 a 28 mg m^{-2} h^{-1} para o SFC e 10 a 25 mg m^{-2} h^{-1} para os tratamentos FC9 e FC18 nas primeiras 4 semanas da compostagem. Após esse período a volatilização de $N\text{-}NH_3$ decresceu e estabilizou em 2 mg m^{-2} h^{-1} até os 72 dias para todos os tratamentos. Isso se deve especialmente ao esgotamento dos substratos facilmente degradáveis ao cessarem as aplicações de DLS (Jiang et al., 2013), que leva a uma redução da taxa de degradação no período dos 21 aos 72 dias e, consequentemente, os fluxos de emissão de $N\text{-}NH_3$ são reduzidos.

A perda acumulada de $N\text{-}NH_3$ não diferiu entre os tratamentos SFC, FC9 e FC18 ao final dos 72 dias de compostagem (Figura 10b). Contudo, para o FC9 entre o 10º e 20º dia ocorre uma redução da volatilização de $N\text{-}NH_3$ em comparação aos demais e esse resultado foi atribuído à adsorção de NH_4^+ do FC como já discutido anteriormente. Investigando o efeito do BC na compostagem de cama de frango Steiner et al. (2010) observaram uma redução de 64% na concentração de $N\text{-}NH_3$ volatilizada quando da aplicação de 20% de BC.

Em nosso estudo, as perdas de N por volatilização de $N\text{-}NH_3$ em geral, foram baixas para os três tratamentos quando comparados a outros estudos (Giacomini et al., 2014). Fatores como temperatura elevada (>50°C) e

pH acima de 7.5 favorecem a volatilização de N-NH_3 nessa forma de manejo dos dejetos (Szanto et al., 2007; Dias et al., 2010; Jiang et al., 2013). No presente estudo, a temperatura inferior a 40°C na fase termofílica (Figura 6) pode ter contrabalanceado o efeito do pH básico em favorecer a volatilização da N-NH_3.

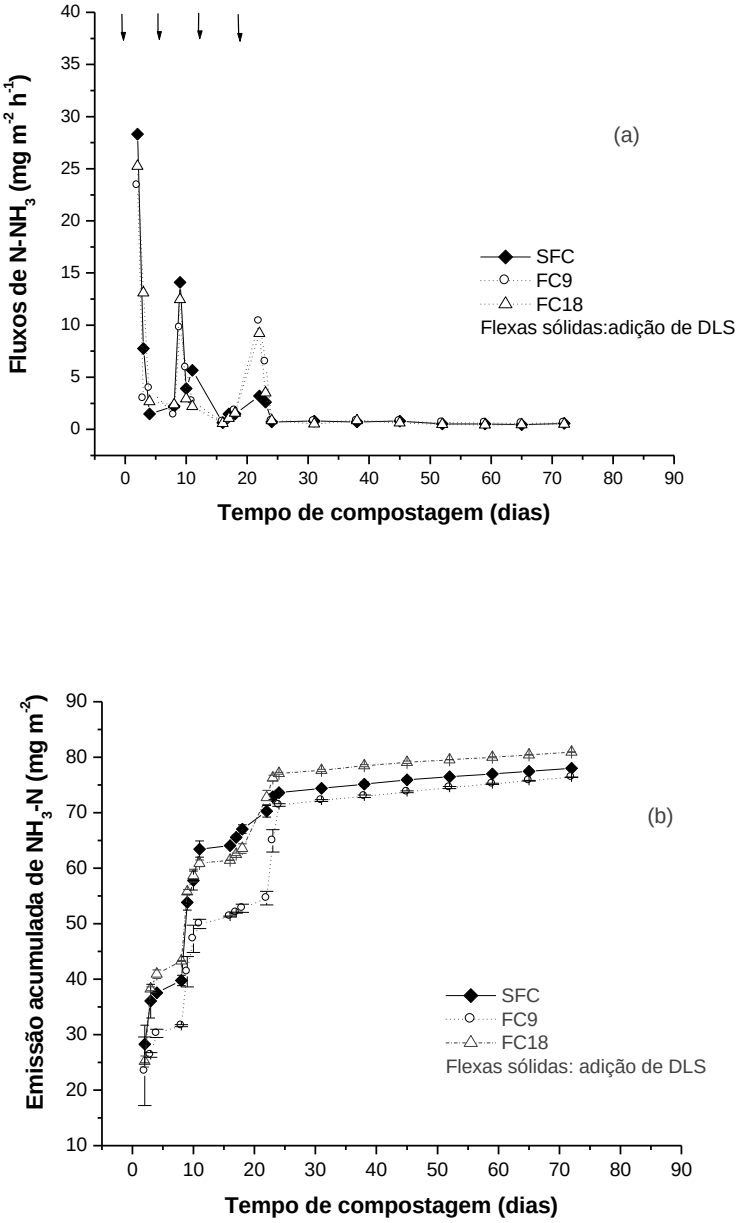


Figura 10. Fluxos de N-NH_3 (a) e emissão acumulada (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o período de compostagem. As barras de erro indicam o desvio padrão.

Outro fato que pode ter contribuído para a baixa volatilização de N-NH_3 foi à aplicação fracionada (quatro vezes) dos DLS aos substratos. Nessas condições, a degradação do substrato rico em N, cuja taxa é mais lenta do que a volatilização de N-NH_3, é favorecida (Nigussie et al., 2017).

3.2.2. Emissão de CO_2

A emissão de C-CO_2 para os tratamentos SFC, FC9 e FC18 aumentou gradualmente da primeira à última adição de DLS (aos 21 dias) variando de 8 a 21 g de C-CO_2 m^{-2} h^{-1} para SFC, de 5 a 24 g de C-CO_2 m^{-2} h^{-1} para FC9 e de 4 a 22 g de C-CO_2 m^{-2} h^{-1} para FC18 (Figura 11a). O aporte de biomassa facilmente decomponível pela adição de composto e o revolvimento imediatamente após a adição de DLS promovem oxigenação do meio, levando à intensificação da atividade microbiana e aumentando os fluxos de emissão de C-CO_2 (Figura 11a). Esses resultados vão de encontro do aumento da temperatura verificado neste período (Figura 6). Maior fluxo de CO_2 na compostagem no período de temperatura mais elevada foram também observados em compostagem de esterco de galinha e palha de cevada com adição de 3% de BC e de cama de frango com adição de 5% e 20% de BC (Sanches-Garcia et al., 2015; Steiner et al., 2010).

Nas três pilhas de compostagem os fluxos máximos de emissão de C-CO_2 ocorreram principalmente nos primeiros 30 dias de compostagem. No entanto, nos tratamentos com a presença de FC os fluxos de emissão foram maiores (de 28 a 30 g de C-CO_2 m^{-2} h^{-1}) quando comparados aos de SFC (20 g de C-CO_2 m^{-2} h^{-1}). Essa diferença pode ser atribuída à maior disponibilidade de O_2 para os microrganismos aeróbios, proporcionada pela presença dos FC nas pilhas de compostagem de FC9 e FC18 ocasionando decomposição mais intensa da biomassa resultando no aumento na podução de CO_2 (Jia et al., 2016).

A partir de 35 dias os fluxos de C-CO_2 diminuíram acentuadamente para níveis inferiores a 10 g de C-CO_2 m^{-2} h^{-1}, coincidindo com o declínio da temperatura a 25°C, e, com a maturação do composto (Figura 11a) indicando sua estabilização. Comportamento semelhante foi observado no estudo de

Sanches–Garcia et al. (2015) que também observaram redução dos fluxos de emissão de C-CO_2 a partir do 35º dia de compostagem e com fluxos de emissão de C-CO_2 de 60 g m^{-2} d^{-1}ao final da compostagem (70 dias).

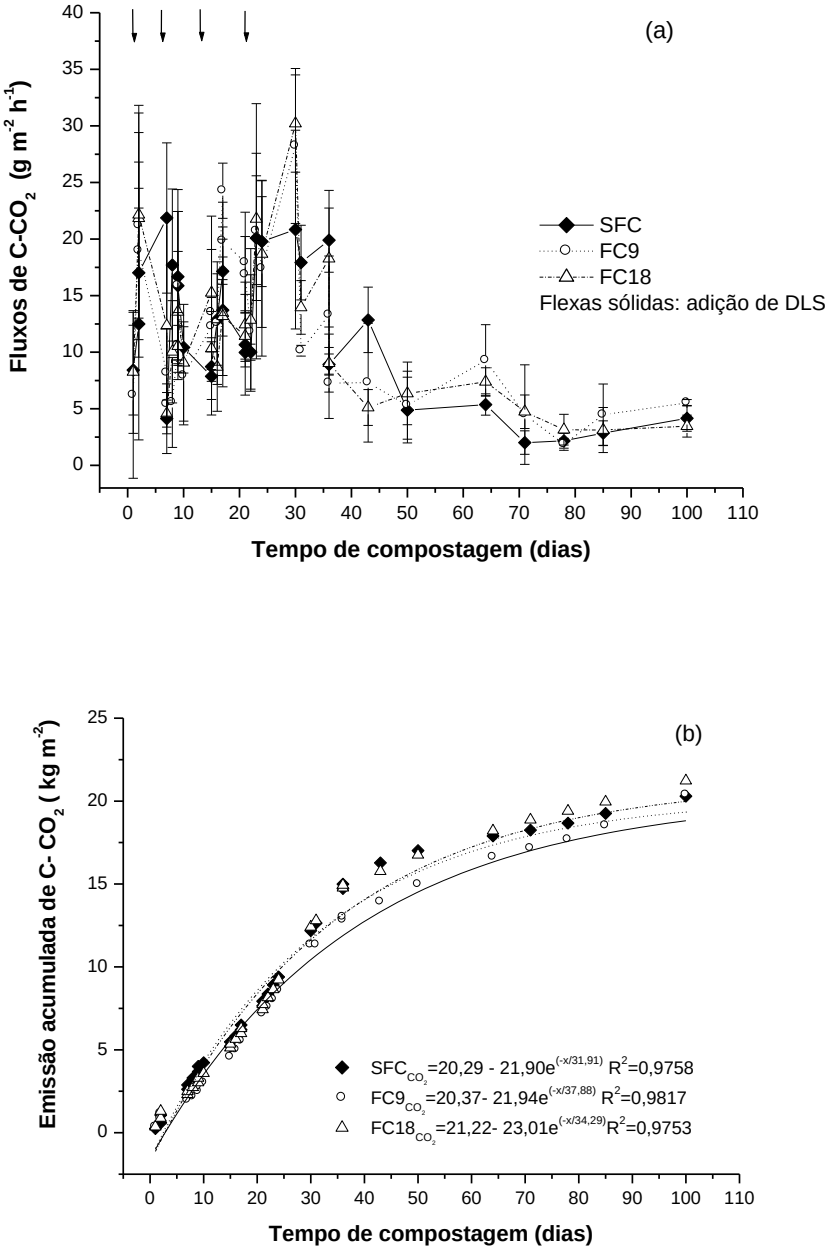


Figura 11. Fluxo de C-CO_2 (a) e emissão acumulada (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18. As barras de erro indicam o desvio padrão.

Também, Wang et al. (2013) e Czekala et al. (2016), utilizando biochar como aditivo em compostagem de dejeto de suíno e de estrume de

aves, respectivamente, observaram diminuição dos fluxos de C-CO_2 a partir do declínio gradual da temperatura associado a exaustão de fontes de C disponível até o final da compostagem com estabilização do composto. Considerando todo o período avaliado, a emissão acumulada de C-CO_2 para os três tratamentos foi em geral semelhante. Porém, em SFC e FC18 a partir do 30º dia de compostagem a emissão de C-CO_2 tende a ser maior em relação ao FC9 (Figura 11b). Provavelmente, esse comportamento esteja associado à limitação de suprimento de O2, que foi completamente consumido (Steiner et al., 2010). A emissão acumulada de C-CO_2 para os três tratamentos ao final dos 100 dias de compostagem situou-se em torno de 21 kg m^{-2} e não diferiu entre os tratamentos. Resultados semelhantes foram observados por Steiner et al., (2010).

3.2.3. Emissão de metano (CH_4)

Os fluxos de emissão de CH_4 para SFC, FC9 e FC18 foram observados principalmente durante o período de aplicação dos DLS (zero aos 21 dias) e diminuíram drasticamente após esse período (Figura 12a). Nos primeiros sete dias, os fluxos de emissão foram mais intensos e ocorreram logo após a primeira adição de DLS para os três tratamentos. Fluxos de emissão de CH_4 mais elevados na fase inicial da compostagem de dejeto de animais também foram observados por Jiang et al. (2015) e Wang et al. (2018).

A produção de CH_4 ocorre em condições especificamente anaeróbicas que são favoráveis às bactérias metanogênicas. Entretanto neste estudo, o processo de compostagem se deu em meio aeróbio, conforme indicado pelos valores do potencial redox (Eh), que variaram de 300 mV a 350 mV para os três tratamentos (Apêndice 3), embora o teor de umidade em SFC permanecesse mais elevado em relação a FC9 e FC18 durante a compostagem. A umidade também não foi fator determinante para a emissão de CH_4 no estudo de Jiang et al. (2010) e Chen et al. (2017). Nestes estudos a umidade inicial entre as pilhas de compostagem variou de 61% a 75% em compostagem de dejetos de animais. Portanto, a emissão de CH_4 na fase inicial da compostagem, possivelmente esteja associada à diminuição da concentração de O_2 nas pilhas de compostagem influenciada pela grande disponibilidade de substratos e compostos orgânicos adicionados via DLS,

estimulando o crescimento microbiano e provocando a diminuição da concentração de O_2 nas pilhas (Sanchez-Monedero et al., 2010; Jiang et al., 2013; Sánchez et al., 2015).

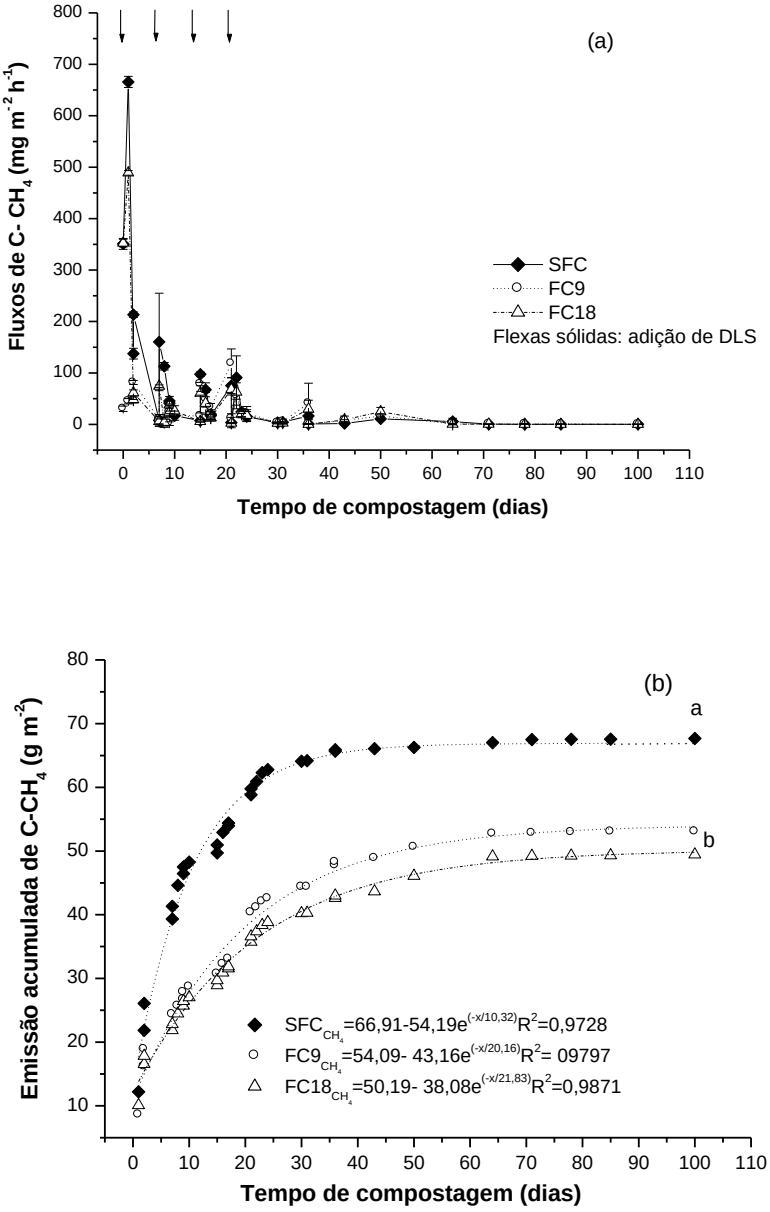


Figura 12. Fluxo de C-CH_4 (a) e emissão acumulada (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18. As barras de erro indicam o desvio padrão.

Com a redução da concentração de O_2 e a produção de CO_2 o ambiente torna-se favorável à atividade das bactérias metanogênicas, promovendo a produção de CH_4 (Feng et al., 2012). Outro fato que pode ter

contribuído para a emissão de CH_4 durante a fase inicial da compostagem é que parte do CH_4 emitido poderia estar dissolvida no próprio DLS (Sherlock et al., 2002).

O fluxo de emissão de CH_4 em SFC foi significativamente mais elevado do que para FC9 e FC18, variando de 665 mg m^{-2} h^{-1} a 91 mg m^{-2} h^{-1} dos zero aos 21 dias (Figura 12a). Em FC9 e FC18 os fluxos de CH_4 variaram entre 291 mg m^{-2} h^{-1} a 59 mg m^{-2} h^{-1} no mesmo período. Esse comportamento se refletiu na emissão acumulada de C-CH_4 onde os tratamentos com adição de FC apresentaram fluxos acumulados menores que SFC.

A emissão acumulada de C-CH_4 até 21 dias foi de 59 g m^{-2} para SFC, 40 g m^{-2} para FC9 e de 36 g m^{-2} para FC18 (Figura 12b). Nos tratamentos com FC, a redução das emissões de CH_4 em 21 dias foi de 32% para FC9 e de 38% para FC18 em relação ao SFC. Ao final da compostagem (100 dias) a emissão acumulada de CH_4 calculada pela respectiva equação foi de 67 g m^{-2} para SFC e para os tratamentos com FC foi de 54 g m^{-2} (FC9) a 50 g m^{-2} (FC18). Esses valores indicam uma redução na emissão de CH_4 em relação ao SFC de 21% para FC9 e 27% para FC18 aos 100 dias de compostagem.

Em compostagem de dejetos de aves, serragem e BC, Jia et al. (2016) observaram redução de até 54% na emissão de C-CH_4. No presente estudo, esse comportamento foi relacionado ao aumento da disponibilidade de O_2 proporcionada pela área superficial e porosidade do FC (Wang et al., 2013), que promoveu um ambiente adequado para o crescimento das bactérias metanotróficas que oxidam o CH_4 (van Zwieten et al., 2009). Outro fato que pode ter contribuído para a redução da emissão de CH_4, nos tratamentos com FC pode estar relacionado com a sorção do C lábil e/ou do CH_4 pelo FC (Agyarko-Mintah et al., 2017), considerando que o FC possui maior porosidade e elevada superfície específica em comparação aos substratos serragem e maravalha (Tabela 2).

3.2.4. Emissão de óxido nitroso (N_2O)

A emissão de N_2O para SFC, FC9 e FC18 ocorreu predominantemente na fase inicial da compostagem dos sete aos 21 dias (Figura 13a) correspondendo ao período em que ocorreram as aplicações dos

DLS e à fase termofílica (Figura 6). Comportamento semelhante foi verificado em compostagem com dejetos de aves, bovinos e suínos (Shen et al., 2010; Tsutsui et al., 2013). No estudo de Li et al. (2016) as emissões de N_2O ao final da maturação do composto permaneceram em torno de 45 mg m^{-2} h^{-1} em ambas as pilhas de compostagem de dejetos de bovinos e palha de arroz com e sem adição de BC pirolisado a 450°C. Por outro lado, os maiores picos nas emissões de N_2O ocorreram, principalmente, após os revolvimentos realizados. Esse comportamento de emissão também foi observado em outros estudos (Jiang et al., 2011; Jiang et al., 2016). Nesse caso, os autores atribuíram esse fato à desnitrificação do NO_3^-, cuja transferência de regiões aeróbicas para regiões anaeróbicas, no interior da pilha, é facilitada pelo revolvimento da pilha. A partir do 30º dia, que coincide com a diminuição da temperatura (fase mesofílica) (Figura 6) e até o final da fase de maturação do composto (100 dias) a emissão de N_2O não foi relevante para os três tratamentos e os fluxos foram menores do que 2 mg m^{-2} h^{-1} (Figura 13a).

Os maiores fluxos de emissão de N-N_2O foram observados para o tratamento SFC após a segunda aplicação dos DLS, e este comportamento se manteve até a última adição aos 21 dias. Os fluxos de N-N_2O para SFC variaram de 18 mg m^{-2} h^{-1} a 170 mg m^{-2} h^{-1} (Figura 13a). A intensificação da emissão de N-N_2O em SFC foi influenciada provavelmente pela rápida oxidação autotrófica do íon NH_4^+ para NO_2 via processo de nitrificação com formação do subproduto N_2O. Esse fato é confirmado pelo aumento da concentração de N-$NO_3^-{}_{extr}$ (Figura 10b) no mesmo período. A presença de NO_3^- intrínseco aos DLS também poderia estar contribuído para a formação de N_2O.

A partir dos 25 dias ocorre uma drástica redução na concentração de N-$NO_3^-{}_{extr}$ (Figura 9b) e o aumento das emissões de N-N_2O era esperado. O fato de não ter ocorrido aumento de N-N_2O após 25 dias pode ser atribuído à desnitrificação completa até N_2 (que não foi avaliada neste estudo) ou à falta de substrato N-NO_3^-. A contribuição do teor de umidade nesse período para a maior emissão de N-N_2O nos reatores não deve ter sido relevante uma vez que a umidade oscilou entre 62 e 70%. Em estudo realizado por Jiang et al. (2011), a variação inicial do teor de umidade (de 65% a 75%) nas pilhas de compostagem não influenciou a emissão de N-N_2O. Os autores atribuem as

emissões ao revolvimento das pilhas, que tornam possível o transporte de nitrito (NO_2^-)/NO_3^- do meio oxigenado para o meio anóxico, sofrendo desnitrificação.

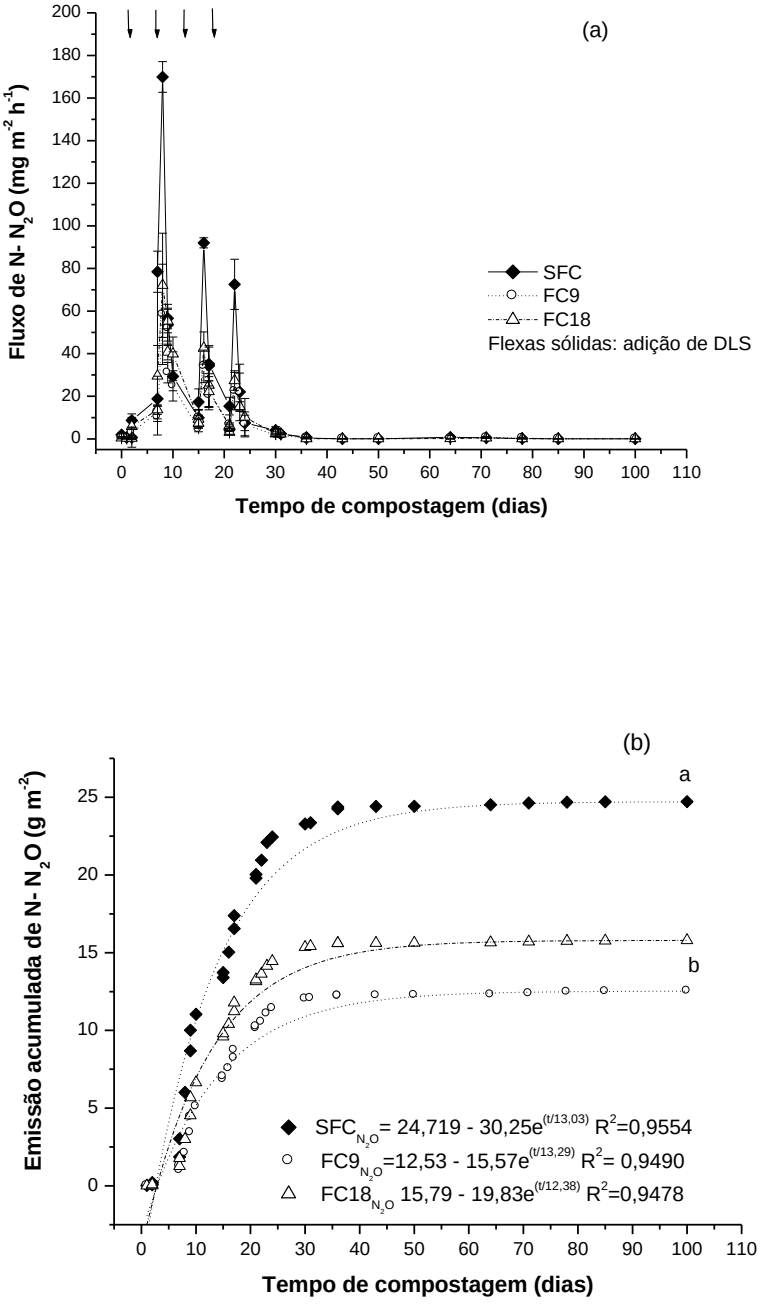


Figura 13. Fluxos de N-N_2O (a) e emissão acumulada (b) nas pilhas de compostagem dos tratamentos SFC, FC9 e FC18. As barras de erro indicam o desvio padrão.

Para os tratamentos com presença de FC as emissões de N-N_2O foram sempre menores em relação ao SFC durante os primeiros 23 dias de compostagem (Figura 13a) variando de 10 mg m^{-2} h^{-1} a 58 mg m^{-2} h^{-1}para FC9 e de 13 mg m^{-2} h^{-1} a 72 mg m^{-2} h^{-1} para FC18. Esse menor fluxo em comparação ao de SFC pode ser atribuída à preservação do N amoniacal devido sua adsorção pelo FC (Liang et al., 2006.; Taghizadeh-Toosi et al., 2012) diminuindo assim a disponibilidade de substrato para a produção de N_2O via processo de nitrificação.

As baixas emissões de N-N_2O a partir dos 30º dia de compostagem para os três tratamentos resultam provavelmente da diminuição da atividade das bactérias desnitrificadoras, uma vez que cessou o aporte de C-lábil via adição de DLS à pilha de compostagem. Para SFC, FC9 e FC18 foram observados fluxos máximos de emissão de N-N_2O de 169 mg m^{-2} h^{-1}, 58 mg m^{-2} h^{-1} e 72 mg m^{-2} h^{-1} respectivamente.

A emissão acumulada aos 21 dias de experimento foi maior em SFC do que em FC9 e FC18 (Figura 13b). Em comparação ao SFC, o tratamento FC9 reduziu a emissão de N-N_2O em 49% aos 21 dias de compostagem e manteve-se nesta faixa até o final do experimento (100 dias). Já para o tratamento FC18 a redução foi de 34% a partir de 21 dias em relação a SFC. Uma queda de 26% na emissão acumulada de N_2O também foi observada por Wang et al. (2013) quando da adição de 3% de BC em compostagem de dejetos de suínos misturados a serragem e maravalha. Agyarko-Mintah et al. (2017) observaram um decréscimo de 65 e 75% na emissão acumulada de N-N_2O quando da adição de 10% BC produzidos a partir de dois tipos de resíduos (de cama de frango e de resíduos de floresta) comparado ao controle (sem BC) em compostagem de cama de frango e mistura de palhas.

Há duas hipóteses que podem ser postuladas para explicar nossos resultados. O íon NH_4^+ o principal precursor para formação de N_2O via processo de nitrificação estaria adsorvido nos grupos funcionais presentes na superfície do FC, e/ou aprisionado fisicamente na estrutura porosa do FC, diminuindo assim, a disponibilidade de N. Neste caso, as bactérias nitrificantes que utilizam o íon NH_4^+ para a oxidação a NO_2^- e posterior redução a NO_3^- seriam menos abundantes ocorrendo um efeito “delay” na transformação do N-

mineral à NO_3^- e limitando o substrato para a produção de N_2O (Anderson et al.,2011; Clough et al., 2013; Liu et al., 2015).

Por outro lado, Cayuela et al. (2013) propõem que o BC pode atuar como um carreador de elétrons ("electron shuttle") favorecendo o transporte de elétrons para microrganismos denitrificantes, o que facilitaria a atividade da enzima N_2O redutase, intensificando assim a última etapa da desnitrificação e promovendo a redução de N_2O a N_2. As emissões de N_2O durante a compostagem são influenciadas pelos processos de desnitrificação e nitrificação, e os mesmos são afetados por vários fatores (temperatura, pH, superfície especifica, porosidade etc...). Portanto, compreender o mecanismo atuante na redução de N_2O via aplicação de FC na compostagem é ainda muito complexo.

3.2.5. Carbono total e nitrogênio total nas pilhas de compostagem

O teor de C para o tratamento SFC variou de 453 g kg^{-1} a 352 g kg^{-1} entre a 1ª aplicação de DLS (zero dia) até a última aplicação dos DLS aos 21 dias, reduzindo-se em 101 g kg^{-1} neste período. Até os 64 dias, o decréscimo do teor de C foi de 132 g kg^{-1}, atingindo valor de 291 g kg^{-1} ao final dos 100 dias de compostagem (Figura 14a). Esses resultados indicam a rápida mineralização dos substratos mais facilmente mineralizáveis devido à combinação da intensa atividade microbiana e aumento da temperatura (Figura 6) na fase termofílica da compostagem (Brito et al., 2008). Com o avanço do processo de compostagem a taxa de mineralização decresce devido ao esgotamento de fontes mais lábeis à decomposição, especialmente os compostos de C, diminuindo a intensidade da atividade microbiana e consequentemente a temperatura (Jiang et al., 2011).

Os tratamentos FC9 e FC18 apresentaram a mesma tendência de redução dos teores de C durante a compostagem que o SFC. Os teores de C para FC9 e FC18 foram maiores do que em SFC a partir dos 64 dias, e as perdas de C neste período para FC9 (79 g kg^{-1}) e para FC18 (99 g kg^{-1}) foram menores de que para SFC. Após esse período, o teor de C em FC9 e FC18 diminui e oscilou entre 330 g kg^{-1} e 350 g kg^{-1} aos 100 dias (Figura 14a).

A perda total de carbono para SFC, FC9 e FC18 apresentou um padrão diferenciado durante o processo de compostagem (Figura 14b), como demonstrado pelo modelo exponencial de primeira ordem $C_{loss}= C_f - a*e^{(-t/k)}$ onde: C_f representa a perda de C ao final da compostagem, calculada para t= ∞, a é uma constante, k é a taxa de perda de C ($dias^{-1}$), e t é o tempo de compostagem (dias). Em SFC, a perda de C_f foi de 35% em relação ao C inicial, sendo superior aos tratamentos com a presença de FC.

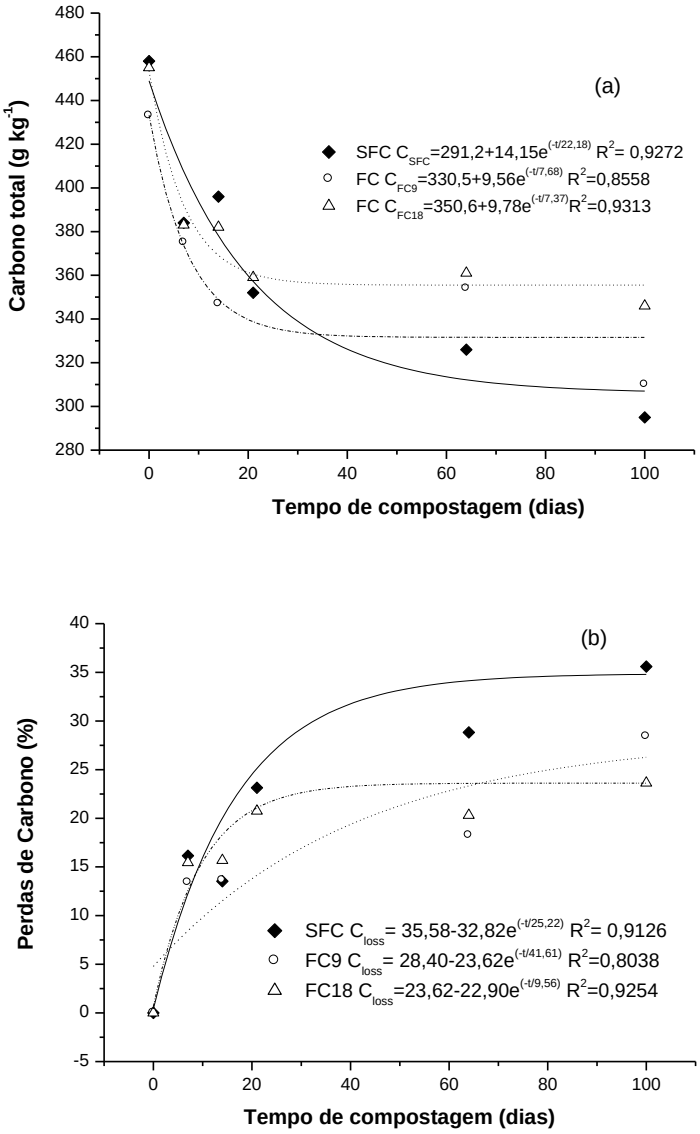


Figura 14. Teor de carbono total (a) e perdas de carbono total (b) durante a compostagem nos tratamentos SFC, FC9 e FC18.

Para FC9 e FC18 as perdas de C se situaram em 28% e 23% respectivamente. Provavelmente as maiores perdas de C observadas em SFC foram devido à liberação de CO_2 em função da mineralização dos substratos, assim como, pela emissão CH_4 (Figura 13), como já discutido no item 3.2.3. Alguns estudos relatam perdas em torno de 0,1% a 12,6% do carbono orgânico total via produção de CH_4 devido ao consumo de O_2 pela atividade microbiana, assim como, pela falta de oxigenação do sistema de compostagem, sendo este último não observado em nosso estudo (Fukumoto et al., 2003; Szanto et al., 2007). Por outro lado a menor perda de C observada nos tratamentos com a presença do FC pode ser atribuída à composição química desse substrato (presença de estruturas aromáticas) com maior resistência à degradação química e biológica e sua lenta mineralização.

O teor de N para o tratamento SFC durante o período de adição de DLS oscilou de 9 g kg^{-1}(zero dia) a 12 g kg^{-1} (21 dias) (Figura 15). A partir dos 21 dias, quando cessam as adições de DLS, o teor de N tende a aumentar até os 64 dias, de 12 g kg^{-1} a 20 g kg^{-1}, permanecendo neste valor até o final do processo de compostagem (100 dias).

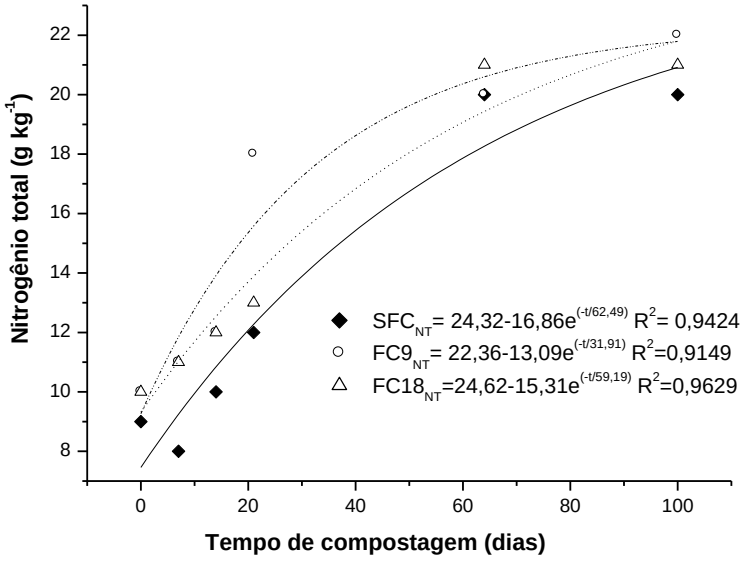


Figura 15. Teor de nitrogênio total (N_T) durante a compostagem nos tratamentos SFC, FC9 e FC18.

Para os tratamentos FC9 e FC18 o teor inicial médio de N foi de 10 g kg^{-1} (zero dia), não diferindo de SFC no início do processo de compostagem até os sete dias. A partir da 2ª aplicação até a 4ª adição de DLS o teor de N para FC9 e FC18 tende a aumentar em relação a SFC. O incremento no teor de N nos tratamentos com FC pode estar associada à redução das perdas de N na forma gasosa de N_2O (Figura 13), devido à capacidade do FC em adsorver compostos nitrogenados (Figura 9). Após os 64 dias o teor de N nos tratamentos com FC oscilam de 20 g kg^{-1} a 22 g kg^{-1} aos 100 dias.

A razão C/N nas três pilhas de compostagem (SFC, FC9 e FC18) apresentou uma tendência decrescente à medida que a compostagem progrediu (Figura 16). A razão C/N em SFC foi em torno de 50 nos primeiros dias, diminuindo gradualmente para 14, e estabilizando aos 100 dias de compostagem (Figura 16). Até os 21 dias (última aplicação de DLS), a razão C/N em SFC foi maior quando comparado aos tratamentos com FC.

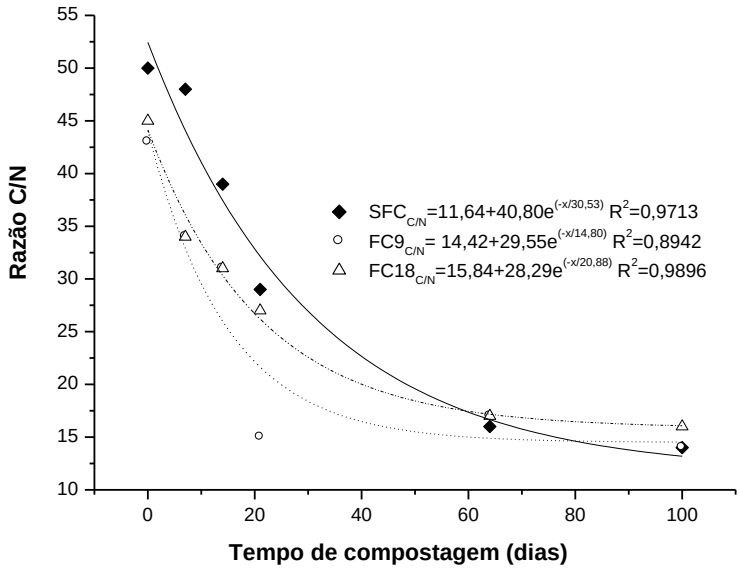


Figura 16. Razão C/N durante a compostagem nos tratamentos SFC, FC9 e FC18.

Para os tratamentos com FC a razão C/N iniciou com 44 e diminuiu para 25 após a 4ª adição de DLS. A partir dos 64 dias os valores de C/N para FC9 e FC18 são próximos aos de SFC. Infere-se, portanto, que a adição de FC

ao processo de compostagem conduz a uma degradação mais rápida da MO, reduzindo o tempo de estabilização do composto (Zhang et al., 2016; Liu et al., 2017).

4. Conclusões

Nossos resultados evidenciam que a presença de FC altera a distribuição do N nos diferentes compartimentos, diminuindo a emissão de N_2O e a concentração de N mineral disponível na compostagem de dejetos líquidos de suínos. O efeito “delay” na concentração de $NH_4^+{}_{extr}$ observada na presença de FC pode ser atribuído à adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos de N no mesmo diminuindo as formas precursoras para formação de N_2O e reduzindo a concentração de NO_3^-. No entanto, a presença de FC na compostagem de DLS não afetou a volatilização de NH_3 e as emissões de CO_2 neste estudo, porém, acelerou o processo de degradação da matéria orgânica, diminuindo o tempo de maturação do composto.

A adição de FC pode aumentar à porosidade das pilhas de compostagem, proporcionando um ambiente aeróbio e reduzindo a produção de CH_4. A utilização de finos de carvão produzidos artesanalmente em temperaturas < 400ºC na compostagem de DLS demostrou ser uma estratégia promissora para a diminuição das emissões de gases de efeito estufa (CH_4 e N_2O) durante a compostagem, ainda que a volatilização de NH_3 não tenha sido impactada pela presença desse substrato. No entanto, mais estudos são necessários para compreender melhor a influencia do FC na compostagem de DLS, especialmente em relação às transformações do N quando da presença de FC.

CAPÍTULO IV - Disponibilidade de N para as plantas em composto produzido com finos de carvão

1. Introdução

Fertilizantes inorgânicos são amplamente utilizados nos sistemas de produção mundial, e seus benefícios amplamente relatados na literatura, desde a sua introdução na chamada “Revolução verde” (Naeem et al., 2017). A agricultura baseada em altas produtividades pressupõe elevadas aplicações de fertilizantes inorgânicos, especialmente o nitrogênio (N), a fim de suprir a demanda nutricional das plantas. O consumo mundial de fertilizantes nitrogenados é de aproximadamente 57,6% (IFA, 2017), e a ureia é a principal fonte nitrogenada utilizada devido a sua alta concentração de N e baixo custo econômico. Contudo, o uso excessivo e de baixa eficiência dos fertilizantes nitrogenados conduzem a degradação do solo e outros problemas ambientais devido à rápida decomposição da matéria orgânica do solo (MOS) (Liu et al., 2010; Naeem et al., 2017). O N na forma de ureia quando aplicado ao solo tende a sofrer várias transformações levando a perdas de N via volatilização, lixiviação e desnitrificação, diminuindo sua eficiência e reduzindo seu potencial fertilizante (Rochette et al., 2009). A adoção de tecnologias mais sustentáveis se torna essencial para manter um teor apropriado de MOS e nutrientes, com destaque para o N.

Desta forma, a aplicação de fertilizantes orgânicos ao solo, favorece uma rápida ciclagem de nutriente (como por exemplo, o N), através da atividade da biomassa microbiana e assim, disponibilizando os

mesmos para as plantas, atém de reduzir os impactos ambientais (Zhao et al., 2016). A disponibilidade de N, oriundo de composto orgânico de dejetos de animais, tem sido amplamente investigada em estudos realizados em laboratório, em casa de vegetação e a campo, como descrito na revisão de Chalk et al. (2013). Interessante ressaltar que durante a transformação do N-orgânico para a forma mineral via mineralização, perdas de N também ocorrem diminuíndo o potencial fertilizante do composto para as plantas.

Novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas visando reduzir o uso de fertilizantes nitrogenados e buscando aumentar a eficiência de utilização do N pelas plantas, como o uso de inibidores de nitrificação (Schirmann et al., 2013), fertilizantes nitrogenados de baixa solubilidade e também fertilizantes de liberação lenta ou controlada (Civardi et al., 2011). Estes são definidos como aqueles que, após a sua aplicação ao solo, podem proporcionar um efeito “delay” na disponibilidade de absorção e uso do nutriente pelas plantas, da mesma forma que, consigam estender sua disponibilidade à planta por mais tempo do que os tradicionais (Nardi et al., 2018).

Recentemente, há relatos na literatura que o uso do BC como aditivo na compostagem de dejetos de animais promove efeitos benéficos como a redução das perdas de N via volatilização de NH_3 (Jindo et al., 2012), retenção de N (e.g. via aprisionamento físico e/ou interações eletrostáticas) (Kameyama et al., 2012; Gai et al., 2014), redução nas emissões dos GEE (CO_2 e CH_4), com destaque para o N_2O (Jia et al., 2016; Wang et al., 2018) e diminuição do tempo de estabilização do composto (Zhang et al., 2016; Liu et al., 2017). Além disso, há evidências de que o BC pode atuar como suporte para fertilizantes de liberação lenta de N (Steiner et al., 2008; Gonzalez et al., 2012.; Hagemann et al., 2017).

A aplicação em longo prazo de BC ao solo ocasiona aumento na disponibilidade de nutrientes para a planta, e também, o aumento da sua produtividade (Steirner et al., 2008). Fato este que também foi constatado por Akhtar et al. (2015) e Naeem et al. (2018) para a cultura do milho. Já quando introduzido em composto orgânico promoveu o maior crescimento de biomassa de plantas de quinoa em comparação ao controle sem BC,

evidenciando o potencial do BC em liberar os nutrientes sorvidos na sua estrutura (e.g. nos poros e grupos funcionais).

Interessante observar que a capacidade do BC em adsorver o N e dessa forma imobilizá-lo temporariamente, e subsequentemente liberá-lo é determinada pelo tipo de biomassa de origem, condições de produção (temperatura, presença e/ou ausência de oxigênio) (Zhang et al., 2013) e propriedades do BC (incluindo pH, grupos ácidos de superfície e CTC) (Yao et al. 2012). O fato de o BC adsorver N nas formas NH_3/NH_4^+ e NO_3^- durante a compostagem e posterior aplicação do composto como fertilizante orgânico ao solo, pode proporcionar um mecanismo de liberação lenta de N para as plantas (Taghizadeh-Toosi et al., 2012).

Nesta mesma linha, o uso do carvão vegetal ao solo proporcionou a diminuição da lixiviação de N (Lehmann et al., 2002, 2003), fato esse atribuído ao potencial de adsorção do N e/ou a imobilização. A maior quantidade de C disponível leva ao aumento da atividade microbiana, resultando na maior demanda de N, proporcionando a imobilização e a reciclagem do NO_3^- (Romero et al., 2015). Em experimento a campo, a aplicação de carvão conjuntamente a uma fonte de nutriente manteve os níveis de fertilidade do solo, melhorando o crescimento das plantas e produção de grãos de arroz (Steiner et al., 2007). Oguntunde et al. (2004) observaram que a presença de resíduos de carvão vegetal ao solo proporcionaram melhora no rendimento e produção de grãos em milho de 91% e 44% em relação ao controle. Contudo, informações sobre o efeito proporcionado pelos FC (resíduos de carvão vegetal) que sofreu compostagem juntamente com materiais ricos em N, quando da sua aplicação ao solo e os mecanismos de atuação na liberação de N e potencial do mesmo em promover o crescimento de plantas são restritos.

A utilização de materiais enriquecidos com ^{15}N permite separar o N do material orgânico, ou do fertilizante, do N do solo que é absorvido pelas plantas, tendo em vista a complexidade dos processos que ocorrem no solo. Também a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) pode fornecer informações sobre alterações químicas nas estruturas orgânicas contendo ^{15}N como mostrado por De la Rosa et al. (2011). Neste estudo a aplicação de MO pirolizado, enriquecido com ^{15}N ao solo

aumentou a produção de biomassa das plantas. Parece que esse material ao ser degradado, disponibilizou o N de forma mais controlada e eficiente para a planta bioindicadora e após 72 dias de incubação, 10% do ^{15}N aplicado ao solo foi absorvido pela planta e que parte deste N é proveniente da degradação de estruturas do tipo pirrol. O que foi constatado utilizando a técnica de RMN ^{15}N.

Os estudos existentes na literatura empregando o ^{15}N e espectroscopia de RMN ^{13}C e ^{15}N são reportados principalmente, em relação à aplicação de BC isoladamente ao solo e/ou misturados á composto orgânico estabilizado (Taghizadeh-Toosi et al., 2012; De la Rosa et al., 2011; Agegnehu et al., 2016a). No caso específico de fertilizantes orgânicos produzidos em presença de FC quando da sua aplicação ao solo e posterior liberação para as plantas, estudos são inexistentes. O objetivo deste estudo foi investigar o potencial do produto formado na compostagem de DLS em presença de finos de carvão como fonte de N de liberação lenta para plantas de azevém (*Lolium perene*) por meio de técnicas isotópicas e espectroscópicas.

2. Materiais e Métodos

Os FC foram produzidos artesanalmente em pirólise lenta a uma temperatura de 400°C a partir da madeira da Acácia Negra (*Acacia mearnsii de Wildemann*). Em reatores de 500L foram produzidos três compostos orgânicos: composto de DLS (SFC) para este estudo), composto formado em presença de FC a 9% m/m (FC9) e a 18%m/m (FC18) em sistema aeróbio durante 100 dias de compostagem conforme descrição no Capítulo III. Para o experimento de incubação o composto orgânico com presença de FC selecionado foi o FC9. Este composto foi selecionado em função dos resultados obtidos no Capítulo III, em que este proporcionou a redução das emissões de N_2O em até 49% em relação ao FC18 (34%) e ao SFC, devido à adsorção das formas inorgânicas e orgânicas de N. A partir deste momento, esse composto será denominado de FC9. As principais características de FC e dos compostos SFC e FC9 estão descritas na Tabela 3.

O teor de carbono (C) e nitrogênio (N) total do composto orgânico SFC e FC foi determinado por combustão seca (Thermo Fisher Scientific - Flash EA1112, limite de detecção = 0.01%). O pH de SFC e FC9 foi determinado em água (pH_{H2O}) destilada na proporção sólido:solução 1:10 (Digimed DM-20). A CTC dos compostos foi determinada segundo metodologia do ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, (Brasil, 2007).

2.1. Localização do experimento de incubação com bioindicador e descrição do solo

O experimento de incubação foi desenvolvido de setembro a novembro de 2016, em casa de vegetação do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (30º04'26''S e 51º08'07''W), localizada no município de Porto Alegre, RS.

Utilizou-se para o experimento de incubação um Argissolo Vermelho distrófico típico (EMBRAPA, 2006), coletado sob área de Campo Nativo (sem histórico de cultivo e adubação) na Estação Experimental Agronômica (EEA/UFRGS) (30º05'22" S e 51º39'08" W), localizada em Eldorado do Sul, RS. O solo foi amostrado na camada de 0 – 10 cm e suas principais características estão descritas na Tabela 3. A correção da acidez do solo foi realizada com a aplicação de calcário dolomítico, permanecendo o solo incubado por aproximadamente 30 dias antes da instalação do experimento. A ureia enriquecida com 10% de átomos de ^{15}N em excesso foi adquirida junto ao Laboratório de Isótopos Estáveis (LIE) do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), USP, São Paulo.

2.2. Instalação do experimento com bioindicador e delineamento experimental

Para o experimento de incubação com ^{15}N-ureia, recipientes plásticos de 300 mL contendo 200 g de solo foram preparados com SFC, FC9 ou fertilizante mineral NPK, acrescidos de ^{15}N-ureia. A umidade do solo

foi corrigida para 70% da capacidade de campo e mantida nesse teor durante o experimento, monitorando-se o peso dos recipientes e adicionando-se água quando necessário.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com quatro tratamentos e três repetições. Os seguintes tratamentos foram avaliados no experimento de incubação: solo sem aplicação de fertilizante (controle); solo com adição de composto orgânico SFC enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}SFC); solo com adição de composto orgânico FC enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}FC9) e solo com aplicação de fertilizante NPK enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}NPK).

Tabela 3. Características físico-químicas dos finos de carvão, do solo e dos compostos humificados com e sem a presença de FC (FC9 e SFC)

	finos de carvão	Solo	SFC	FC9
pH_{H2O}	9,1	5,8	6,9	7,0
C (%)	50	2,1	34	36
N (%)	1,3	0,10	2,1	2,2
H (%)	6,5	-	-	-
O (%) [a]	20,3	-	-	-
C/N	38	23	16	16
H/C	1,5	-	-	-
O/C [b]	0,43	-	-	-
C [b]	64	-	-	-
N [b]	8,3	-	-	-
H [b]	1,6	-	-	-
(O+N)/C [b]	0,45	-	-	-
cinzas (%)	21,9	-	-	-
$C_{volátil}$ (%)	12,5	-	-	-
C_{fixo} (%)	65,6	-	-	-
SE_{BET} ($m^2\ g^{-1}$) [c]	3,9	-	-	-
SE_{H2O}($m^2\ g^{-1}$) [d]	123	-	-	-
Volume de poro (cm^3/g)	0,0082	-	-	-
Diâmetro de poro (nm)	7,3	-	-	-
CTC ($cmol_c\ kg^{-1}$)	13,3	9,9	68,0	46,4
Argila (%)	-	22	-	-

[a]calculado por diferença; [b]calculado em base livre de cinzas; [c]SE_{BET} - adsorção de nitrogênio (N^2); [d]SE_{H2O}- método de Quirk (1955)

O experimento de incubação com plantas de azevém foi conduzido durante 60 dias. Ao longo dos 60 dias do experimento três repetições de cada tratamento eram separadas e analisadas quanto aos parâmetros de solo e planta.

O enriquecimento dos compostos estabilizados SFC e FC9, com ^{15}N-ureia foi realizado pela adição de 43,2 mg de ^{15}N-ureia com 10% de átomos de ^{15}N em excesso um dia antes da sua incorporação ao solo. A mistura do composto com a ^{15}N–ureia enriquecida foi realizada separadamente em um recipiente plástico, seguida de revolvimento manual para homogeneização da mistura.

Após repouso de 24 horas, os compostos enriquecidos com ^{15}N-ureia foram incorporados ao solo e a mistura permaneceu em repouso por mais 24 horas. O fertilizante mineral NPK foi incorporado manualmente ao solo juntamente com a ^{15}N-ureia e a mistura permaneceu em repouso por 24 horas, semelhante ao procedimento realizado com SFC e FC9. Posteriormente foi realizada a semeadura do azevém em todos os tratamentos.

A planta indicadora utilizada foi o azevém (*Lolium perene*). Pois esta espécie apresenta um crescimento rápido. Uma massa de 0,28 g de sementes foi adicionada, em cada pote plástico, e após a emergência das plantas, foi realizado o desbaste mantendo-se quatro plantas por pote.

A fim de se determinar a quantidade adequada de ^{15}N-ureia a ser adicionada ao solo e nos compostos estabilizados (SFC e FC9) de modo a ser detectável instrumentalmente pelo equipamento, foi realizado um teste piloto de incubação em pequena escala durante um período de 30 dias. Para esse teste foram utilizados potes plásticos de 300 mL, contendo 112 g de solo. Foram testados três tratamentos: SFC +^{15}N-ureia; FC9+^{15}N-ureia; ^{15}N-ureia+solo e um tratamento controle (solo). Posterior a esse procedimento realizou-se a semeadura do azevém (*Lolium perene*). A quantidade de ^{15}N-ureia empregada nesse estudo foi calculada com base no estudo realizado por De la Rosa e Knicker (2011). Mediante os resultados obtidos com a incubação piloto determinou-se a concentração de ^{15}N-ureia a ser empregada no experimento.

Para o experimento de incubação com fertilizante mineral a dose de N aplicada via ureia foi de 150 kg ha^{-1} de N e para P e K a dose aplicada foi de 120 kg ha^{-1} de P_2O_5 e 60 kg ha^{-1} de K_2O, tendo como fontes o super fosfato triplo (SFT; 46% de P_2O_5) e o cloreto de potássio (KCl; 60% de K_2O), seguindo a recomendação para a cultura do azevém *(Lolium perene)* (CFQS RS/SC, 2004). A ureia foi aplicada somente na semeadura. Os compostos estabilizados foram incorporados ao solo em dose única de 500 kg N ha^{-1} estabelecida com base no teor de N total dos dois compostos (SFC e FC9) assumindo-se um índice de mineralização de N de 35% (Cordovil et al., 2012).

Ao longo da incubação foram realizadas amostragens de solo ao 0, 14, 42 e 60 dias. As amostras de solo coletadas foram separadas em duas partes: uma parte foi seca ao ar (TFSA), peneirada e moída e outra parte congelada á 4°C para posterior análise do N–mineral. A biomassa das plantas de azevém foi coletada ao final do período de incubação (60 dias) e o material coletado foi seco em estufa de ar forçado a 65°C até peso constante, sendo pesadas e maceradas em gral de ágata.

2.3. Análises químicas e físicas

2.3.1. Determinação de C e N e concentração de ^{15}N no solo

Os teores de C e N nas amostras de solo (controle) e dos tratamentos ^{15N}SFC, ^{15N}FC9 e ^{15N}NPK foram determinados por combustão seca em analisador elementar (Flash EA1112, Thermo Electron Corporation- limite de detecção = 0.01%).

A determinação da abundância de átomos de ^{15}N em excesso nas amostras de solo natural, nos compostos SFC e FC9 e fertilizante mineral e dos tratamentos ^{15N}SFC; ^{15N}FC, ^{15N}NPK e controle foi realizada em analisador elementar acoplado a espectrômetro de massas de razões isotópicas (Delta V Advantage) acoplado a um analisador elementar para IRMS (Flash EA 2000 - Thermo Fisher Scientific) aos 0,14, 42 e 60 dias.

A correção dos valores da abundância de átomos de ^{15}N em excesso foi obtida pela diferença entre a abundância isotópica (% átomos^{15}N) encontrada nas amostras e a abundância natural de^{15}N (0,3663 % de átomos) (Chaves et al., 2008). Com os resultados de abundância isotópica de ^{15}N (% em átomos de ^{15}N) e dos teores de N das amostras de solo, calculou-se o teor de N residual do solo proveniente do fertilizante (Gava et al., 2010).

2.3.2. Distribuição do teor de N- total e teor de ^{15}N nas plantas de azevém

As plantas de azevém foram coletadas aos 60 dias e fracionadas em parte aérea e raiz. As raízes foram lavadas com água para remoção das partículas de solo, e secas com papel. Posterior a esta etapa, raízes e parte aérea foram pesadas e secas em estufa de ar forçado (65°C) até peso constante e novamente pesadas. A biomassa seca foi manualmente macerada em gral de ágata e peneirada em malha de 0,150 mm. As amostras secas da parte aérea e raiz das plantas foram analisadas quanto à concentração de C e N total em analisador elementar (Flash EA1112, Thermo Electron Corporation- limite de detecção = 0.01%). A abundância de átomos de ^{15}N na parte aérea e de raiz dos tratamentos e do controle foram estimadas em analisador elementar acoplado a espectrômetro de massas de razões isotópicas (Delta V Advantage) acoplado a um analisador elementar para IRMS (Flash EA 2000 - Thermo Fisher Scientific).

2.3.3. Distribuição ^{15}N no solo e biomassa

Com os resultados obtidos de N-total e da abundância de isotópico de ^{15}N das amostras da biomassa vegetal foi calculada a concentração de átomos de ^{15}N nas amostras de planta da parte aérea e raiz aos 60 dias e estimada a quantidade de N proveniente de cada fertilizante marcado com ^{15}N em cada fração da planta, utilizando-se a seguinte sequencia de cálculos, baseado nos estudos de Gava et al. (2006; 2010) e Chaves et al. (2008).

a) N total ou acumulado (NT) (mg pote^{-1})

$$\mathrm{NT\,(mg)} = \mathrm{N} \times \mathrm{MS} \quad (1)$$

onde: NT = nitrogênio total da amostra plantas em mg/pote; N= teor de nitrogênio em g kg^{-1} e MS= matéria seca das plantas de azevém.

b) Porcentagem de átomos de ^{15}N em excesso na planta ou solo

Átomos de ^{15}N em excesso na amostra(%)= % de ^{15}N na amostra- 0,3363%

sendo: % de ^{15}N na amostra= a abundância isotópica (% átomos ^{15}N) determinada nas amostras de biomassa vegetal ou solo e 0,3663% é a abundância natural de ^{15}N.

c) Porcentagem do N derivado do fertilizante nas plantas de azevém ou no solo

$$\text{N derivado do fertilizante (\%)} = \frac{\text{\% de átomos de } ^{15}\text{N em excesso na amostra}}{\text{\% de átomos de } ^{15}\text{N em excesso no fertilizante}} \times 100$$

d) Quantidade de N derivado do fertilizante em mg de N por pote nas plantas ou solo;

$$\text{N derivado do fertilizante (mg pote}^{-1}) = \frac{\text{\% de átomos de } ^{15}\text{N em excesso na amostra}}{\text{\% de átomos de } ^{15}\text{N em excesso no fertilizante}}$$

e) N derivado do solo recuperado pelas plantas de azevém;

$$\text{N derivado do solo (\%)} = 100 - \text{N derivado do fertilizante}$$

2.3.4. Concentração de N- mineral no solo

A determinação da concentração de N–mineral (N-NH_4^+ e N-NO_3^-) nos tratamentos foi realizada pela metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). As coletas foram realizadas aos 0, 14, 42 e 60 dias da incubação. As amostras (5g) foram submetidas à extração com 80 mL de KCl 1 mol L^{-1}, sob agitação durante 30 min. Posterior à extração as amostras foram filtradas e uma alíquota de 20 mL foi retirada para a determinação da

concentração do amônio ($N\text{-}NH_4^+$) após a adição de óxido de magnésio (MgO), e de nitrato ($N\text{-}NO_3^-$), posterior à adição de liga de Devarda (Tedesco et al., 1995). As respectivas concentrações foram determinadas em destilador de arraste de vapor semi-micro Kjeldhal.

2.3.5. Determinação da distribuição das frações húmicas

As substâncias húmicas (SH) das amostras de ^{15N}SFC; ^{15N}FC9, ^{15N}NPK e controle foram fracionados segundo Swift (1996) e quantificadas conforme Dick et al. (1998). Em 1 g de solo foram adicionados 30 mL de solução de HCl 0,1 mol L^{-1} e procedeu-se à agitação por 2h. Após centrifugação (1529 g, 10 mim), o sobrenadante foi separado, o procedimento foi repetido mais duas vezes e o volume total do extrato, medido. Ao resíduo resultante da extração ácida, adicionaram-se 30 mL de NaOH 0,5 mol L^{-1} e procedeu-se à agitação por 3 horas. Após centrifugação (1529 g, 10min), o extrato alcalino contendo as SH foi separado. O procedimento foi repetido até o extrato ficar incolor, totalizando cinco extrações. O volume final do extrato alcalino foi medido e uma alíquota (10 mL) foi separada para análise de C.

A solução alcalina foi acidificada a pH 2,0 com HCl 4,0 mol L^{-1}, deixada em repouso por 24h, e após, centrifugada (1529 g, 10min), para separação de AF-sobrenadante e AH-precipitado. O volume final do extrato da fração AF foi medido. Os teores de C no extrato ácido (C_{HCl}), no extrato de SH (C_{SH}) e no extrato de AF (C_{AF}) foram quantificados, determinando-se a absorbância em 580 nm (Shimadzu UV-160 A) após oxidação do C com dicromato de K em meio ácido a 60ºC durante 4h. O teor de C no solo referente aos AH (C_{AH}) foi calculado pela diferença $C_{AH} = C_{SH} - C_{AF}$. O teor de C presente na forma de HU (C_{HU}) foi obtido por: $C_{HU} = C – (C_{SH} + C_{HCl})$, onde C é o teor de carbono total no solo. A partir dos resultados foi calculada a razão AH/AF.

2.3.6. Desmineralização das amostras com solução de HF 10% (v/v)

As amostras de solo (^{15N}NPK e controle) e das misturas com composto orgânico (^{15N}SFC; ^{15N}FC9) foram desmineralizadas com solução

de ácido fluorídrico (HF) 10% (v/v) (Gonçalves et al., 2003), com o objetivo de concentrar a matéria orgânica do solo (MOS). Amostras de 5 g de solo foram colocadas em tubos de centrifuga e agitadas mecanicamente por 2 horas com solução de HF 10% (v/v). A suspenção foi centrifugada (5 minutos - 1529 g) e o sobrenadante descartado. O procedimento foi repetido cinco vezes. Ao final do procedimento, o resíduo sólido contendo a MOS concentrada foi lavado três vezes com água destilada secado em estufa a 50 °C e moído em gral de ágata.

2.3.7. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{15}N no estado sólido (^{13}C RMN e ^{15}N RMN PC/AMS)

Os espectros de RMN ^{13}C no estado sólido das amostras de SFC e FC9 e de solo desmineralizadas, foram obtidos em espectrômetro a Bruker Avance III HD 400 MHz, operando a 100.63 MHz e usando rotor de zircônio de 7 mm OD com tampas Kel-F (13.5 kHz). As medidas foram realizadas com tempo de contato de 1 ms, largura do pulso de 1H de 90° de 2,5 μs e intervalo entre pulsos de 300 a 500 ms. Dependendo do teor de C nas amostras, 3.353 a 10.198 scans foram acumulados, sendo empregada uma largura de linha de 50 a 100 Hz.

Os deslocamentos químicos foram reportados em relação ao tetrametil-silano (0 ppm), o qual foi ajustado com glicina (C carboxila = 176,04 ppm), e as respectivas atribuições das regiões do espectro de ^{13}C foram determinadas segundo Knicker e Ludeman (1995): 0-45 ppm, C-alquil; 45-110, C O–Alquil; 110-160 ppm, C-aromático; 160-220, C-carboxil. A intensidade relativa (%) do sinal de cada grupo funcional foi obtida por integração da respectiva região espectral, por meio do software do aparelho MestreNova 12.0.

Com base nessa proporção foi calculado o índice C-alquil (0-45 ppm)/ C-O-alquil (45-110 ppm) (Baldock et al., 1997), que permite inferir sobre o grau de decomposição da MOS. Também foi calculado o índice C-alquil (0-45 ppm)/C-carboxil (160-220 ppm), que permite inferir sobre o tamanho das cadeias alifáticas na MOS (Knicker et al., 2000).

Os espectros de RMN de ^{15}N no estado sólido foram obtidos em espectrômetro Bruker Avance III HD 400 MHz (40,56 MHz) usando rotor de zircônio de 7 mm OD com tampas Kel-F(6 kHz). As medidas foram realizadas com tempo de contato de 0,7 ms, largura do pulso de 1H de 90° de 3,5 µs e intervalo entre pulsos de 100 a 200 ms. Os deslocamentos químicos foram reportados em relação ao nitrometano (= 0 ppm), o qual foram ajustado à glicina marcada com ^{15}N (-346,7 ppm) (De la Rosa e Knicker., 2011). O fator de conversão em relação à escala de NH_3 líquida é de +380 ppm. As diferentes regiões dos espectros foram atribuídas: N-pirrol (−150 a −248 ppm), N-amida (−248 a −285 ppm) e N-amino (-320 a -350).

2.4. Tratamentos dos Dados

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste LSD ao nível de 5%.

3. Resultados e Discussão

3.1. Distribuição de matéria seca e de nitrogênio nas plantas de azevém (*Lolium perene*)

A produção de matéria seca (MS) ao final do período de incubação das plantas de azevém variou de 0,102 g pote^{-1} a 0,544 g pote^{-1} para a parte aérea e de 0,100 g pote^{-1} a 0,340 g pote^{-1} para a fração raiz (Tabela 4). A produção de MS de parte aérea e raiz para o tratamento ^{15N}FC9 superou (ao nível de 5%) os demais tratamentos. Possivelmente, a maior disponibilidade de N para as plantas favoreceu o maior incremento de MS (Duete et al., 2008; Agegnehu et al., 2016). Agegnehu et al. (2015a), verificaram valores de MS de raiz maiores (3,6 g pote^{-1}) quando da aplicação de mistura de composto orgânico e BC em solo, comparado ao fertilizante mineral (2,9 g pote^{-1}) no cultivo de plantas de milho, em casa de vegetação. Também, Kammann et al. (2015), observaram que a aplicação de composto orgânico com biochar proporcionou o maior crescimento de biomassa das plantas de *Chenopodium quinoa* em comparação à aplicação de BC isoladamente e ao controle em experimento realizado em casa de

vegetação. A combinação de biochar e composto orgânico aplicados ao solo também promoveu o aumento de MS de plantas de milho nos estudos de Mensah et al. (2018) e Wijitkosum e Sriburi (2018). Em outro estudo Schulz e Glaser (2012) obtiveram aumento na produção de biomassa em aveia (Avena sativa L.) a partir da aplicação da combinação de biochar com composto orgânico, comparada à produção com a adição de composto puro.

É provável que o maior incremente de MS em ^{15N}FC9 tenha sido em resposta a disponibilidade de N nesse tratamento, favorecendo o desenvolvimento do sistema radicular e subsequentemente, um aproveitamento mais eficiente do N via absorção pelas plantas, e assim, impactando na produção de MS. Esse fato pode ser confirmado pela maior recuperação de ^{15}N derivado do fertilizante em ^{15N}FC9, que será discutido posteriormente (Tabela 5). Também, Liu et al. (2017) atribuiu o crescimento de plantas de azevém à absorção do N oriundo do BC presente no solo. Outro estudo (Huang et al., 2014), mostraram que a aplicação de BC ao solo, resultou em um aumento de 23-27% na absorção de N via fertilizante em plantas de arroz. Provavelmente o N adsorvido nos grupos funcionais ácidos e/ou retido nos porosdo BC tenha sido liberado para o solo, e assim, se tornando disponível para a absorção pelas plantas (Yang *et al*., 2017). Portanto, é possível inferir que a mineralização da MO ocorreu em tempo hábil para o fornecimento desse nutriente para as plantas. Segundo Schulz e Glaser, (2012) a presença de material carbonoso (e.g. BC) em composto orgânico intensifica a mineralização da MO, o que leva ao aumento do fornecimento de N para as plantas. Hua et al., (2012) observaram que a aplicação de composto de lodo de esgoto juntamente com carvão de bambu ao solo aumentaram em 20 a 27% o rendimentos da biomassa das plantas de azevém em comparação a solo tratado apenas com composto sem carvão. Além disso, a presença de carvão de bambu levou a lenta liberação do N contido no lodo compostado e manteve os níveis desse nutriente durante todo o estágio de crescimento das plantas.

A produção de MS da parte aérea e raiz no tratamento ^{15N}SFC não diferiram do controle e fertilizante mineral (Tabela 4). Em outro estudo de incubação (30 dias) (Coelho et al., 2018) a aplicação de composto orgânico produzido a partir de resíduos de cana de açúcar e de fertilizante

mineral ao solo levaram a respostas semelhantes das plantas de milho com relação a MS de parte área, com valores de 0,64 g planta^{-1} e 0,51 g planta^{-1} respectivamente, o que também foi observado para a MS de raiz. Apesar dos valores calculados para a MS da parte aérea e raiz do tratamento ^{15N}SFC não diferirem dos demais, percebe-se uma tendência diferenciada das mesmas, em relação ao tipo de adubação.

Tabela 4. Produção de matéria seca (MS), distribuição da massa seca nas frações (DMST), teor de N e N-acumulado e relação C/N na parte aérea e raiz das plantas de azevém nos tratamentos: controle (sem aplicação de fertilizante) com aplicação de fertilizante mineral (^{15}NPK) e com adição de composto orgânico (^{15N}SFC) e composto orgânico com presença de FC (^{15N}FC9).

Tratamentos	MS	DMST	Teor de N	N-acumulado	Relação C/N
	Parte aérea				
	g pote^{-1}	%	%	mg pote^{-1}	
Controle	0,102b*	43,9	3,1b	3,61b	11a
^{15}NPK	0,136b	45,2	4,6a	4,01b	7b
^{15}SFC	0,191b	65,5	2,4b	5,27b	12a
^{15}FC9	0,544a	61,5	4,5a	25,56a	7b
CV (%)	14,3		15,3	21,8	17,7
	Raiz				
Controle	0,131b	56,1	1,1b	1,52b	16a
^{15}NPK	0,165b	54,7	1,9b	1,65b	12ab
^{15}SFC	0,100b	34,4	4,4a	5,70a	7c
^{15}FC9	0,340a	38,4	2,0b	5,65a	11b
CV (%)	16,9		18,9	33,6	19,1

* Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de LSD ao nível de 5%.

O controle e o tratamento ^{15N}NPK apresentaram o mesmo comportamento: com menor produção de MS da parte aérea, e maior produção de MS na fração raiz em relação ao ^{15N}SFC (Tabela 4). Possivelmente, a baixa disponibilidade de N no solo do controle e de ^{15N}NPK tenha estimulado o crescimento do sistema radicular em busca do nutriente. No caso do tratamento ^{15N}NPK a maior disponibilidade de N levou a imobilização do N disponível pela microbiota do solo (Bayer e Fontoura, 2006), induzindo o crescimento radicular. Por outro lado, perdas de N via volatilização de NH_3 também podem ter contribuído para essa baixa

disponibilidade de N (o que não foi mensurado neste trabalho). Em outro estudo, (Schulz e Glaser, 2012) a aplicação de fertilizante mineral produziu a menor biomassa vegetal de plantas de aveia (0,14 Mg ha^{-1}) em comparação ao controle (0,19 Mg ha^{-1}) e a aplicação de composto orgânico com e sem BC (média 0,40 Mg ha^{-1}).

Para o controle e para o tratamento ^{15N}NPK aproximadamente 55% do total da MS foi correspondente à fração raiz, e 45% do total do peso de massa foi oriunda da parte aérea. Comportamento inverso foi verificado para os tratamentos ^{15N}FC9 e ^{15N}SFC que apresentaram uma maior proporção de MS da parte aérea (DMST= 63%) em comparação a MS da raiz (DMST= 36%) do total do peso de MS da planta inteira (Tabela 4).

O teor de N na parte aérea das plantas de azevém, no tratamento ^{15N}FC9 foi maior que do controle e do tratamento ^{15N}SFC (Tabela 4), no entanto, foi semelhante ao tratamento ^{15N}NPK (Tabela 4). Porém, esse comportamento não se reflete para a MS da raiz, onde o teor de N para ^{15N}FC9 foi significativamente menor quando comparado ao tratamento com aplicação de ^{15N}SFC.

O N-acumulado na parte aérea em ^{15N}FC9 foi quatro vezes maior em relação aos outros tratamentos (Tabela 4), devido a sua maior MS. Na fração raiz o N-acumulado foi menor em relação ao conteúdo de acumulado na parte aérea das plantas de azevém (Tabela 4). Contudo, o teor de N-acumulado foi superior (em media três vezes maior) quando comparado ao tratamento ^{15N}NPK e controle. Este fato indica que o N contido em ^{15N}FC9 foi liberado para as plantas de azevém. Por outro lado, a menor relação C/ N (Tabela 4), associada à grande presença de compostos solúveis, pode ter favorecido a maior e a mais rápida decomposição/mineralização desse nutriente pelos microrganismos quimiorganotróficos (Silva et al., 2008; Calvo et al., 2010), estimulando a maior absorção do N pelas plantas de azevém.

No tratamento ^{15N}SFC, o teor de N da parte aérea foi menor em relação ao ^{15N}FC9 e ^{15N}NPK, porém não diferiu do controle. Já para a fração raiz, o teor de N foi superior a todos os tratamentos (Tabela 4). Estes resultados indicam que possivelmente o N absorvido tenha ficado retido nas raízes devido ao fato de o produto da decomposição do N dessa fonte ser

absorvido e metabolizado pelas raízes antes de ser mineralizado para NO_3^-. (Scivittaro et al., 2000; Martins et al., 2014).

Para o fertilizante ^{15N}NPK o teor de N na massa seca da parte aérea foi maior que o observado para o controle e para ^{15N}SFC, porém, não diferindo do tratamento ^{15N}FC9. O N-acumulado na parte aérea para este tratamento foi semelhante ao observado para o controle e ^{15N}SFC, e, menor que no tratamento ^{15N}FC9. Portanto, a menor MS nesse tratamento, levou a um menor N-acumulado por pote comparado ao ^{15N}FC9. Já para o teor de N na fração raiz, o tratamento ^{15N}NPK não diferiu em relação aos demais, exeto em relação ao ^{15N}SFC. O N-acumulado na MS da fração raiz em ^{15N}NPK não superou os tratamentos com aplicação de ^{15N}FC9 e ^{15}SFC (ao nível de 5%), contudo não diferiu do controle.

3.2. Recuperação do ^{15}N de diferentes fontes de nitrogênio na parte aérea e raiz das plantas de azevém

Os resultados de ^{15}N derivados dos fertilizantes das fontes de ureia e dos compostos ^{15N}SFC e ^{15N}FC9 nas plantas de azevém estão apresentados na Tabela 5.

Na parte aérea das plantas de azevém, a maior quantidade de N derivado dos fertilizantes, foi encontrada no tratamento ^{15N}FC9, comparado aos dos demais tratamentos, que foram semelhantes entre si (Tabela 5). Para este tratamento, o N derivado do fertilizante foi de 20,62 mg pote^{-1}, representando cerca de 80% do total do N-acumulado na parte aérea das plantas de azevém.

A proporção de N derivado dos fertilizantes decresceu na ordem ^{15N}FC9 > ^{15N}SFC > ^{15N}NPK (Tabela 5). Para a fração de MS de raiz, a recuperação do N oriundo dos fertilizantes varia na ordem de ^{15N}FC9 > ^{15N}SFC > ^{15N}NPK. No estudo de Steiner et al. (2007), a recuperação de N-total na biomassa e em grãos de plantas de sorgo foi maior (17,4%) quando da aplicação conjunta de composto orgânico e carvão em comparação a aplicação de fertilizante mineral (10,9%) ao solo, em experimento á campo.

Tabela 5. Átomos de ^{15}N em excesso, N derivado do fertilizante e N derivado do solo na parte aérea e raiz das plantas de azevém nos tratamentos: controle (sem aplicação de fertilizante) com aplicação de fertilizante mineral (^{15}NPK) e solo com adição de composto orgânico (^{15N}SFC); solo com adição de composto orgânico com presença de FC ($^{15N}FC9$).

Tratamentos	Átomos ^{15}N	N derivado do fertilizante		N derivado do solo	
	% excesso	%	mg pote^{-1}	%	mg pote^{-1}
		Parte aérea			
Controle	0.375 d*	**4,3d	3,37b	95,6a	0,28c
^{15N}NPK	1.251c	55,9c	2,98b	44,0b	1,04bc
^{15N}SFC	3.311b	72,9b	2,97b	27,0c	2,30b
$^{15N}FC9$	3.490 a	80,7a	20,62a	19,2d	4,94a
CV(%)	3,1	4,2	19,4	13,7	32,5
		Raiz			
Controle	0,376d	11,2d	0,77cd	88,7a	0,11c
^{15N}NPK	1,060c	47,2c	1,41bc	52,7b	0,87b
^{15N}SFC	3,493a	76,9a	4,36a	23,0d	1,34a
$^{15N}FC9$	2,756b	63,7b	5,50a	36,2c	2,15a
CV (%)	8,4	10,4	55,9	10,3	23,5

* Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de LSD ao nível de 5%.
** N do solo, sem aplicação de fertilizante.

Em relação ao N derivado do solo, tanto para a MS da parte aérea como para raiz os valores foram inferiores aos observados para a recuperação de N do fertilizante (Tabela 5). Infere-se, portanto, que a principal fonte de N, para as plantas de azevém, nos tratamentos com composto, foi o N-derivado do composto humificado. Esse resultado indica que nos tratamentos com composto o N é disponibilizado de forma mais eficiente, ou seja, a um sincronismo entre a liberação do N e a absorção pelas plantas de azevém, ao longo do tempo.

No tratamento ^{15N}SFC, a recuperação de ^{15}N derivado das fontes de N na parte aérea das plantas de azevém foi inferior ao do tratamento $^{15N}FC9$ (Tabela 5). Para a fração MS da raiz, a recuperação do ^{15}N derivado do fertilizante em ^{15N}SFC foi maior comparado ao controle e ^{15}NPK, porém

não diferiu de ^{15N}FC9. Já a porcentagem de N derivado do solo e ^{15N}SFC foi de 27% para a MS da PA e de 23% para a fração raiz. O mesmo comportamento é observado para o N derivado do solo em mg pote^{-1},com uma menor recuperação de ^{15}N do solo comparado ao N derivado dos fertilizantes (% e mg pote^{-1}), indicando que a principal fonte de N foi oriunda da mineralização do ^{15N}N proveniente do composto orgânico (Brunetto et al., 2014).

A recuperação do ^{15}N derivado do fertilizante na MS da parte aérea para o tratamento ^{15N}NPK e controle foi comparável ao recuperado em ^{15N}SFC, apresentando em média uma recuperação de N de 3,10 mg pote^{-1} o que representa cerca de 74% e 85% respectivamente do total de N-acumulado na parte aérea. A recuperação de ^{15}N derivado do fertilizante na MS da raiz, de ^{15N}NPK e controle, foram inferiores aos dos tratamentos ^{15N}SFC e ^{15N}FC9, ou seja, há uma baixa recuperação de N derivado do fertilizante mineral pelas plantas de azevém na fração raiz.

No tratamento ^{15N}NPK, a fração recuperada de ^{15}N derivado do solo (%) para a MS da parte aérea (44%) e raiz (52,7%) foi maior do que à porcentagem de N derivado do solo dos tratamentos ^{15N}SFC (27% e 23%, respectivamente) e ^{15N}FC9 (19,2% e 36,2%, respectivamente) (Tabela 5). Uma explicação para esse resultado possa estar relacionada à calagem realizada anterior a incubação, fato este que pode ter potencializado a liberação do N do solo via mineralização dos nutrientes da MOS pela população microbiana heterotrófica (Schirmann et al., 2013). Por outro lado, a rápida liberação do N via fertilizante (ureia) pode ter contribuído para diminuir o sincronismo entre a liberação e a sua absorção pelas plantas e assim, ocasionando o menor aproveitamento do N e potencializando sua perda para o sistema (Brunetto *et al*., 2009; Lorensini et al., 2014).

Comparando-se a porcentagem de ^{15}N derivado do fertilizante e do solo (Tabela 5), percebe- se que neste, o N absorvido pelas plantas de azevém é provavelmente disponibilizado de duas fontes: a do fertilizante ^{15N}NPK e do N nativo presente no solo. Esse comportamento atribuiu-se em parte, ao efeito “pool substitution”, ou seja, o N aplicado via fertilizante mineral estaria sendo utilizado pela biomassa microbiana imobilizando-o, e

assim, acentuado a mineralização do N contido no solo, e, portanto, ocorrendo a sua absorção pelas plantas (Jenkinson, et al., 1985; Silva et al., 2006). Duete et al. (2009) aplicando ureia ao solo em plantas de milho observaram que a maior parte do N acumulado nos grãos de milho eram oriundos do solo e não do fertilizante (ureia), indicando que grande parte do N do fertilizante permaneceu no solo. Os autores também atribuíram esse resultado ao efeito de “pool substitution”, ou seja, o N mineral aplicado ocupa o lugar do N mineral nativo do solo, permitindo que uma maior quantidade deste esteja propícia à absorção pelas plantas.

3.3. Distribuição de C e N no solo

O teor de C do solo para os tratamentos analisados variou de 8,54 g kg^{-1} a 14,47 g kg^{-1} não diferindo entre os mesmos aos 14 e 42 dias da incubação das plantas de azevém (Tabela 6). No entanto, o teor de C inicial (zero dia) para os tratamentos ^{15N}SFC e ^{15N}FC9 foram maiores (em média 13 g kg^{-1}) diferindo do controle e de ^{15N}NPK (em média 9 g kg^{-1}) (Tabela 6). Considerando que foi adicionado mais C via ^{15N}SFC e ^{15N}FC9, esse comportamento era esperado. O teor de C dos tratamentos com aplicação de ^{15N}FC9 e ^{15N}SFC não diferiram entre si ao final do período de incubação das plantas de azevém (60 dias). No entanto, a aplicação de ^{15N}FC9 proporcionou aumento no teor de C (13 g kg^{-1}) quando comparado ao ^{15N}NPK (9 g kg^{-1}).

Interessante, observar que em nosso estudo a aplicação do composto ^{15N}FC9 também proporcionou maior produção de MS das plantas de azevém, semelhante ao observado por Schulz et al. (2013). Neste estudo a aplicação de composto com biochar ao solo favoreceu o incremento de carbono orgânico total (COT) no solo refletindo no maior crescimento de biomassa de plantas de aveia. De acordo com os autores, o crescimento da biomassa microbiana devido ao aumento de COT no solo, imobilizaria momentaneamente os nutrientes disponíveis para as plantas. Posteriormente, os nutrientes seriam liberados via mineralização do composto e declínio da microbiota, e, assim, estimulando o crescimento das

plantas (Schulz et al., 2012). O que também poderia ter contribuído para os nossos resultados.

O teor de N no solo e nos tratamentos analisados variou de 0,63 a 1,02 g kg^{-1} e não diferiu entre os mesmos, nos tempos de 14, 42 e 60 ao longo do período de incubação (Tabela 6) e em relação ao controle. Inicialmente, logo após a aplicação dos compostos orgânicos o teor de N foi maior em ^{15N}SFC e ^{15N}FC9 ao solo (zero dia), diferindo do controle e ^{15N}NPK (Tabela 6). O teor de N no solo não foi afetado pelo tipo de fertilizante adicionado. A relação C/N do solo ao longo do período de incubação das plantas de azevém variou de 11 a 16 para os tratamentos avaliados.

O teor de N no solo e nos tratamentos analisados variou de 0,63 a 1,02 g kg^{-1} e não diferiu entre os mesmos, nos tempos de 14, 42 e 60 ao longo do período de incubação (Tabela 6) e em relação ao controle. Inicialmente, logo após a aplicação dos compostos orgânicos o teor de N foi maior em ^{15N}SFC e ^{15N}FC9 ao solo (zero dia), diferindo do controle e ^{15N}NPK (Tabela 6). O teor de N no solo não foi afetado pelo tipo de fertilizante adicionado. A relação C/N do solo ao longo do período de incubação das plantas de azevém variou de 11 a 16 para os tratamentos avaliados.

O teor de N do solo derivado do fertilizante (em % e mg $pote^{-1}$) variou de 2 a 37% e de 0,016 a 0,255 mg dos zero dias até o final do período (60 dias) de incubação das plantas de azevém (Tabela 6). A maior porcentagem de N derivado do fertilizante remanescente no solo, foi observado para ^{15N}FC9 dos 0 aos 42 dias comparado aos demais tratamentos (Tabela 6). Comportamento semelhante foi observado com a adição de ^{15N}BC ao solo, em plantas de milho (Liu et al., 2017), com relatos de aumento da retenção do N no solo. Ao longo do tempo a contribuição de N derivado do fertilizante diminui de 37% a 13% (60 dias de incubação). Igualmente é verificado para a quantidade de N retido do solo derivado do fertilizante em mg $pote^{-1}$.

Os resultados de ^{15}N para ^{15N}FC9 mostram que uma parte do N-derivado do fertilizante foi liberada para o solo ao longo dos 60 dias de incubação e uma pequena parte permaneceu retida no solo, possivelmente

Tabela 6. Teor de carbono (C) e nitrogênio (N) do solo e relação C/N e N derivado do fertilizante remanescente no solo (% e mg) nos tratamentos: controle (sem aplicação de fertilizantes), solo com aplicação de fertilizante mineral (^{15}NPK), solo com adição de composto orgânico (^{15N}SFC) e solo com adição de composto orgânico com presença de FC (^{15N}FC9).

Tratamento	Tempo	C	N	C/N	N derivado do fertilizante	N derivado do fertilizante
	(dias)	g kg $^{-1}$	g kg $^{-1}$		%	mg
Controle		9,57b	0,63b*	15a	**0,3d	0,376b
^{15N}NPK	0	9,47b	0,68b	13a	2c	0,016d
^{15N}SFC		12,8a	0,94a	13a	24b	0,237c
^{15N}FC9		14,47a	1,02a	14a	37a	0,433a
CV (%)		7,0	5,7	7,8	9,5	9,1
^{15N}NPK		9,88a	0,89a	11a	5b	0,041b
^{15N}SFC	14	10,84a	0,92a	11a	10b	0,102b
^{15N}FC9		11,61a	0,87a	13a	34a	0,255a
CV (%)		18,2	14,6	10,1	26,2	22,9
^{15N}NPK		9,86a	0,77a	12a	2c	0,0175c
^{15N}SFC	42	10,95a	0,84a	13a	10b	0,0928b
^{15N}FC9		11,33a	0,86a	13a	18a	0,1465a
CV (%)		9,6	6,1	4,7	23,6	21,5
^{15N}NPK		9,54b	0,77a	12a	4b	0,033b
^{15N}SFC	60	11,07ab	0,80a	13a	10a	0,086ab
^{15N}FC9		13,54a	0,83a	16a	13a	0,094a
CV (%)		12,9	14,7	19,6	27,4	39,2

Médias entre os tratamentos seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de LSD ao nível de 5%.** N do solo, sem aplicação de fertilizante.

devido à imobilização microbiana (Zheng et al., 2013) e também pelo efeito proporcionado pela adsorção do N (van Zwieten et al., 2010b) pelos FC. Com o tempo o N imobilizado pode ser remineralizado e disponibilizado de forma contínua para o solo (Araújo et al., 2005; Kammann et al., 2015).

O N-derivado do fertilizante no tratamento ^{15N}SFC é menor do que em ^{15N}FC9 até 42 dias, igualando o valor obtido para esse tratamento aos 60 dias de incubação (Tabela 6). Por outro lado, a porcentagem de N retido no solo foi superior ao observado para o ^{15N}NPK ao final dos 60 dias. A quantidade de N retido (% e mg pote $^{-1}$) no solo a partir da aplicação de ^{15N}NPK foi menor do que em ^{15N}FC9 durante todo período de incubação e

semelhante ao observado para o tratamento ^{15N}SFC, exceto aos 14 dias onde não foram observadas diferenças ($p<0,05$).

3.4. Concentração de N- mineral no solo

Durante todo o período de incubação do solo (60 dias) a concentração de N-NH_4^+ no tratamento^{15N}FC9 foi superior ao tratamento com aplicação de fertilizante mineral (Figura 17a), A concentração de N-NH_4^+ neste tratamento atingie o seu máximo aos 14 dias, diferindo do controle e do tratamento ^{15N}NPK (Figura 17a). A partir desse período, a concentração de N-NH_4^+decresce até os 42 dias apresentando valores semelhantes ao do controle. Contudo aos 60 dias, a concentração de N-NH_4^+ é mais elevada em relação aos demais tratamentos. Interessante observar que ao longo do tempo este tratamento tende a manter os níveis de amônio mais elevados no solo em comparação aos demais tratamentos e o que pode ser atribuído a presença dos FC no composto, o que conduziu a uma contínua liberação de amônio para o solo até o final dos 60 dias (Figura 17a).

Esse comportamento pode ser atribuído à capacidade dos FC em adsorver o íon NH_4^+ e posteriormente liberá-lo para a solução do solo (Spokas et al., 2012, Taghizadeh-Toosi et al., 2012a). Esse fato favoreceu a maior produção de biomassa das plantas de azevém (Tabela 4). Assim, a retenção e posterior biodisponibilidade do N para o solo tem efeito positivo tanto no âmbito agronômico como ambiental, por levar à redução de aplicação de fertilizantes nitrogenados, e, por minimizar as perdas dos mesmos no sistema. Infere-se, portanto, que a contínua liberação de N via mineralização do ^{15N}FC9 conduziu a maior produção de MS de plantas de azevém.

A concentração de N-NH_4^+ para o tratamento ^{15N}SFC ao zero dia foi menor comparado aos outros tratamentos (Figura 17a). Possivelmente a maior parte do N contido neste composto encontrava-se ainda na forma orgânica e, portanto, necessitando ser mineralizado pelos microrganismos (Lourenço et al., 2013). Contudo a partir dos 14 dias e até os 42 dias essa situação se reverte e a concentração de N-NH_4^+ supera os valores observados para os outros tratamentos e partir desse período sua concentração

diminuiu drasticamente atingindo valores semelhantes aos do controle e ^{15N}NPK (aos 60 dias).

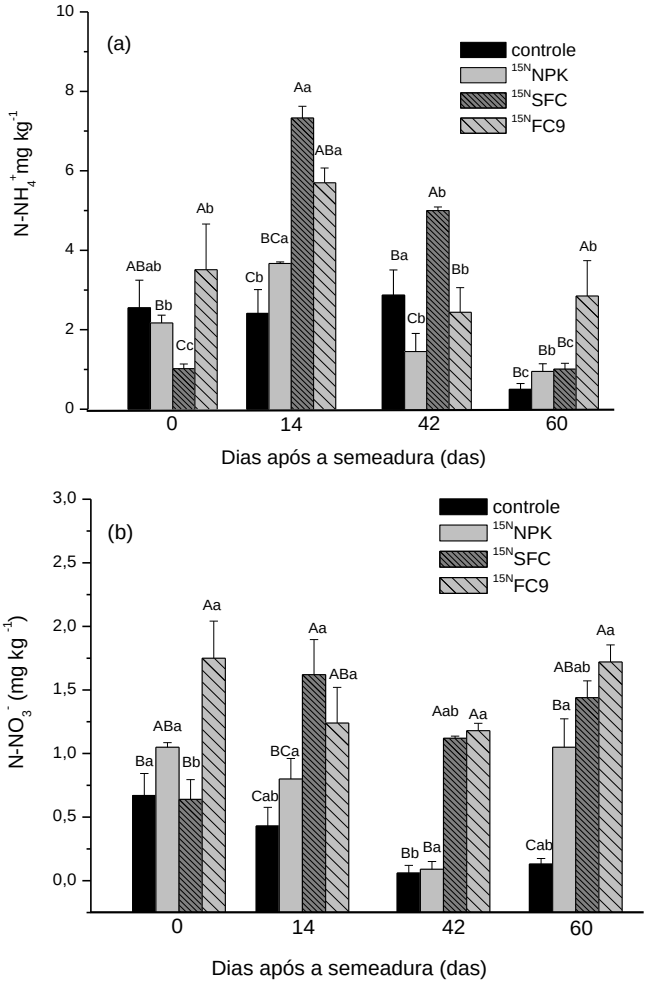


Figura 17. Concentração de $N\text{-}NH_4^+$ (a) e de $N\text{-}NO_3^-$ (b) no solo durante o período de incubação das plantas de azevém *(Lolium perenne* L.). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste LSD ao nível de 5%. Letras maiúsculas comparam médias no mesmo tempo e minúsculas ao longo do tempo em cada tratamento.

Também Lourenço et al. (2013) observaram que após 60 dias de cultivo de feijão utilizando fertilizantes minerais e orgânicos, o teor de $N\text{-}NH_4^+$ foi baixo, sugerindo que o mesmo foi absorvido pelas plantas e, ou, nitrificado. Já em ^{15N}NPK a concentração de $N\text{-}NH_4^+$ máxima foi alcançada aos 14 dias (Figura 17a), provavelmente devido à disponibilidade imediata do N nesse tratamento. Posterior a esse período a concentração de $N\text{-}NH_4^+$ tende a diminuir até o final da incubação. Cabe ressaltar que todos os tratamentos atingiram seu máximo aos 14 dias, porém, o que difere entre os tratamentos, é que a diminuição da concentração de $N\text{-}NH_4^+$ que após esse tempo, é mais acentuada para o controle e ^{15N}NPK do que para os tratamentos ^{15N}FC9 e ^{15N}SFC. A concentração de NH_4^+ no solo para os tratamentos^{15N}NPK, ^{15N}SFC e controle tendem a diminuir ao longo do tempo, exceto para o tratamento ^{15N}FC9.

As maiores concentrações de $N\text{-}NO_3^-$ foram observadas para os tratamentos ^{15N}FC9 e ^{15N}SFC dos 14 aos 60 dias (Figura 17b). O aumento da concentração de $N\text{-}NO_3^-$ a partir dos 14 dias de incubação é atribuído ao processo de nitrificação, fato este confirmado pela diminuição da concentração de $N\text{-}NH_4^+$ neste período (Figura 17a).

Por outro lado, em ^{15N}SFC a concentração de $N\text{-}NO_3^-$ tende a diminuir dos 14 até os 42 dias, o que pode ser atribuído á absorção pelas plantas. Em ^{15N}FC9 nestes mesmos tempos os níveis de NO_3^- permanecem constantes, porém dos 42 aos 60 dias tende a aumentar (Figura 17b). Isso pode ser atribuído em parte à mineralização do N-orgânico e pela presença dos FC, em função da liberação lenta de N na forma de NH_4^+, precursora de NO_3^- (Kammann et al., 2015).

No tratamento com aplicação de ^{15N}NPK a concentração de $N\text{-}NO_3^-$ foi sempre menor (dos 14 aos 60 dias) em comparação aos tratamentos com aplicação de composto orgânico (^{15N}FC9 e ^{15N}SFC), e superior ao controle. Esse comportamento provavelmente se deve a absorção desta forma de N pelas plantas (Lourenço et al., 2013) e pelo esgotamento da mesma no sistema.

3.5. Carbono total e Distribuição das frações húmicas

O teor de C_{HCl} variou entre 1,55 a 3,3 (Figura 18) entre os tratamentos e contribuiu com 13,8 a 28,1% do C do solo (Figura 19) ao longo do tempo. Os compostos orgânicos solúveis nessa fração são em geral considerados como oriundos da ação microbiana e exsudação de raízes (Potes et al., 2010). O maior valor de C_{HCl} em ^{15N}SFC aos 60 dias pode ser atribuído a atividade microbiana comparativamente mais intensa nesse ambiente (Kalbitz et al., 2000), resultante da adição deste composto. Neste tratamento, a proporção (C_{HCl}/C) atingiu valores em torno de 28%, ao término do experimento, enquanto para os outros tratamentos essa proporção foi ≤ 21 % (Figura 19).

Os teores de C_{SH} tendem a aumentar aos 42 dias e diminuem até os 60 dias (Figura 18). O teor de C_{SH} para ^{15N}FC9 e para ^{15N}SFC foi sempre mais elevado em comparação ao tratamento ^{15N}NPK e controle. E outro estudo (Lüdtke et al., 2016) também verificaram que a aplicação de composto orgânico de DLS ao solo após 52 dias levou ao incremento da fração C_{SH} em relação ao controle. Os autores atribuíram tais resultados as características dos compostos aplicados, que apresentaram maiores proporções de HA e FA do que a MO endógena do solo. Aos 60 dias o teor de C_{SH} em solo com aplicação de ^{15N}FC9 foi maior do que o verificado aos outros tratamentos. Esse comportamento pode ser devido às características do próprio composto adicionado que apresentava um grau de humificação maior do que a matéria endógena do solo (Lüdtke et al., 2016). Por outro lado, o aumento dessa fração ao final da incubação, pode estar condicionado ao conteúdo de AF e AH derivado dos FC, o que pode ter estimulado o crescimento e propagação de microrganismos conduzindo a formação das SH (Zhao et al., 2017; Juriga et al., 2018).

A fração HU nos tratamentos ^{15N}SFC e ^{15N}NPK diminuiu até os 42 dias e a proporção C_{HU}/C para ^{15N}NPK baixou de 35% para 17% (Figura 18 e 19). Ao final do período de incubação o teor de HU torna a aumentar (^{15N}SFC e ^{15N}NPK) não diferindo dos demais tratamentos. Comportamento inverso ocorreu com ^{15N}FC9, onde a fração HU tende a aumentar até os 42 dias o que se mantém até o término do experimento de incubação. E outro estudo, (Zhao et al., 2017) também foi observado aumento da fração HU quando da incorporação de BC ao solo.

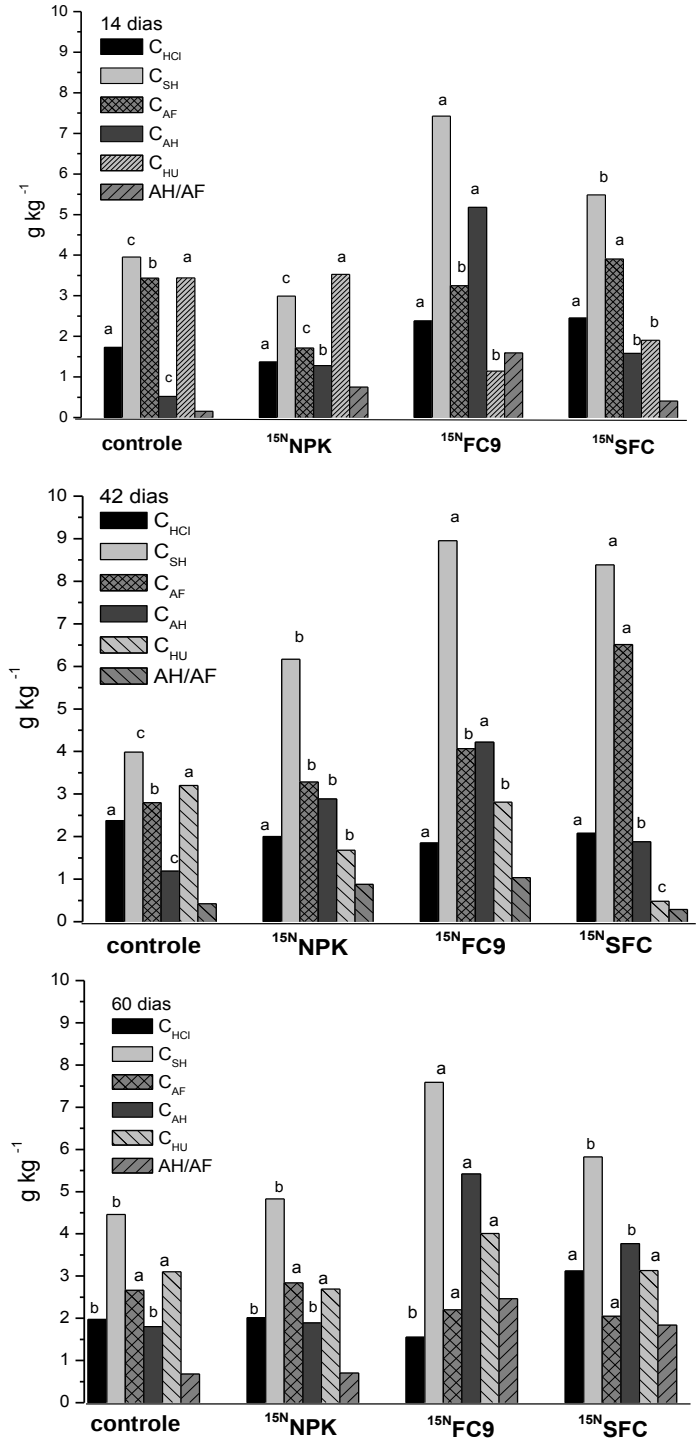


Figura 18. Distribuição das frações húmicas em diferentes tratamentos: controle (sem aplicação de fertilizante), solo com aplicação de fertilizante mineral (^{15}NPK) e aplicação de composto orgânico ao solo com e sem a presença de finos de carvão (^{15N}FC9 e ^{15N} SFC respectivamente).

Neste estudo, a fração HU tende a diminuir até os 40 dias de incubação e se mantem nesse nível até o final do experimento, contudo foi sempre maior que o controle. Também, Hua et al., (2015) observaram um aumento de 20,5% e 22,6% no conteúdo da fração HU quando da adição de BC ao solo em relação ao controle após 210 dias de incubação A proporção C_{HU}/C nos tratamentos ^{15N}FC9, ^{15N}SFC e ^{15N}NPK, aumenta aos 60 dias para valores menores que o do controle, permanecendo em torno de 28 a 29%.

No tratamento ^{15N}SFC, a fração C_{AF} apresentou médias maiores (4,01 g kg^{-1}) que a fração C_{AH} (1,5 g kg^{-1}) aos 14 dias, e esse comportamento se mantém até os 42 dias. Porém, a situação se inverte aos 60 dias para ^{15N}SFC, com incremento da fração C_{AH} e decréscimo da fração C_{AF} (Figura 18) não diferindo dos demais tratamentos. Comportamento inverso é observado ^{15N}FC9 com predomínio de AH (5,2 g kg^{-1}) em relação a AF (3,2 g kg^{-1}) neste mesmo período (14 dias) e seguindo neste padrão até o término do experimento (60 dias). Esse comportamento se refletiu na relação AH/AF dos tratamentos ^{15N}SFC e ^{15N}FC9. Assim, o tratamento ^{15N}SFC apresentou um caráter mais fúlvico (AF>AH) aos 14 e 42 dias e um caráter mais húmico (AH >AF) aos 60 dias. Já o tratamento ^{15N}FC9 manteve um caráter mais húmico (AH >AF) ao longo dos 60 dias. Estes resultados sugerem que o composto ^{15N}SFC apresentava menor grau de humificação do que o composto ^{15N}FC9 no momento da adição, e que essa característica se transferiu a MOS. Também, o aumento do teor de micelas húmicas de maior tamanho (C_{AH}) em ^{15N}FC9 pode ser interpretado como uma maior estabilização do material humificado.

A distribuição nos compartimentos húmicos seguiu o mesmo comportamento: C_{AF}/C variou de 36% a 18% em ^{15N}SFC e de 27% a 18% para ^{15N}FC9 e a proporção C_{AH}/C variou de 25% a 20% em ^{15N}SFC e de 37 % a 40% em ^{15N}FC9 (Figura 19). A proporção de C_{AF}/C e C_{AH}/C para o controle variou de 35% a 27% e de C_{AH}/C (12% a 18%).

O tratamento ^{15N}NPK apresentou em média teor de C_{AF} semelhante ao observado para o controle e ^{15N}FC9 (até os 42 dias), porém diferente de ^{15N}SFC, inversamente ao obervado aos 60 dias (Figura 18). Ao final dos 60 dias a proporção de C_{AF}/C (29%) é maior em relação aos tratamentos com

composto (Figura 19) comportamento inverso ao observado para a proporção C_{AH}/C. O teor de C_{AH} foi maior que o teor de C_{AF} para os tratamentos com aplicação de composto orgânico: ^{15N}SFC e ^{15N}FC9 ao término do experimento de incubação (60 dias) e o enriquecimento da fração C_{AH} se reflete na relação AH/AF com valores maiores que 1 (Figura 18).

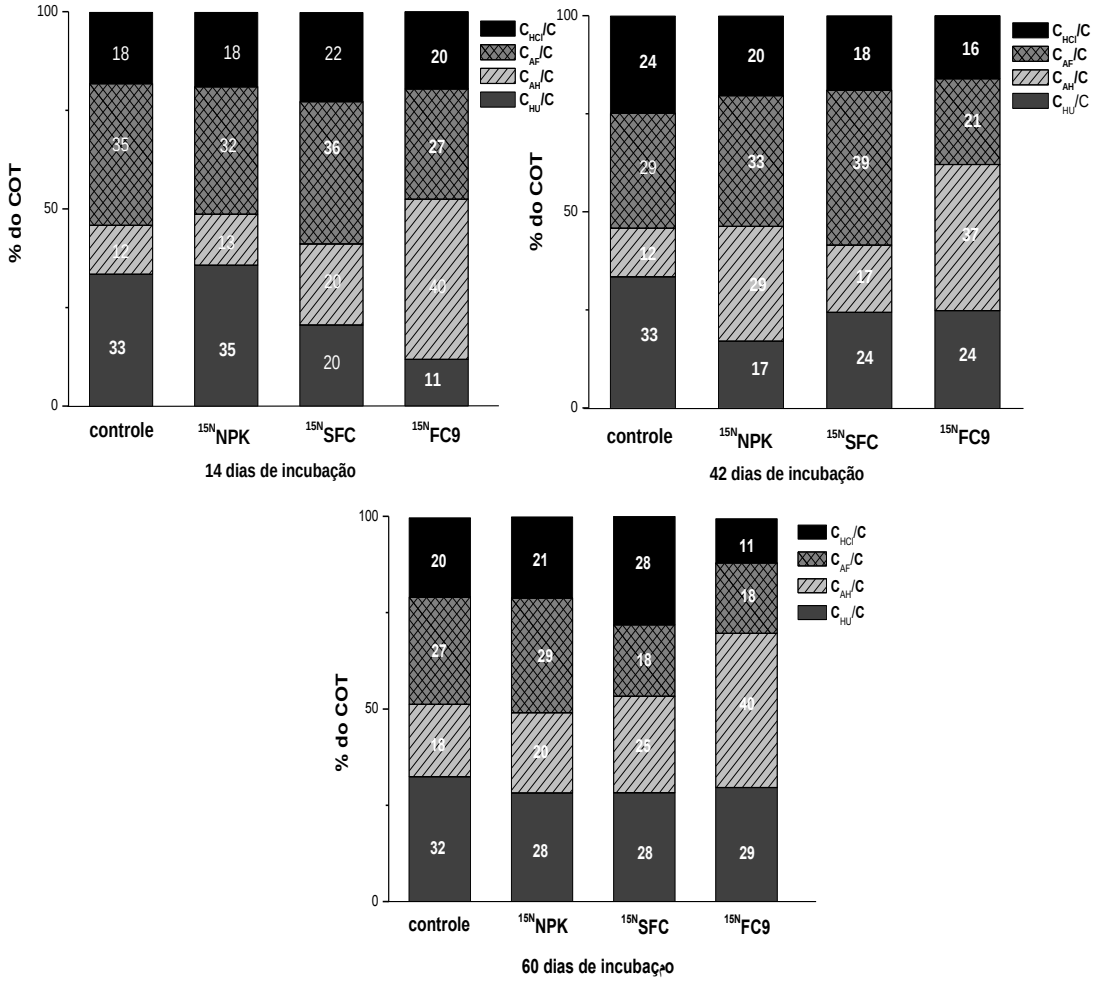


Figura 19. Proporção dos compartimentos químicos do carbono do solo em diferentes tratamentos: controle (sem fertilizante), solo com aplicação de fertilizante mineral (^{15N}NPK) e aplicação de composto orgânico ao solo com e sem a presença de finos de carvão (^{15N}FC9 e ^{15N}SFC respectivamente).

3.6. Composição química da MOS avaliada por RMN ^{13}C e ^{15}N CP/MAS

Os espectros de RMN ^{13}C da MOS das amostras dos tratamentos: controle, ^{15N}SFC, ^{15N}FC9 e ^{15N}NPK apresentaram o mesmo padrão (Figura 20). As regiões químicas identificadas nos espectros e suas respectivas atribuições químicas foram: 0-45 ppm, C-alquil; 45-110 ppm, C-O-alquil; C-aromático; 110-160 ppm, 160-220 ppm, C-carboxílico, (Tabela 7). Todos os espectros foram amplamente dominados pela região química C-O-alquil (53%), a qual representa material orgânico lábil, derivado principalmente de carboidratos da biomassa microbiana e de resíduos vegetais (Baldock et al., 1992; Knicker et al., 2013), seguido de grupos C-alquil (25%- 28%) (Tabela 7, Figura 20).

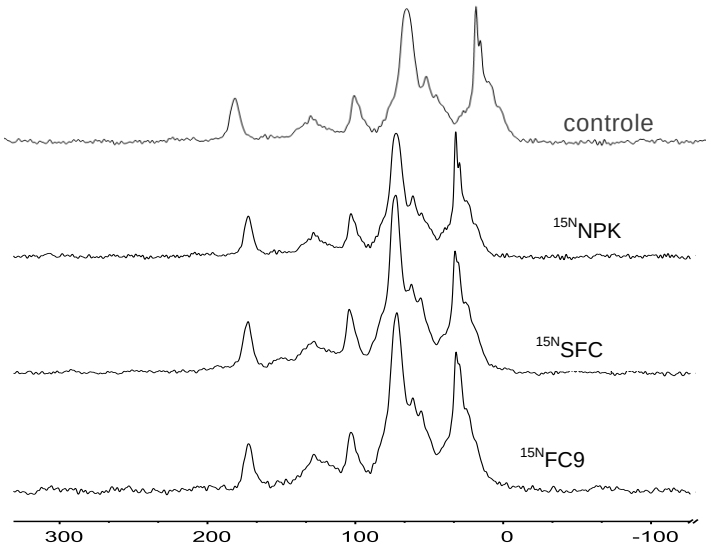


Figura 20. Espectros de ^{13}C RMN PC/AMS das amostras dos tratamentos: solo com adição de composto orgânico de DLS enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}SFC); solo com adição de composto orgânico com presença de FC enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}FC9) e solo com aplicação de fertilizante NPK enriquecido com ^{15}N–ureia (^{15N}NPK).

A maior intensidade relativa do grupo C-alquil (0-45 ppm) foi observada para o tratamento ^{15N} SFC (25%) (Tabela 7). Os tratamentos ^{15N}FC9 (7%), ^{15N}NPK (8%) e ^{15N}SFC (9%) apresentaram diferenças bem sutis quando comparados em relação à contribuição do grupo C-carboxílico (Tabela 7). A menor contribuição em ^{15N}FC9 pode ser atribuída ao

enriquecimento relativo da MOS em grupos C-aromáticos e C-alquil (Knicker, 2007) a partir de FC (Figura 25, Capítulo V).

O índice C-alquil/ C-O-alquil informa sobre o grau de decomposição da matéria orgânica, uma vez que os grupos C-O-alquil, mais lábeis, são preferencialmente decompostos pelos microrganismos, ocorrendo um enriquecimento concomitante de grupos alquil. No presente estudo, o índice C-alquil/C-O-alquil variou de 0,47 a 0,53 (Tabela 7) e foi menor no tratamento ^{15N}SFC. Esse resultado possivelmente se deva à proporção maior de carboidratos no composto SFC. O índice C-alquil (0-45ppm) /C-carboxílico (160-220 ppm) permite inferir sobre o tamanho da cadeia alquila, uma vez que a funcionalização da mesma acarreta uma diminuição de sua extensão. O tratamento ^{15N}SFC apresentou o menor índice (2,8%) do que o observado para os demais tratamentos (em média 3,7%).

Em linhas gerais, a composição química da MOS dos tratamentos não diferiu entre os mesmos e esse resultado indica que o comportamento observado na absorção de N e os minerais no solo não foram afetadas pela qualidade da MOS.

Tabela 7. Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por ^{13}C RMN CP/MAS e índices C-alquil/C-carboxilíco e C-alquil/C-O-alquil dos tratamentos: controle, ^{15N}NPK adicionado ao solo (^{15N}NPK), e nos compostos orgânicos sem (^{15N}SFC) e com a presença de finos de carvão (^{15N}FC9).

ppm	C-alquil	C-O-alquil	C-aromático	C-carboxílico	*Calq/C-O	**Calq/COOH
	0-45	45-110	110-160	160-220		
			(%)			
Controle	28,7	53,7	9,8	7,8	0,53	3,7
^{15N}NPK	28,4	53,3	10,3	8	0,53	3,5
^{15N}SFC	25,1	53,4	12,7	8,9	0,47	2,8
^{15N}FC9	28	53,2	11,7	7,1	0,53	3,9

*Índices: C alquil (0-45 ppm) /C O- alquil (45-110 ppm) (Baldock et al., 1997);** C- alquil (0-45 ppm)/ C-carboxílico (160-220 ppm) (Knicker et al., 2000).

Os espectros de RMN ^{15}N dos tratamentos estudados: ^{15N}NPK, ^{15N}SFC e ^{15N}FC9 apresentaram o mesmo padrão (Figura 21). Entretanto, as intensidades relativas dos diferentes grupos orgânicos identificados nos espectros diferiram substancialmente (Tabela 8).

Todos os espectros foram amplamente dominados pela presença de sinais mais intensos na região -240 a -285 ppm, indicando a predominância de grupos amida. O tratamento ^{15N}NPK apresentou a maior proporção (92%) enquanto que em ^{15N}SFC o valor foi de 90%, porém em ^{15N}FC9 essa proporção diminui para 77%, o que era esperado, visto que esses grupos são afetados pelo fogo (Knicker, 2007). Em ^{15N}FC9 ocorrem sinais mais intensos em torno de -145 a -240 ppm, devido à presença de N heterocíclico, geralmente estruturas do tipo N-pirrol, formadas durante a pirólise do FC (Knicker, 2007).

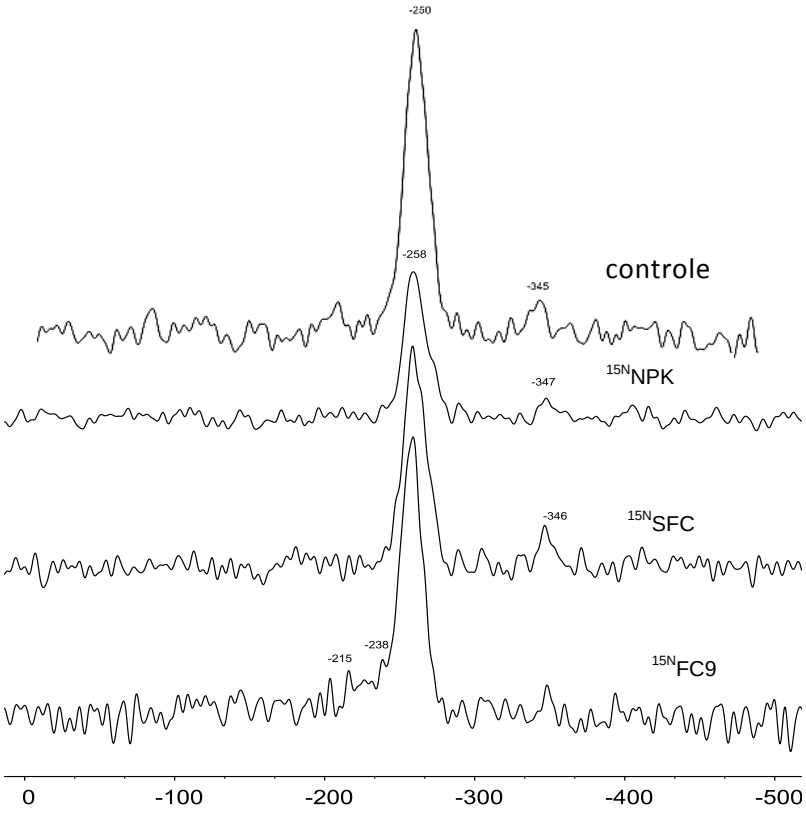


Figura 21. Espectros de ^{15}N RMN PC/MAS no estado sólido das amostras dos tratamentos: solo com adição de composto orgânico (^{15N}SFC); solo com adição de composto orgânico com presença de FC (^{15N}FC9) e solo com aplicação de fertilizante ^{15N}NPK (^{15N}NPK).

Para os tratamentos ^{15N}NPK e ^{15N}SFC, a proporção de N-heterocíclico variou em torno de 3 a 4%. Nessas matrizes, a ocorrência desses grupos é provavelmente devido à queima (espontânea ou não) que tenham ocorrido na região do solo coletado (Panquete et al., 2017). A intensidade dos sinais na região de -320 a -350 ppm corresponde a grupos amino alifáticos (de aminoácidos ou açúcares), comum para materiais humificados (Knicker e Skjemstad, 2000). Interessante observar, que a proporção do grupo amino no tratamento ^{15N}FC9 com presença de FC foi menor em comparação aos demais. Isso porque durante a pirólise essas estruturas tendem a ser decompostas termicamente (Knicker, 2007).

Tabela 8. Distribuição das intensidades relativas (%) dos deslocamentos químicos das regiões -145 a -350 ppm do espectro no estado sólido de ^{15}N RMN PC/AMS das amostras dos tratamentos: no controle, em NPK adicionado ao solo (^{15N}NPK), e nos compostos orgânicos sem (^{15N}SFC) e com a presença de finos de carvão (^{15N}FC9) ao final dos 60 dias de incubação.

	N- pirrol	N- amida	N-amino
ppm	-145 a -240	-240 a -285	-320 a -350
Tratamentos			
controle	*nd	82,95	6,40
^{15N}NPK	3,55	92,43	4,02
^{15N}SFC	3,15	90,47	6,38
^{15N}FC9	20,91	77,39	1,70

*nd- estrutura não identificada no espectro

4. Conclusões

Nosso estudo demonstrou que a aplicação de composto orgânico na presença de FC, favoreceu o crescimento das plantas de azevém em 60 dias de incubação, apresentando a maior produção de MS da parte aérea e raiz em relação à aplicação do fertilizante mineral (NPK).

O aproveitamento do ^{15}N aplicado via ^{15N}FC9 pelas plantas de azevém, sinalizam que o N foi disponibilizado, e que, o FC parece manter os níveis de N necessários para as plantas por liberar esse elemento de

maneira controlada. Assim tal material apresenta potencial a ser usado como fertilizante de liberação lenta, quando misturado na compostagem.

No solo a aplicação de FC via composto orgânico, favoreceu incremento de carbono e promoveu alterações na distribuição das frações húmicas da matéria orgânica, favorecendo a produção de substâncias húmicas (AF e AH) especialmente micelas húmicas de maior tamanho (AH).

A composição química da MOS, não foi afetada relativamente pela adição do composto e de FC. Resulta, portanto, que essa variável não afetou o comportamento diferenciado do N nos diferentes tratamentos.

CAPÍTULO V- Isotermas de adsorção e dessorção de sulfato de amônio em finos de carvão e em composto de DLS

1. Introdução

O uso de dejetos de líquidos de suínos (DLS) na agricultura aplicados ao solo como fertilizante nitrogenado é prática comum no Brasil (Gonzatto et al., 2016). No entanto, uma parte significativa de N é perdida via lixiviação e volatilização de NH_3 para o sistema devido a aplicação direta dos DLS ao solo, o que leva a diminuição do seu efeito como fertilizante (Zheng et al., 2014) limitando a produtividade das culturas e aumentando o conteúdo de N-inorgânico no ambiente (Fidel et al., 2018). Uma alternativa à aplicação direta dos DLS ao solo é a compostagem. Porém, seu elevado conteúdo orgânico leva a geração de N_2O devido os processos microbianos de nitrificação e desnitrificação e a produção desse gás está associada às transformações sofridas pelas diferentes formas de N presentes na massa de compostagem (Jia et al., 2016). Uma estratégia adotada e que tem proporcionado efeitos positivos em reduzir as perdas de N é a adição de aditivos como o biochar na massa de compostagem devido seu potencial em adsorver o N–inorgânico (Agyarko-Mintah et al., 2017; Fidel et al., 2018).

O biochar (BC) é um material carbonáceo poroso, e sua produção envolve a decomposição térmica de biomassa rica em carbono (C) sob presença limitante de oxigênio em temperaturas que variam entre 250°C a 700°C, comparáveis à produção de carvão vegetal (Lehmann Joseph, 2009; Yao et al., 2012). O interesse por este aditivo é devido a sua capacidade de sequestro de C, mitigação de GEE e/ou potencial como adsorvente de N-

inorgânico (Lehmann e Joseph, 2009; Wang et al., 2013; Kizito et al., 2015; Cui et al., 2016). Outros estudos como os de Mizuta et al. (2007) e Khan et al. (2008) também demonstraram que o uso de carvão vegetal produzido a partir de bambu e de madeira de carvalho poderiam atuar como adsorventes de N-inorgânico devido a presença de grupos funcionais em sua estrutura.

Diversos estudos têm investigado o efeito da aplicação desse material carbonoso ao solo nas transformações do N (Clough & Condron, 2010), devido à sua capacidade de sorver o N-inorgânico (Spokas et al., 2012, Tian et al., 2017), influenciando diretamente na dinâmica do N no solo, e na sua disponibilidade para as plantas. Outros estudos (Liu et al., 2017; Huang et al., 2014; Fidel et al., 2018) também relatam a capacidade do BC em reter o N-inorgânico em sua estrutura, mas, torna o mesmo disponível para as plantas, trazendo benefícios no âmbito agronômico e ambiental, especialmente pela redução do uso de fertilizantes nitrogenados (e.g ureia). Por outro lado, quando da incorporação de BC à massa de compostagem, reduções consideráveis nas perdas de N sob formas de NH_3 e de N_2O foram observadas, sinalizando a adsorção e/ou retenção do mesmo pelo BC (Cayuela et al., 2013; Agyarko-Mintah et al., 2017).

Pesquisas realizadas apontam que determinados tipos de biochar possuem uma maior capacidade de retenção de nutrientes no solo, maior poder de agregação e maior CTC, e que os mesmos tendem a apresentar um caráter mais hidrofílico (Borchard et al., 2012). Acredita-se que BCs pirolisados em temperaturas <500 C° são mais eficientes na capacidade de adsorção do íon NH_4^+ devido à presença de grupos funcionais carregados negativamente na sua estrutura (Liang et al., 2006; Cao et al., 2009). No entanto, ainda faltam evidências sobre qual mecanismo estaria de fato atuando na retenção e liberação do N- inorgânico de material vegetal carbonoso quando da sua aplicação na compostagem e posterior liberação para as plantas.

De acordo com Ahmad et al. (2014) e Yang et al. (2017) o íon NH_4^+ poderia estar interagindo com os grupos funcionais presentes na superfície do BC, via interação eletrostática ou ligações químicas. No estudo realizado por Tian et al. (2016) a CTC foi o principal fator atuante na adsorção de NH_4^+ em

BC pirolisado a 400°C. Da mesma forma, Wang *et al*. (2015 e 2016) observaram que o BC aumentou seu poder de sorção do íon NH_4^+ quando o pH da solução foi ajustado para 7. Também, a troca catiônica foi o mecanismo predominante na adsorção do íon NH_4^+ em BC oriundo de bambu produzido a 600°C (Ding et al., 2016). Yang et al. (2015) observaram um aumento considerável na adsorção do íon NH_4^+, quando da aplicação de BC produzido à 500°C, em solo, após 28 dias de incubação, sinalizando que o mecanismo dominante foi sorção química. Os autores apontam um efeito "delay" na transformação de NH_4^+ a NO_3^-, devido a menor concentração de N disponível para as bactérias envolvidas no processo de nitrificação, e assim, ocasionado uma baixa produção de NO_3^- (Sigua et al., 2016). O aprisionamento físico do íon NH_4^+ na estrutura porosa do BC (Jassal et al., 2015) devido à ampla variedade de tamanho de poros existentes no BC (Spokas et al., 2011; Clough et al., 2013) tem sido também citada.

Considerando que o BC pode adsorver N a partir de formas inorgânicas, esse material pode atuar como um fornecedor de N de liberação controlada para as plantas quando aplicado ao solo e/ou em compostagem. Portanto, o entendimento do mecanismo de adsorção e liberação de N a partir de formas orgânicas e inorgânicas se torna necessário para poder inferir o comportamento dos FC no solo. Nesse contexto, o objetivo principal desse estudo foi investigar o potencial de adsorção e dessorção de N na forma de sulfato de amônio $(NH_4)_2SO_4$ em finos de carvão, em solo e em composto de dejetos líquidos de suíno produzido com e sem a presença de FC.

2. Material e métodos

2.1. Adsorventes empregados

Neste estudo, foram coletados resíduos de carvão vegetal (frações menores que 8 mm) provenientes da produção de carvão vegetal os FC, como descrito no Capítulo III. O solo empregado para a realização dos ensaios de adsorção foi um Argissolo Vermelho distrófico típico (EMBRAPA, 2006), coletado sob Campo Nativo na Estação Experimental Agronômica (EEA/UFRGS) (30º05'22" S e 51º39'08" W) Eldorado do Sul, RS. Foram

realizadas amostragens de solo da camada de 0 – 10 cm e caracterizado (Capítulo IV).

Os compostos humificados utilizados nos ensaios de adsorção foram produzidos em casa de vegetação do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (30º04'26''S e 51º08'07''W) localizada no município de Porto Alegre, RS, por meio de compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) em pequena – escala (maiores destalhes estão descritos no Capítulo III). Foram utilizados dois tipos de compostos: SFC que foi produzido a partir de uma mistura de serragem e maravalha e DLS e FC9 no qual foram utilizados os mesmos substratos de SFC porem com adição de FC. As características dos adsorventes utilizados estão apresentadas no Capítulo III.

2.2. Caracterização dos adsorventes

2.2.1. Análises físico-químicas

O teor de carbono (C) e de nitrogênio (N) total dos adsorventes foi determinado por combustão seca (Thermo Fisher Scientific - Flash EA1112, limite de detecção = 0.01%). O teor de C, hidrogênio (H) e N do adsorvente FC foi determinado por combustão seca em analisador LECO CHN628. O teor de oxigênio (O) foi obtido por diferença para uma base livre de cinzas e determinaram-se as razões molares O/C e H/C (Capítulo III e Capítulo IV). Os teores de cinzas, voláteis e carbono fixo foram determinados segundo a norma ASTM D-1762-64 adaptada por Oliveira (1982). A superfície específica dos FC foi determinada por adsorção de nitrogênio (N_2) e segundo o método de Quirk (1955), conforme descrito no Capítulo III páginas 31 e 32. A CTC de FC, e FC9 foi determinada conforme método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2007) e a CTC do solo e dos compostos SFC, conforme Tedesco et al. (1995).

2.2.2. Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C - estado sólido (^{13}C RMN CPMAS)

Previamente à espectroscopia de ^{13}C RMN/CPMAS a amostra de solo foi desmineralizada com solução de HF 10% (v/v) segundo o procedimento descrito por Gonçalves et al. (2003). Esse procedimento tem como objetivo enriquecer em C a amostra e também diminuir os teores dos elementos paramagnéticos que podem interferir na obtenção do sinal dos grupamentos de C. Amostras de 5 g de solo foram colocadas em tubo de centrífuga e agitadas mecanicamente por 2 h com solução de HF 10% (v/v). A suspensão foi centrifugada (1950 g) por 10 min e logo após o sobrenadante foi removido e descartado. Tal procedimento foi repetido seis vezes e o material restante no tubo de centrífuga foi lavado seis vezes com água destilada. Em seguida, o material foi seco em estufa a vácuo a 50 ºC e moído em gral de ágata.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (^{13}C RMN) das amostras desmineralizadas de solo, dos compostos humificados (SFC e FC9) e dos FC foram obtidos em espectrômetro Bruker BioSpin GmbH (100.6 MHz) usando rotor de zircônio de 4 mm OD com tampas Kel-F (12,5 e 13,5 kHz). As medidas foram realizadas com tempo de contato de 1 ms, com largura do pulso de 1H de 90° de 6,6 µs e intervalo entre pulsos de 200 a 300 ms. Dependendo do teor de C nas amostras, 3.353 a 10.198 scans foram acumulados, sendo utilizada uma largura de linha de 50 a 100 Hz.

Os deslocamentos químicos foram reportados em relação ao tetrametil-silano (0 ppm), o qual foi ajustado com glicina (C carboxila = 176,04 ppm), e suas respectivas atribuições foram feitas segundo segundo Knicker e Lüdeman, (1995): 0–45 ppm, C-alquil; 45–110, C-O–Alquil; 110–160 ppm, C-aromático; 160-220, C-carboxílico. A intensidade relativa (%) do sinal de cada grupo funcional foi obtida por integração da respectiva região espectral, por meio do software MestreNova 12.0.

2.3. Ensaios de sorção

Ensaios em batelada foram conduzidos para avaliar o potencial de adsorção de nitrogênio (N) na forma de sulfato de amônio em solo, FC e nos compostos SFC e FC9. Em tubos de centrífuga de 50 mL foram pesados os seguintes adsorventes: solo (5 g); FC (0,2 g); uma mistura de solo (5 g)+ FC (0,2 g); uma mistura de solo (5g) + SFC (0,1 g) e outra mistura contendo solo

(5g) + FC9 (0,1g). A quantidade dos adsorventes foi definida levando em consideração os estudos de Yang et al. (2015) e Hou et al. (2015). A escolha do composto FC9 foi considerando os melhores resultados obtidos no Capítulo III, referentes à redução das emissões de N_2O e ao teor de N quando da adição de FC.

Aos adsorventes foram adicionados 30mL de uma solução aquosa de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) em diferentes concentrações em meio de KCl 0,02 mol L^{-1} . Uma solução mãe de 100 mg L^{-1} de N-NH_4^+ de sulfato de amônio foi preparada e, a partir desta solução mãe, foram realizadas diluições obtendo - se as seguintes concentrações 0, 10, 30, 60 e 80 mg L^{-1} de N- NH_4^+. O pH da solução foi ajustado para 6,0 utilizando-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L^{-1} e de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L^{-1}.

Os sistemas foram submetidos à agitação orbital em agitador mecânico (150 rpm) durante 24 horas (Wang et al., 2010) sob temperatura constante de 25 ^oC. Posterior à agitação, as misturas foram centrifugadas a 1950 g por 10 minutos e o sobrenadante filtrado em filtro de papel de 0,45µm. A concentração de NH_4^+ no sobrenadante foi determinada imediatamente após filtração em Cromatógrafo iônico Metrohm 883 Basic IC. Os ensaios de sorção foram realizados em triplicata para cada ponto da isoterma.

A quantidade de N-NH_4^+ adsorvido foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\boldsymbol{Qads} = \frac{(\boldsymbol{C_0} - \boldsymbol{C_{eq}})}{\boldsymbol{m}} * \boldsymbol{V} \qquad (1)$$

Onde: Q_{ads} é a quantidade de NH_4^+ adsorvido pelo adsorvente em mg kg^{-1}, C_0 é a concentração inicial de NH_4^+ na solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração final de NH_4^+ após o processo de sorção (mg L^{-1}), *m* é a massa de adsorvente (kg), e *V* é o volume da solução de N-NH_4^+ (L).

2.4. Modelos de isotermas de adsorção

Com os valores determinados na fração sólida (Q_{ads}) e em solução de equilíbrio (C_{eq}) foram plotadas isotermas e os dados ajustados a modelos de equilíbrio de adsorção descritos pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu.

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico que considera adsorção em monocamada e um número finito de sítios ativos (Langmuir, 1918). A equação geral do modelo de Langmuir é dada pela Equação 2:

$$\boldsymbol{Qads} = \frac{\boldsymbol{Qmax} * \boldsymbol{K_L} * \boldsymbol{C_{eq}}}{\mathbf{1} + \boldsymbol{K_L} * \boldsymbol{C_{eq}}} \quad (2)$$

Onde: Qads é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg kg^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg kg^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (mg L^{-1}) e Ceq representa a concentração de equilíbrio de adsorbato (mg L^{-1}).

A Equação de Langmuir ainda pode ser representada pela forma linearizada, (Equação 3).

$$\frac{\boldsymbol{C_{eq}}}{\boldsymbol{Q_{ads}}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Qmax^{KL}}} + \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Qmax}}\ \boldsymbol{C_{eq}} \quad (3)$$

Após linearização da equação (C_{eq}/Q_{ads} em função de C_{eq}) os parâmetros de adsorção de Langmuir Q_{max} *e* K_L foram determinados a partir do cálculo do coeficiente linear e angular da respectiva equação da reta construída.

Por meio do parâmetro K_L de Langmuir foi determinado um coeficiente de partição em relação ao teor de C orgânico do adsorvente (K_{OC}, L kg^{-1} C), sendo calculado pela equação: $K_{OC} = (K_L/C) \times 1.000$, onde C representa o teor de C orgânico do adsorvente (g kg^{-1}).

A isoterma de Freundlich, por sua vez, assume a existência da adsorção em multicamadas e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferente sendo representada pela Equação 4.

$$\boldsymbol{Qads = K_F * C_{eq}^{\frac{1}{n}}} \quad (4)$$

Onde: Q_{ads} é a quantidade adsorvida no equilibrio em mg kg^{-1}; Ceq é a concentração do adsorbato no equilíbrio em mg L^{-1}; K_F é a constante de Freundlich (mg kg^{-1}) (mg L^{-1}). O fator 1/n está relacionado à intensidade de adsorção; valores entre 0,1 e 1 indicam um ambiente favorável a adsorção, enquanto que valores > 1 indicam que a reação não ocorre. K_F e 1/n são parâmetros experimentais e tem relação direta com a capacidade de adsorção do material adsorvente.

A equação de Freundlich também pode ser representada na forma linear segundo a Equação 5.

$$log_{Qads} = logK_F + \frac{1}{n}\, log\ Ceq \quad (5)$$

Os parâmetros de adsorção de Freundlich (K_F *e* n), foram obtidos a partir do coeficiente linear e angular de uma reta construída a partir de log_{Qads} versus $log_{Ceq.}$

A isoterma de Liu corresponde à combinação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Hill e é expressa pela Equação 6 (Liu et al., 2003).

$$Qads = \frac{Q_{max}(k*C_{eq})^{nL}}{1+(k*\ C_{eq})^{nL}} \quad (6)$$

Onde: Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg kg^{-1}), k é a constante de equilíbrio de Liu (mg L^{-1}) e *nL* é um expoente adimensional. Em concentrações baixas do adsorbato, o modelo assume a

forma de Freundlich, e, em altas concentrações do adsorbato, o modelo assume a forma de Langmuir em monocamadas.

2.5. Estudos de dessorção

Após os ensaios de adsorção e separação do sobrenadante, aos adsorventes foram adicionados 30 mL de solução de KCl 0,02 mol L^{-1} e as suspensões submetidas à agitação orbital por 24 h em agitador mecânico orbital (150 rpm) sob temperatura constante de 25 ^{o}C. Os ensaios foram realizados em triplicata. Posterior à agitação, as misturas foram centrifugadas a 1950 g por 10 minutos e o sobrenadante filtrado em filtro de papel de 0,45µm. A concentração de NH_4^+ dessorvida no sobrenadante foi determinada em Cromatógrafo iônico Metrohm 883 Basic IC.

Com os valores determinados na fração sólida (Q_{des}) e em solução de equilíbrio (C_{eq}) foram plotadas isotermas e os dados ajustados a modelos de equilíbrio de adsorção descritos pelas isotermas de Langmuir (Equação 2) e Freundlich (Equação 4).

O coeficiente de histerese ($H= (1/n_a/1/n_d)$) foi calculado dividindo-se os valores de $1/n_a$ estimados pelo modelo de Freundlich no processo de adsorção e pelos valores de $1/n_d$ (Freundlich) do processo de dessorção (Peruchi et al., 2015).

2.6. Tratamentos termodinâmicos dos dados de sorção

A energia de Gibbs livre padrão condicionável de sorção ($\Delta G_c°$) foi calculada para todos os sistemas, a partir da Equação 7:

$$\Delta G_c° = - RT\ln K_F \qquad (7)$$

A constante K_F foi obtida a partir dos dados experimentais, empregando- se o modelo de Freundlich, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) e T é a temperatura (Kelvin) e $\Delta G_c°$ será chamado de “condicional” uma vez que foi obtido a partir de concentrações aplicadas à interface sólido- líquido.

2.7. Tratamentos dos dados

Os modelos de equilíbrio foram ajustados utilizando-se um método linear e não linear a partir dos mínimos quadrados com o auxílio do Programa Origin Pro 8.0. Os critérios utilizados para a escolha do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais foram o coeficiente de determinação ajustado (R^2 adj) e uma função de erro (F_{error}) (Cardoso et al., 2011). O F_{error} é definido como a diferença entre a quantidade de amônio adsorvido e/ou dessorvido, predito pelos modelos (Langmuir, Freundlich e Liu) e os valores mensurados experimentalmente. O R^2 adj e F_{error} foram determinados conforme as Equações 8 e 9 descritas a seguir.

$$R^2\ adj = 1 - \left(\frac{\sum_i^n\ (Q,exp - Q\ model)^2}{\sum_i^n\ \ (Q,exp - \overline{Q},\exp)^2}\right) * \left(\frac{n-1}{n-p}\right) \quad (8)$$

$$F_{error} = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p}\right) * \sum_i^n\ (Qexp - Qmodel)^2} \quad (9)$$

Onde *Q,model* representa a Qads e/ou Qdes estimada pelo modelo*; Qexp* representa o valor de Qads/Qdes experimental, $\overline{Q_{exp}}$, é a média de Q_{ads} *e/ou* Q_{des} experimental, *n* representa o número de experimentos, enquanto *p* representa o número de parâmetros dos modelos (Cardoso et al., 2011).

Os modelos que apresentaram os valores mais baixos de F_{error} e valores de R^2 adj mais próximos de 1, são considerados os mais adequados para descrever o comportamento experimental. Os valores calculados de Q_{max} (triplicata) da isoterma de Langmuir foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de LSD 10% pelo programa estatístico Sisvar 5.1.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracteristicas dos adsorventes

3.1.1. Composição elementar

Os adsorventes empregados diferiram amplamente quanto ao teor de C (Tabela 2, página 32) que variou de 2,1% a 50%. O teor de C nos FC foi inferior ao de biochars produzidos especificamente para fins agrícolas em temperaturas baixas (300°C a 400°C), que usualmente varia de 56 a 69% (Yao et al., 2012; Gai et al., 2014). Esse resultado está associado à inexistência de controle de temperatura e tempo de pirólise durante sua produção, e também ao fato de ser um resíduo oriundo do carvão vegetal, produzido para fins energéticos. Segundo a IBI (*European Biochar Certificate* - 2014), para ser denominado de BC (material produzido especificamente para aplicação ao solo) a biomassa pirolisada deve apresentar em sua composição características como: teor de C > 50%, relação H/C e O/C menor que 0.7 e 0,4 respectivamente entre outras.

A relação H/C é utilizada como indicativo do grau de aromaticidade dos materiais e quanto menor seu valor maior o grau de aromaticidade (Jindo et al., 2014). A relação H/C dos FC >1 caracteriza um baixo grau de carbonização e aromaticidade (Tabela 3, página 64). O que está de acordo com a temperatura atingida (300ºC) durante a pirólise a que foi submetido os FC. Após o processo de pirólise, a biomassa tende a ser carbonosa, como consequência da degradação térmica da hemicelulose, o que leva a perda de parte do oxigênio e dos componentes aromáticos (Lee et al., 2013 ; Zheng et al., 2013). Assim, com o aumento da temperatura durante a pirólise a relação H/C tende a diminuir. Também, Veiga et al. (2017), encontrou valores da relação H/C >1, após tratamento térmico da biomassa de casca de café e madeira (*Corymbia citriodora e Eucalyptus urophyllade*). O valor de 0,43 para a relação O/C indica uma proporção considerável de grupos contendo oxigênio que não foram eliminados no processo de pirólise (Domingues et al., 2017).

Os valores da relação O/C e (O+N)/C, sugerem que os FC apresentam uma superfície mais hidrofílica e polar, e passível de adsorver cátions (Wang et al., 2015; Cui et al., 2016; Domingues et al., 2017). Esses resultados vão de encontro com a CTC (Tabela 1, página 29). Os valores observados para as relações H/C e O/C e (O+N)/C nos FC, estão de acordo com os esperados para *hidrochar* e *biochars* pirolisados lentamente em

temperaturas baixas (250 °C a 400°C) (Gai et al., 2014; Cui et al., 2016; Yang et al., 2017).

3.1.2. pH, superfície específica e CTC

O pH em água dos adsorventes variou na seguinte ordem solo< SFC< FC< FC (Tabela 3, página 64). O pH mais elevado dos FC pode ser atribuído à liberação de sais alcalinos oriundos da biomassa durante o período de pirólise (Chen et al., 2011;Yang et al.,2017).

A CTC dos FC é de 13,3 $cmol_c\ kg^{-1}$ sendo superior à CTC do solo (9,9 $cmol_c\ kg^{-1}$). Porém, ambos adsorventes apresentaram CTC menor aos observados para SFC e FC9 (Tabela 3, página 64). A CTC encontrada para os FC é compatível aos valores encontrados nos estudos de Jindo et al. (2014) e de Jassal et al. (2015) para BCs pirolisados em temperaturas que variaram de 300 a 450 °C. O valor encontrado para a SE_{BET} dos FC está de acordo com os resultados encontrados por Yao et al. (2012), para BC oriundo de resíduos de cana de açúcar, pirolisados a 300 °C. Geralmente, a superfície específica tende a aumentar com o aumento da temperatura (Gai et al., 2014) devido a formação de estruturas microporosas (Tian et al., 2016). Os FC utilizados em nosso estudo são compostos principalmente por mesoporos semelhante à estrutura porosa de BC produzidos de dejetos de suínos e palha de milho pirolisados em temperatura de 300 °C e 450 °C (Tsai et al., 2012; Gao et al., 2018) que apresentaram uma distribuição maior de mesoporos variando entre 3 a 5 nm.

3.1.3. Composição química dos adsorventes avaliados por ^{13}C RMN CP/MAS

Os espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS do solo, FC, SFC e FC9 são apresentados na Figura 23, e os resultados das integrações das áreas correspondentes aos principais grupos de C, na Tabela 9. De uma maneira geral, o solo e SFC apresentaram o mesmo padrão de espectro (Figura 22) com distribuição semelhante na contribuição dos diferentes grupos de C na intensidade do sinal de ^{13}C RMN.

Nas amostras de solo e SFC os grupos C-O-alquil apresentaram a maior proporção entre os grupos analisados variando de 54% a 77% (Tabela 9) Estes sinais indicam a presença de estruturas do tipo carboidratos, ésteres e álcoois (Paneque et al., 2017).

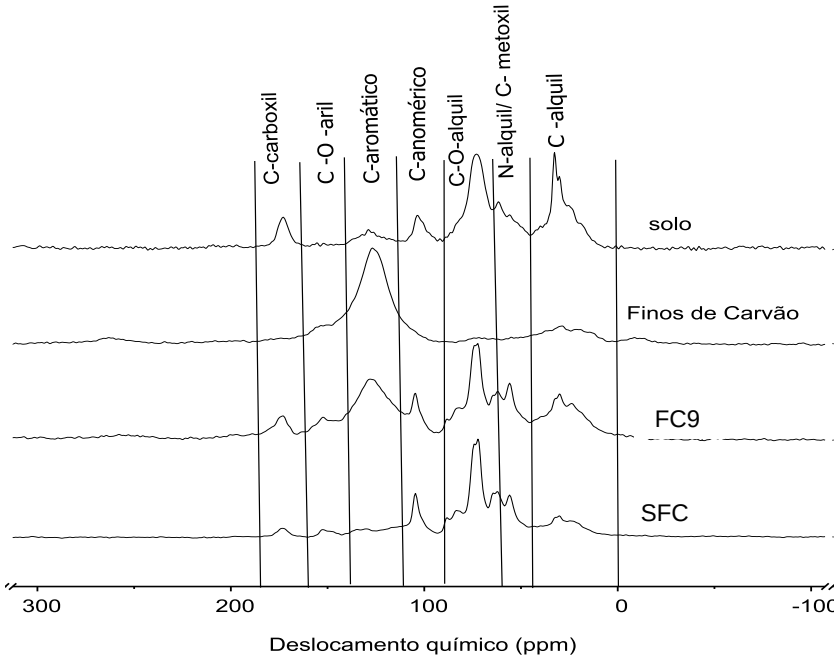


Figura 22. Espectros de ^{13}C RMN CP/MAS no estado sólido dos adsorventes: solo, finos de carvão (FC), composto humificado com e sem a presença de FC (FC9 e SFC).

A seguir o grupo C-alquil foi o mais abundante para o solo e SFC (28,7% a 15,2%), e, a presença de sinais nesta região (0-45 ppm) podem ser atribuídos à presença de lipídeos e peptídeos (Paneque et al., 2017). Ambos adsorventes apresentaram intensidades relativas baixas na região dominada pelo grupo C-aromático (9,8 a 7,7%) e C-carboxilíco (7,8% a 0,4%). Em SFC a proporção do grupamento C-carboxílico foi extremamente baixa em comparação aos demais adsorventes. Os adsorventes FC e FC9 apresentaram composição diferente do apresentado por solo e SFC.

Os FC foram amplamente dominados pelos grupos químicos C-aromáticos (68,9%), seguidos por C-alquil (14,1%), C-O-alquil (12,3) e C-carboxílico (6,4%). Há indícios da presença de grupos fenólicos (160 ppm) no espectro. Percebe-se sinais de baixa intensidade na região de 90-110 ppm,

atribuídos ao C anomérico (C1) de pentoses e hexoses, mas também derivados de C2 e C6 de lignina.

No FC9 a maior proporção observada é para a região (45-110 ppm) referente ao grupo C-O-alquil (42%), e o segundo sinal de maior contribuição é o grupo C-aromáticos (31% da intensidade total de ^{13}C), seguido do grupos C-alquil (19%), C-carboxílico (7,3%) (Tabela 9). Comparando-se os dois compostos resultam que a adição de FC à compostagem acarreta na maior proporção de grupos C-aromáticos e menor proporção de C-O alquil no produto final.

Tabela 9. Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por ^{13}C RMN e índices C-alquil/C-O-alquil e C-alquil/C-carboxilíco dos adsorventes: solo, finos de carvão (FC), composto humificado com e sem a presença de FC (FC e SFC).

ppm	C-alquil	C-O-alquil	C-aromático	C-carboxílico
	0-45	45-110	110-160	160-220
			(%)	
solo	28,7	53,7	9,8	7,8
FC	14,1	12,3	68,9	6,4
FC9	19	42,7	31	7,3
SFC	15,2	76,6	7,7	0,4

3.2. Adsorção do íon amônio

Os ajustes dos modelos testados encontram-se na Figura 23 e os dados obtidos dos ajustes na Tabela 10. Os modelos de Langmuir e de Freundlich se mostram adequados para descrever o comportamento do processo de adsorção de $N\text{-}NH_4^+$ em FC, solo, FC9+solo e FC+solo. No entanto, para identificar o modelo de isoterma de melhor ajuste, além do R^2_{adj} também foi analisada a função de erro (F_{error}). Considerando o R^2_{adj} (mais próximos de 1) e os baixos valores de F_{error}, o modelo de Freundlich proporcionou um melhor ajuste aos dados experimentais.

A quantidade máxima adsorvida ($Q_{máx}$) de $N\text{-}NH_4^+$ estimada pela isoterma de Langmuir decresceu na ordem FC >FC9+solo ≅ FC+solo > solo ≈ SFC+solo. Valor inferior de capacidade máxima de adsorção de NH_4^+ em

biochars (de cama de aves e de madeira) produzidos a 400 C° foram observados por Tian et al. (2016) permanecendo em média de 555,5 mg kg^{-1} e 104,5 mg kg^{-1} respectivamente.

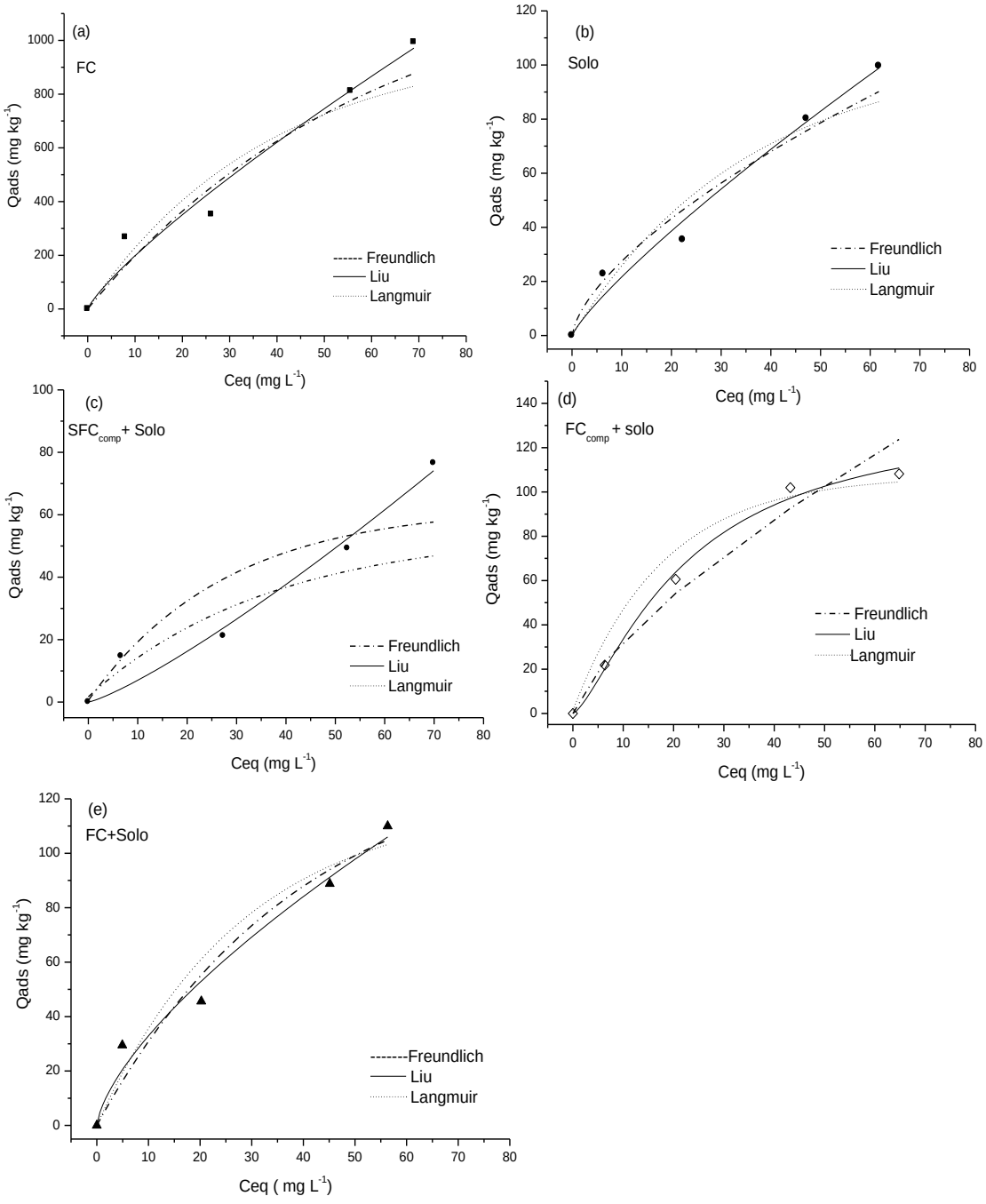


Figura 23. Isotermas de adsorção de $N\text{-}NH^{+}_{4}$ em diferentes misturas: finos de carvão (FC) (a) solo (b), em composto orgânico de dejetos de suínos com e sem a presença de FC (SFC e FC9) (c e d) e solo com adição de FC (e).

Desta forma, nossos resultados sugerem que a presença dos FC nas misturas potencializou a adsorção de N-NH_4^+, contribuindo para a retenção de N no sistema.

Os coeficientes de determinação R^2_{adj} para o modelo de Langmuir foram menores para solo, FC, FC+solo e SFC+solo que os preditos para o modelo de Freundlich (Tabela 10), com exceção ao do adsorvente FC9+solo. Neste último, a adsorção de NH_4^+ pode ser melhor descrita pelo modelo de Freundlich, uma vez que o F_{error} foi menor para este modelo.

Tabela 10. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Liu obtidos a partir dos dados experimentais de adsorção de N-NH_4^+ para os adsorventes estudados.

Modelo de isoterma	Solo	FC	FC9+solo	FC+solo	SFC+solo
Langmuir					
Q_{max} (mg kg^{-1})	117,70^{c*}	1111,11^{a}	135,14^{b}	133,33^{b}	84,73^{c}
K_L (mg L^{-1})	0,04	0,42	0,05	0,06	0,03
R^2_{adj}	0,74	0,78	0,91	0,79	0,66
F_{error}	0,396	0,396	0,384	0,373	0,511
Freundlich					
K_F	6,11	65,37	6,29	10,69	4,61
1/n	1,53	1,63	1,40	1,76	1,81
R^2_{adj}	0,93	0,89	0,91	0,86	0,52
F_{error}	0,199	0,240	0,123	0,202	0,317
Liu					
Q_{max} (mg kg^{-1})	242,76	n.m	136,18	384,75	379,09
K (mg L^{-1})	0,006	0,000	0,013	0,001	0,001
n	1,24	0,82	1,38	0,64	1,21
R^2_{adj}	0,94	0,90	0,98	0,79	0,46
F_{error}	1,720	0,338	0,058	0,284	0,646

Q_{max}: capacidade máxima de adsorção; K_L: constante de Langmuir; K_F $^{(mg/kg)(L/mg)(1/n)}$: constante de adsorção de Freundlich; 1/*n*: intensidade de adsorção ou afinidade.*Significativo a 5% de probabilidade, teste LSD.**n.m= não mensurável

Outro trabalhos também verificaram que a sorção de NH_4^+ em BC poderia ser descrita por ambos os modelos (Liu et al., 2010), sugerindo que as interações entre o íon NH_4^+ e o BC seriam do tipo física, tais como ligações de van der Waal (Wang et al., 2015; Yang et al., 2017). Estes resultados foram atribuídos ao efeito conjunto da superfície específica e da superfície polar do

BC (Wang et al., 2015; Cui et al., 2016). Pela análise dos parâmetros relacionados com a energia de ligação (K_L de Langmuir), observa-se que o FC (K_L= 0,427) apresentou a maior afinidade pelo íon N-NH_4^+ em comparação aos demais adsorventes (K_L<0,060).

Para o modelo de Freundlich o R^2_{adj} foi maior que 0,86 para os adsorventes estudados (Tabela 10) exceto para o adsorvente SFC. O parâmetro K_F que está relacionado à capacidade de adsorção, decresceu na ordem FC > FC+solo> FC9+solo confirmando o resultado obtido com o modelo de Langmuir, e indicando a maior capacidade do FC em reter o íon NH_4^+.

Os valores de 1/*n* para os adsorventes estudados apresentaram valores maiores que a unidade indicando a presença de sítios de alta afinidade para o íon NH_4^+. Os valores de 1/*n* (1<1/*n<10)* obtidos pela isoterma de Freundlich confirmam que a adsorção de N-NH_4^+ é um processo favorável, indicando que o adsorbato prefere a fase sólida à líquida.

Para o modelo de Freundlich, valores de F_{error} variaram entre 0,123 a 0,317, porém, para o modelo de Langmuir esses valores foram superiores (>0,373). Os valores mais baixos de F_{error} sinalizam que a diferença entre os valores de Qads experimental e Qads predito pelo modelo Freundlich foram pequenas, comparadas ao modelo de Langmuir, indicando que o modelo de Freundlich descreve melhor os dados experimentais. Outros estudos, como o de Halim et al. (2012) e Zho et al. (2015) observaram que a adsorção do íon NH_4^+ em carvão ativado e carvão de bambu pode ser melhor descrita pela isoterma de Freudlich, o que é consistente com nossos resutados.

O índice K_{oc} (Tabela 11), decresceu na ordem solo > FC > FC+solo > FC9+solo > SFC+solo indicando que o solo possui sítios de MOS com maior afinidade de sorção comparado aos adsorventes com FC.

Considerando os valores de Q_{max} e de F_{error} (FC, solo, FC9+solo, FC+solo e SFC+solo) obtidos pelo modelo de Liu, conclui-se que o mesmo não se mostrou satisfatório para descrever o comportamento da adsorção do íon NH_4^+ nas condições experimentais do nosso estudo (Tabela 10).

3.3. Parâmetros termodinâmicos

Os valores negativos de energia livre de Gibbs condicionável ($\Delta G_c°$) obtidos nos ensaios de adsorção permaneceram em torno de -28,07 kJ/mol^{-1} a -34,64 kJ/mol^{-1} (Tabela 11). Valores negativos de $\Delta G°$, na faixa de 0 a -20 kJ/mol^{-1} indicam uma adsorção física e de -80 kJ/mol^{-1} a -400 kJ/mol^{-1} sugerem uma quimiossorção (Feng et al., 2013). Neste estudo, portanto, os valores de $\Delta G_c°$ sugerem que a adsorção do íon NH_4^+ para todos os adsorventes é predominantemte do tipo física.

Outro estudo (Kizito et al., 2015) de sorção de NH_4^+ proveniente de dejetos de suínos em BCs (produzidos a partir de casca de arroz e madeira pirolisados a 600°C) também encontraram valores negativos de $\Delta G°$ na faixa de -0 a -20 kJ/mol^{-1} confirmando que a adsorção do íon NH_4^+ dos dejetos ocorreu via mecanismo de adsorção física nos BCs.

Tabela 11. Coeficiente de partição (K_{OC}, L kg^{-1} C) e energia Livre de Gibbs condicionável (ΔG_c) da adsorção de NH_4^+ em solo, finos de carvão (FC), e nas misturas FC+solo, FC9+solo e SFC+solo (T=298,15).

Adsorvente	K_{OC} (L kg^{-1} C)	$\Delta G_c°$ kj mol^{-1}
Solo	2,14	- 28
FC	0,85	- 34
FC9+solo	0,14	- 28
FC+solo	0,10	- 30
SFC+solo	0,14	- 28

3.4. Possíveis mecanismos de adsorção do íon amônio nos FC

O mecanismo de adsorção é dependente das características químicas e físicas do adsorvente (superfície específica, estrutura porosa, polaridade, aromaticidade). Neste estudo, a capacidade de adsorção NH_4^+ excedeu a CTC dos FC sugerindo que a maior parte da sorção se deve ao aprisionamento físico do íon NH_4^+ na estrutura porosa do FC. Portanto, a interação do íon NH_4^+ com o FC não é principalmente via carga e sim do tipo física, ou seja, tipo ligações de van der Waal, e é confirmada pelo melhor ajuste da isoterma de Freundlich.

De acordo com Cui et al. (2016) a troca iônica contribui para a adsorção, e assim, a elevada CTC do biochar, influenciaria na maior capacidade de adsorção de NH_4^+. Neste caso, a CTC estaria atuando como fator chave na capacidade de adsorção (Zeng et al., 2013, Gai et al., 2014). No estudo de Yang et al. (2017) os valores de CTC para biochars (de palha de trigo e madeira de pinos) produzidos à 300°C e 550°C foram semelhantes (em média 29,7 $cmol_c\ kg^{-1}$), porém, distinta capacidade de adsorção. Por outro lado, Jassal et al. (2015) observaram que a capacidade de adsorção de NH_4^+ em BCs (de cama de aves e serragem de pinheiro) superaram os valores da CTC dos BCs, sugerindo o aprisionamento físico de NH_4^+ na estrutura porosa como principal mecanismo de adsorção.

No presente estudo, a quantidade máxima de adsorção de NH_4^+ via troca iônica em FC seria de 2,13 mg NH_4^+ kg^{-1} e no solo de 1,58 mg NH_4^+ kg^{-1} (1 $cmol_c$ de CTC adsorve 0,16 mg NH_4^+). Esses valores são bem inferiores aos observados nas isotermas para todos os adsorventes (Figura 23). Confirmando que outros mecanismos além da interação eletrostática estão atuando nesse processo. A elevada razão H/C e O/C dos FC (Tabela 3, página 64) indicam a existência de uma superfície com grupos polares contendo hidrogênio, as quais poderiam interagir com NH_4^+ via ligações de H. Porém, a composição química determinada por ^{13}C RMN (Tabela 9) indica elevada proporção de grupos aromáticos em comparação aos outros adsorventes. Conclui-se, portanto, que nesse substrato além de interações eletrostáticas (CTC) e ligações de H, a retenção do íon NH_4^+ ocorre via aprisionamento em poros (Kameyama et al., 2012; Gai et al., 2014; Takaya et al., 2016).

Para o solo, a elevada proporção de grupos C-O-alquil (Tabela 9) poderia ser responsável pela adsoção de NH_4^+ via ligações H. Naqueles substratos que contém FC, (FC+solo e FC9+solo) haveria, portanto, uma variedade de mecanismos atuando, ou seja, ligação via troca iônica e ligações de H (grupos C-O-alquil) e aprisionamento devido ao FC.

No substrato SFC+solo, onde ocorre a menor adsorção nas condições experimentais empregadas (Figura 24), ocorreu provavelmente um bloqueio dos sítios C O-alquil do composto devido à interação com a superfície do solo. Consequentemente os sítios de interação com o íon NH_4^+ seja via

troca iônica (CTC) e ligações de H (C-O-alquil) não estariam totalmente disponíveis.

Considerando os resultados deste estudo onde os FC se mostraram potencialmente eficientes na adsorção de N e os resultados observados no Capítulo III, onde a presença dos FC na compostagem reduziu a formação de oxido nitroso (N_2O) sua utilização torna–se uma opção promissora na mitigação das perdas gasosas durante a compostagem.

3.5. Dessorção do íon amônio

As isotermas de dessorção de $N\text{-}NH_4^+$ após extração com KCl 0,02 mol L^{-1} em solo, FC, e nas misturas FC+solo, SFC+solo e FC9+solo foram traçadas, utilizando o modelo linear (Apêndice 4) e os propostos por Langmuir e pelo modelo de Freundlich (Apêndice 5) (Tabela 12).

Tabela 12. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos dados experimentais de dessorção de $N\text{-}NH_4^+$ para os adsorventes estudados.

	Solo	FC	FC9+solo	FC+solo	SFC+solo
			Langmuir		
Q_{maxd} (mg kg^{-1})	116,20	384,61	128,2	151,51	94,33
K_{Ld} (mg L^{-1})	0,08	0,46	0,09	0,07	0,11
R_{adj}^2	0,69	0,53	0,89	0,74	0,81
F_{error}	0,401	0,418	0,483	0,400	0,413
			Freundlich		
K_{Fd}	2,31	123,04	4,02	1,55	4,21
$1/n_d$	0,77	1,08	0,85	0,65	0,83
R_{adj}^2	0,88	0,94	0,97	0,89	0,84
F_{error}	0,359	0,190	0,148	0,320	0,135
H ($1/n_a/1/n_d$)	1,98	1,50	1,64	2,78	2,12

Q_{maxd}: capacidade máxima de dessorção; K_{Ld}: constante de dessorção de Langmuir; $K_{Fd}^{(mg/kg)(L/mg)(1/n)}$: constante de dessorção de Freundlich; $1/n_d$: intensidade ou afinidade de dessorção; $1/n_a$ e $1/n_d$: intensidade ou afinidade de adsorção e dessorção da irespectivamente; H ($1/n_a/1/n_d$)= coeficiente de Histerese.

O modelo de Langmuir apresentou valores de coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) <0,89 e valores de F_{error} >0,400 (Tabela 12). O modelo de Freundlich apresentou valores mais altos de $R^2_{adj,}$ que variaram de 0,84 a 0,97. Considerando os valores de R^2_{adj} mais elevados e os valores de

F_{error} (Tabela 12), o modelo de Freundlich melhor se ajustou aos dados experimentais de dessorção para os adsorventes estudados.

O parâmetro $K_{Fdessorvido}$ (K_{Fd}) da isoterma de Freundlich que está relacionado à capacidade de dessorção, decresceu na ordem de FC> SFC+solo > FC9+solo > solo > FC+solo (Tabela 12). O processo de dessorção do íon NH_4^+, não seguiu a mesma ordem decrescente da adsorção FC > FC+solo > FC9+solo > solo> SFC+solo. O valor estimado de K_{Fd} para os FC foi superior ao valor obtido pelo K_F da adsorção (K_{Fa}= 65,37) (Tabela 10 e 12) sugerindo que o processo de dessorção do íon NH_4^+ envolve mecanismos com maior energia de ligação que a sorção (Barizon et al., 2005).

Os valores estimados pelo parâmetro de intensidade de dessorção $1/n_d$ foram menores em relação aos obtidos na adsorção ($1/n_d<1/n_a$), caracterizando o fenômeno de *histerese* ($H= 1/n_a/1/n_d$). Os valores mais altos de H decresceram na ordem FC+solo >, SFC+solo > solo > FC9+solo > FC (Tabela 12). O menor coeficiente de *histerese* ($H=1/n_a/1/n_d$) para FC e FC9+solo sinalizam a maior reversibilidade do processo de adsorção, em comparação aos outros adsorventes.

Por outro lado, os maiores coeficientes H indicam uma maior dificuldade do íon previamente sorvido ser dessorvido, e está relacionado a complexidade das interações entre as superfícies das partículas do solo e/ou composto e FC com o íon NH_4^+. Dessa forma, a capacidade de dessorção foi menor em FC+solo, SFC+solo e no solo, caracterizando uma liberação mais lenta do íon NH_4^+ para o sistema. Nossos resultados sugerem que a aplicação de FC juntamente aos demais substratos durante o processo de compostagem, pode contribuir para a sorção do íon NH_4^+, e, assim, potencializar a redução das fontes precursoras de N_2O, sem impedir sua posterior liberação para as plantas, devido à reversibilidade do processo (García-Jaramillo et al., 2015). Desta mesma forma que Zhou et al. (2015) também concluiram que a utilização do carvão oriundo de bambu como adsorvente é eficaz na remoção do íon NH_4^+ do sistema, diminuindo o efeito poluidor no ambiente.

4. Conclusão

Os modelos de Langmuir e de Freundlich descreveram adequadamente os dados de equilíbrio de adsorção de $N\text{-}NH_4^+$ obtidos experimentalmente. No entanto, o modelo de Freundlich proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais. A presença de FC no solo aumentou a retenção de N no sistema.

Os FC apresentaram a maior capacidade de adsorção entre os adsorventes, sendo 10 x maior que a capacidade máxima de adsorção do solo indicando que o FC quando adicionado ao solo pode atuar como um armazenador e/ou fornecedor de N para o sistema.

O principal mecanismo atuante na adsorção do íon NH_4^+ nas condições do nosso estudo parece ser adsorção física, ou seja, ligações de van der Waal, seguidos de interações eletrostáticas. As reações de sorção do íon NH_4^+ nos FC e FC9+solo são reversíveis, e, portanto, de baixa energia de retenção.

Desta forma, a utilização dos resíduos de finos de carvão apresenta-se como uma alternativa viável de uso, uma vez que, a produção de biochar envolve ainda um o elevado custo de produção. Além disso, os finos de carvão se mostraram potencialmente eficientes na adsorção e posterior liberação do íon amônio para o sistema.

CAPÍTULO VI - Avaliação de metodologia para determinação de formas de N-mineral em substratos contendo finos de carvão

1. Introdução

A alta exigência de nitrogênio (N) pelas plantas caracteriza esse nutriente como um dos principais fatores limitantes ao seu crescimento e desenvolvimento. Consequentemente, o uso intensivo de fertilizantes nitrogenados é essencial para suprir a demanda crescente da produção mundial de alimentos. Porém, o aumento de N na forma inorgânica leva a poluição de águas subterrâneas, eutrofização de rios, e emissão de GEE, especialmente o N_2O. Diante da intensificação da produção de alimentos, são necessárias novas estratégias de produção agrícola que busquem minimizar as perdas de N e os custos ambientais inerentes à produção agrícola (Steiner et al., 2008; Kammann et al., 2015).

O uso de material carbonáceo rico em C (BC) tem proporcionado efeitos positivos como o sequestro de carbono e melhoria da fertilidade do solo (van Zwieten et al., 2014). Esse material ao ser aplicado ao solo leva ao aumento de retenção de água, da agregação do solo e da produtividade de culturas agrícolas e reduz a disponibilidade de metais pesados e a emissão dos GEE (Wang et al., 2012; Kammann et al., 2015; Zhou e al., 2017). O interesse mais recente por este material carbonoso é seu potencial como adsorvente de N, especialmente nas formas de íon amônio (NH_4^+) e de nitrato (NO_3^-) e sua liberação subsequente para o ambiente (Wang et al; 2015; Yang et al., 2017).

Estudos realizados em laboratório com BC oriundos de diferentes biomassas e pirolisados em diferentes temperaturas, têm mostrado resultados controversos com relação à retenção e liberação destes íons. A aplicação de BC (fração de 0,5 a 1 mm) oriundo de casca de amendoim pirolisado a 600°C em solo arenoso reduziu efetivamente a lixiviação de NH_4^+ (35%) e de NO_3^- (34%) em condições de laboratório (Yao et al., 2012). No estudo de Hollister et al. (2013) a capacidade de adsorção do íon NO_3^- em BC (produzidos a 350 e 550 °C) oriundo de milho (Zea mays L.) e de carvalho (*Quercus spp*) foi baixa. Semelhante aos resultados de Kameyama et al. (2011) utilizando BC de bagaço de cana-de-açúcar produzido entre 400°C a 600°C (granulometria de 0,25-0,5 mm) em seu experimento de sorção. No entanto, neste mesmo estudo a capacidade sortiva do íon NO_3^- foi expressiva em BC pirolisado em temperatura acima de 700°C. Resultados semelhantes foram observados por Gai et al. (2014) em BCs produzidos a partir de três subprodutos agrícolas (resíduos de milho, trigo e casca de amendoim) em temperaturas que variaram de 400°C a 700°C.

A capacidade de adsorção de N-inorgânico é comprovada, no entanto, com relação à disponibilidade do N retido alguns trabalhos demonstram que a metodologia aplicada não é compatível para o uso com BC. Em estudo realizado com diferentes tipos de BCs (pirolisados em 250°C a 600°C) ($\leq$ 0,85 mm) Takata et al. (2016) verificaram que a dessorção do íon NH_4^+ foi baixa após extração com solução KCl 0,01 mol L^{-1} (por 24h), como também observado por Saleh et al. (2012) em seu experimento de dessorção NH_4^+ com BC de casca de amendoim pirolisada a 450°C, porém utilizando uma solução extratora de KCl 2 mol L^{-1} por 2h. Os autores atribuíram esse fato ao aprisionamento do íon na estrutura porosa dos BCs, e desta forma não acessível à extração com solução salina (KCl). Por outro lado, Saleh et al. (2012), não descarta a possibilidade do uso de outros extratores ou métodos de extração para liberara o NH_4^+ retido ao invés do comumente utilizado na liberação do NH_4^+ trocável. Também, Jassal et al. (2015) observaram que quantidades extremamente baixas de N-mineral (0,2 a 0,4 de N mg g^{-1}) foram liberadas após extração com KCl 1 mol L^{-1}, em BCs (oriundos de resíduos de madeira e cama de aves pirolisados em 400°C á 600°C). Além disso, os autores observaram que a quantidade liberada de NO_3^- foi três a quatro vezes

superiores em relação ao íon NH_4^+, sinalizando que este cátion encontrava-se fortemente adsorvido. Os resultados citados acima vão de encontro com os de Sika et al. (2014) que também observaram uma baixa recuperação do N-inorgânico via extração com solução de KCl 2M, em BC de madeira de pinus produzido a 450°C (frações < 2mm) após sua aplicação ao solo. Esses resultados foram atribuídos à adsorção física do N-inorgânico na estrutura microporosa do biochar, pela imobilização do N pela microbiota e/ou perdido por emissões gasosas.

As informações obtidas nos experimentos de sorção de N – inorgânico levam a indícios de que o N- inorgânico estaria sendo fisicamente adsorvido nos microporos presentes na estrutura do biochar permanecendo inacessível a extração com KCl 2 mol L^{-1} o que levaria à subestimação do teor de N extraível total (Kameyama et al., 2012; Yao et al., 2012). Esse fenômeno de aprisionamento dos íons contendo N nos poros do biochar pode levar a uma superestimação da fração de N imobilizada pela atividade microbiana (Güereña et al., 2015).

O método de extração químico mais difundido no meio agronômico para a determinação do N-mineral em solos é via solução KCl (1 mol L^{-1} ou 2 mol L^{-1}) (Li et al., 2012). Observa-se que este método de extração de N-mineral para solos (KCl 1 mol L^{-1} ou 2 mol L^{-1}) é amplamente utilizada para BC pela maioria dos laboratórios e pesquisadores (Bachmann et al., 2016). Devido à capacidade do biochar em adsorver formas de N-mineral via oclusão, a utilização do método de determinação de formas de N-mineral disponíveis em solos para BC é questionável (Taghizadeh-Toosi et al., 2012, Cao et al., 2017). Por outro lado, as baixas concentrações de NH_4^+ dessorvidas em BC após a extração com solução KCl 2 mol L^{-1}, também podem ser atribuídas a volatilização de NH_3 (Zeng et al., 2013). Em outro estudo de sorção de NH_4^+ em BC de madeira (produzido a 500°C), Wang et al. (2015) também observaram uma baixa recuperação de NH_4^+ (40% após extração com KCl 2M), o que foi atribuído a prévia volatilização de NH_3 e não pela forte interação entre o íon amônio e a superfície do BC tornando-o indisponível para as plantas. Assim torna-se relevante os estudos sobre a liberação dos íons NH_4^+ e NO_3^- via solução KCl 1 mol L^{-1} e 2 mol L^{-1}, considerando a diferente composição química e porosidade dos biochars em relação aos diferentes tipos de solos.

Diante destes entraves, ainda a poucos métodos utilizados em solos adaptados para BC. No entando, algumas adaptações de metodologias usualmente empregadas na avaliação das propriedades físico- químicas de solos têm ocorrido, como por exemplo, determinação da CTC (Brasil, 2007) e superfície específica (SE) (Mukherjee et al., 2011) (Tabela 2, página 32). A similaridade da produção e da composição química dos finos de carvão (FC) com o BC torna esse resíduo um promissor adsorvente de N. Nesse sentido o objetivo desse estudo é investigar a extractabilidade das formas de N-mineral previamente adsorvido pelo método padrão de extração com solução de KCl 1 mol L^{-1} nos finos de carvão, em solo e na mistura de FC e solo a fim de testar a aplicabilidade desse método para finos de carvão.

2. Material e métodos

2.1 Adsorventes utilizados: finos de carvão e solo

Os finos de carvão (FC) utilizados foram obtidos em carvoaria local e foram produzidos a partir da madeira da Acácia Negra (*Acacia mearnsii de Wildemann*). A produção deste material é realizada em fornos de alvenaria do tipo artesanal, proporcionando um ambiente pirolítico lento, em temperatura moderada (250°C a 400°C) e baixa concentração de oxigênio. Os detalhes da produção e caracterização dos FC estão descritos nos Capítulos anteriores (Tabela 2, páginas 32 e Tabela 3, página 64).

A análise elementar CHN dos FC foi realizada por combustão seca em analisador (LECO CHN628). O teor de oxigênio (O) foi obtido por diferença, após correção para base livre de cinzas. Os teores de cinzas, $C_{volátil}$ e C_{fixo} foram determinados segundo a norma ASTM D-1762-64 adaptada por Oliveira (1982). A superfície específica (SE) dos FC foi determinada por adsorção de nitrogênio (N^2) (Micromeritics TristarII 3020), por meio de isotermas de adsorção de N^2, e também segundo metodologia descrita por Quirk, (1955). A porosidade específica foi analisada pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda – 1951). Mais informações em relação às análises estão descritos no Capítulo III e VI.

Foram coletadas amostras na camada de 0-10 cm de um Argissolo Vermelho distrófico típico (EMBRAPA, 2006), sob Campo Nativo na Estação Experimental Agronômica (EEA/UFRGS) (30º05'22" S e 51º39'08" W), localizada em Eldorado do Sul, RS conforme descrito no Capítulo IV. O teor de C e de N total dos foi determinado por combustão seca (Thermo Fisher Scientific - Flash EA1112, limite de detecção = 0.01%).

A CTC do solo foi realizada segundo Tedesco et al. (1995) e a CTC de FC foi determinada segundo o método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2007). O solo e os FC foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C (Capítulos III e IV). O pH em água destilada (pH_{H2O}) nos FC e solo foi determinado na proporção sólido:solução 1:10 (Digimed DM-20).

2.2. Ensaios de adsorção de N-mineral

A uma massa de amostra (2 g de solo, 0,2 g de FC e na mistura de FC 0,2 g +solo 2 g) foram adicionadas 30 mL de solução de NH_4Cl e de KNO_3 na concentração de 50 mg L^{-1} de N usando como eletrólito suporte solução de KCl 0.01 mol L^{-1}. O pH das soluções foi ajustado para 8,0 (similar ao pH do DLS) utilizando-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L^{-1} e ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L^{-1}.

Os sistemas foram submetidos à agitação horizontal em agitador mecânico orbital (150 rpm) durante 24 horas (Wang et al., 2010) sob temperatura constante de 25 ^{o}C. Posterior à agitação e após decantação, a suspenção foi centrifugadas a 1529 g por 10 minutos e o sobrenadante filtrado em filtro de papel de 0,45µm. Uma alíquota de 20 ml da solução filtrada foi retirada para a determinação da concentração de NH_4^+ pela adição de óxido de magnésio (MgO) e de NO_3^- após a adição de liga de Devarda (Tedesco et al.,1995). As respectivas concentrações foram determinadas em destilador de arraste de vapor semi-micro Kjeldahl. O pH do sobrenadante foi medido ao final do processo de adsorção e da dessorção. Os ensaios foram realizados em triplicata.

A quantidade de N-mineral adsorvida foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} * V \quad (1)$$

Onde: q é a quantidade de NH_4^+/NO_3^- adsorvido pelo adsorvente (mg kg^{-1}), C_0 é a concentração inicial de NH_4^+/NO_3 na solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração final de NH_4^+ e de NO_3^- após o processo de adsorção (mg L^{-1}), *m* é a massa de adsorvente em kg, e *V* é o volume da solução (L) de NH_4^+ e de NO_3^- usada na adsorção.

2.3. Ensaios de dessorção de N-mineral

Posteriormente aos ensaios de adsorção de N-mineral, ao material remanescente nos tubos Falcon de centrifuga foram adicionados 20 mL de solução de KCl 1 mol L^{-1} (solução e concentração comum para a determinação do N- mineral para solos (Zhang et al., 2015)). A seguir as suspensões foram submetidas à agitação em diferentes intervalos de tempos: 0, 30, 60, 120 e 180 minutos em agitador horizontal mecânico orbital (150 rpm) sob temperatura constante de 25 ^oC. O sobrenadante coletado nos respectivos intervalos de tempos após decantação, foi filtrado em filtro de papel de 0,45µm. A determinação da concentração de $N\text{-}NH_4^+$ e de $N\text{-}NO_3^-$ foi realizada conforme Tedesco et al. (1995), e as respectivas concentrações foram determinadas em destilador de arraste de vapor semi-micro Kjeldahl. Apenas uma extração com a solução de KCl 1 mol L^{-1} foi realizada em cada intervalo de tempo.

Os resultados da quantidade dessorvida de NH_4^+ e de NO_3^- foram calculados de acordo com a Equação 2.

$$q_t = (C_0 - C_t)\, V/M \quad (2)$$

Onde: q_t (mg kg^{-1}) é a quantidade dessorvida num dado tempo; C_0 é a concentração inicial de NH_4^+/NO_3 na solução (mg/L^{-1}) e C_t é a concentração de NH_4^+/NO_3 no tempo t (mg/L^{-1}) *m* é a massa de adsorvente em kg, e *V* é o volume da solução (L) de NH_4^+ e de NO_3^- usada na dessorção.

Os dados obtidos experimentalmente da dessorção do íon NH_4^+ e de NO_3^- foram ajustados a modelos cinéticos e os parâmetros determinados da cinética foram relacionados com as características dos adsorventes.

2.4. Modelos cinéticos de liberação do N-mineral

2.4.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Chen et al., 2011) também conhecido como Equação de Lagergren, assume que a taxa de liberação do adsorbato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido.

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela Equação 3.

$$\log(\mathrm{qe} - \mathrm{qt}) = \log qe - \frac{k_1 t}{2{,}303} \qquad (3)$$

Em que q_e e q_t são as quantidades de NH_4^+ e de NO_3^- dessorvidas (mg kg^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de dessorção (min^{-1}).

2.4.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Ho et al., 1998) assume que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Ho and McKay, 1999).

O modelo linearizado de pseudo-segunda ordem é representado pela Equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}\, t \qquad (4)$$

na qual k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (kg mg min^{-1}) e q_e e q_t são as quantidades dessorvida de NH_4^+ e de NO_3^- em (mg kg^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min).

A constante k_2 do modelo pseudo-segunda ordem, foi utilizada para calcular a velocidade de dessorção inicial h (mg g^{-1} min^{-1}) para t→0, conforme a Equação 5.

$$h = k_2 \, q_e^2 \qquad (5)$$

2.4.3. Modelo Cinético de Elovich

A Equação de Elovich tem sido extensivamente aplicada à análise cinética de processos que envolvem a quimissorção. Segundo Li et al. (2010) e Wu et al. (2009) a equação é adequada para sistemas cuja superfícies de adsorção são heterogêneas. O modelo linearizado de Elovich é representado pela Equação 6.

$$q_t = \beta(ln\alpha\beta) + \beta(lnt) \qquad (6)$$

Onde β é a constante de dessorção (kg mg^{-1}), α é taxa inicial de dessorção (mg kg^{-1} min^{-1}) e q_t é a quantidade dessorvida (mg kg^{-1}) no tempo t (min).

2.4.4. Modelo de Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula (Yang et al., 2011) permite determinar a velocidade de dessorção da partícula, e é expresso pela equação (7).

$$q_t = k_{dif} t^{0,5} + C \qquad (7)$$

Onde k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula (mg kg^{-1} $min^{-1/2}$), q_t é a quantidade dessorvida (mg kg^{-1}) no tempo t (min), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg kg^{-1}). O valor de k_{dif} é obtido pelo parâmetro angular e o valor de C do parâmetro linear da equação do gráfico q_t versus $t^{0,5}$. Os valores de C estão relacionados à espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

2.5. Tratamentos dos dados

Os modelos de equilíbrio foram ajustados utilizando-se a forma linear a partir dos mínimos quadrados com o auxílio do Programa Origin Pro 8.0. Os critérios utilizados para a escolha do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais foram o coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo (*Er*). O erro relativo foi determinado conforme a Equação 8 descrita abaixo.

$$\mathrm{Er}\ (\%) = \left(\frac{\mathrm{qt\ calc} - \mathrm{qt\ exp}}{\mathrm{qt\ exp}}\right) \qquad (8)$$

Onde q_t experimental (qt_{exp}) representa o valor obtido dos dados experimentais (mg kg^{-1}) e qt calculado (qt_{calc}) representa o valor teórico previsto pelo modelo (mg kg^{-1}). Quanto mais baixo o valor de *Er*, melhor o ajuste dos dados experimentais ao valor obtido pelo modelo.

3. Resultados e discussão

3.1. Cinética de liberação do N- mineral

3.1.1. Adsorção de NH_4^+ e de NO_3^- em finos de carvão e solo

A quantidade sorvida de N-mineral nos FC e no solo isoladamente e na mistura FC+solo está apresentada na Tabela 13. A capacidade de sorção do íon NH_4^+ decresceu na ordem FC > solo > FC+solo. Provavelmente a maior CTC dos FC (Tabela 3, página 64) e o aprisionamento físico do íon nos poros do FC (< 7,3 nm indicando maior presença de mesoporos) (como observado no Capítulo V), tenham ocasionado o aumento da retenção desse cátion. Interessante observar que a sorção do íon NH_4^+ ao solo foi 1,6 vezes maior quando da aplicação de FC ao solo.

O comportamento da adsorção do íon NO_3^- para os três adsorventes testados foi semelhante ao observado para o íon NH_4^+, decrescendo na ordem de FC > solo> FC+solo (Tabela 13). Os FC apresentaram um elevado potencial de retenção do íon nitrato (1016,3 mg kg^{-1}) quando comparado ao solo (114,4 mg kg^{-1}) e à mistura de FC+solo (97,2 mg kg^{-1}).

A adsorção de NO_3^- no FC provavelmente esteja associada a ligações de H com os grupos funcionais de superfície, como também ao seu aprisionamento na estrutura porosa (Kameyama et al., 2012; Libutti et al., 2016; Hagemann et al., 2017). Em relação ao solo, provavelmente o pH mais ácido (Apêndice 6) tenha favorecido a adsorção do ânion NO_3^- nos sítios de troca carregados positivamente. Tanto para o íon NH_4^+ como para NO_3^- a mistura FC+solo apresentou menor capacidade sortiva (Tabela 13). A interação entre compostos orgânicos lábeis de FC e superfície dos minerais do solo (Libutti et al., 2016), como também a interação FC e solo, pode ter bloqueado os sítios de adsorção para ambos os íons nos dois adsorventes (FC e solo). Como resultado a quantidade adsorvida diminuiu nesse adsorvente composto. Ao mesmo tempo em que a presença dos grupos funcionais negativos na superfície dos FC também podem ter contribuído para a menor adsorção do íon NO_3^- (Kang et al., 2016), devido a geração de OH^- (em função do aumento do pH) competindo com o íon NO_3^- (Apêndice 6), limitando sua adsorção (Chintala et al., 2013).

Tabela 13. Quantidade adsorvida de N em finos de carvão (FC), no solo e na mistura de FC+solo após aplicação de NH_4Cl e de KNO_3

Adsorventes	N-Adsorvido (mg kg $^{-1}$)		QdMAXS (%)		Qd (t)	
	NH_4^+	NO_3^-	NH_4^+	NO_3^-	NH_4^+	NO_3^-
FC	1980,5a	1016,3a	25	73	60	60
Solo	235,7b	114,4b	91	80	30	60
FC+solo	144,5c	97,2c	61	85	60	80

Médias seguidas da mesma letra, nas colunas, não diferem entre si a 5 % pelo teste de LSD. Concentração inicial (C_0) = 50 mg L^{-1}; tempo de agitação = 24 h em 2 g de solo e 0,2 g de FC= finos de Carvão; T=25 ^{0}C. QdMAXS:quantidade máxima dessorvida do sorvido; Qd tempo de dessorção máxima.

3.1.2. Liberação do N – mineral

O comportamento de liberação do íon NH_4^+ foi diferenciado entre os adsorventes. Para os FC a quantidade máxima liberada de N-NH_4^+ com solução de KCl 1 mol L^{-1} (qt= 488,9 mg kg^{-1}) foi alcançada nos primeiros 60 min (Figura 24a), e manteve-se relativamente constante até os 200 min. Essa quantidade corresponde à cerca de 25% do total adsorvido (Tabela 13) o qual

foi liberado via extração com solução KCl 1 mol L^{-1} nos primeiros 60 min. Saleh et al. (2012) observaram valores muito baixos liberação de N-NH_4^+ (0,4% do total de NH_4^+ adsorvido) em BC oriundo de resíduos de casca de amendoim via extração com solução de KCl 1 mol L^{-1}.

No trabalho de Haider et al. (2016), apenas um quarto do total de N-NH_4^+ foi liberado de BC via extração com KCl 2 mol L^{-1} (27% de 51 mg kg^{-1}). Este fato que pode estar associado ao aprisionamento deste cátion nos poros do BC, sinalizando uma forte sorção e tornando o mesmo inacessível (provisoriamente), dependendo da distribuição do tamanho dos poros e do mecanismo de adsorção atuante (Kameyama et al., 2015).

Comportamento diferente foi observado no solo (Figura 24b) onde a liberação máxima de N-NH_4^+ foi atingida logo nos primeiros 30 min (q_t= 216,1 mg kg^{-1}) correspondendo aproximadamente a cerca de 91% do total adsorvido de NH_4^+ (Tabela 13).

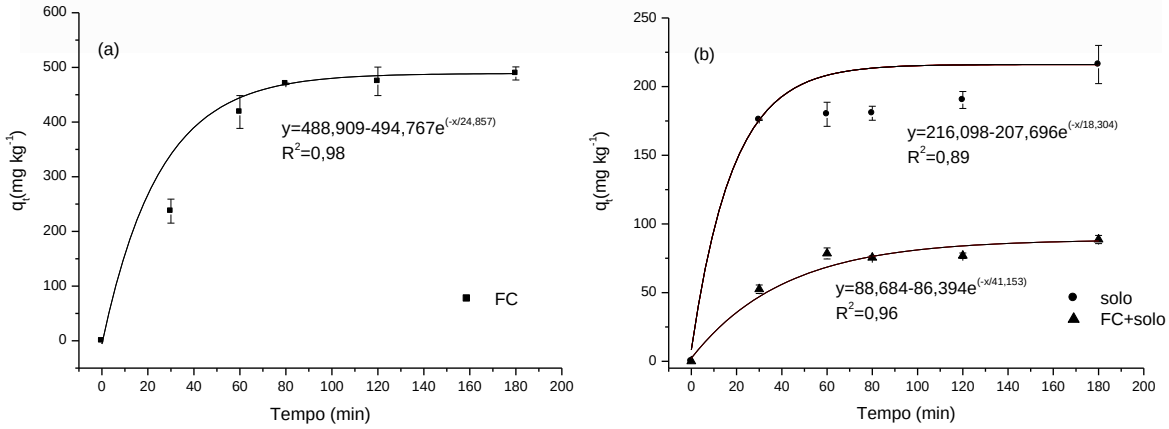


Figura 24. Cinética de liberação de N-NH_4^+, em finos de carvão (FC) (a), no solo e na mistura finos de carvão e solo (FC+solo) (b) em função do tempo. (Concentração inicial (C_0) = 50 mg L^{-1}; tempo de agitação = 24 h em 2 g de solo e 0,2 g de FC= finos de carvão; T=25 ^{0}C; dessorção: solução de KCl 1 mol L^{-1}).

Interessante observar que na mistura FC+solo (Figura 24b) a liberação máxima de N-NH_4^+ (88,7 mg kg^{-1}), ocorreu aos 60 min de agitação com a solução KCl 1 mol L^{-1}, e foi cerca de 61% do total adsorvido (Tabela 13). A partir desse tempo, não houve aumento relevante da liberação do íon amônio

até os 180 min. Infere-se, portanto, que apesar da elevada liberação do íon NH_4^+ no solo, na mistura de FC+solo uma parte dos íons NH_4^+ permaneceram aprisionados nos poros dos FC (Takata et al., 2016).

A Figura 25 apresenta a quantidade dessorvida de $N\text{-}NO_3^-$ durante o intervalo de tempo de 180 min, em FC, no solo e na mistura FC+solo. O comportamento da liberação de $N\text{-}NO_3^-$ em FC, no solo e FC+solo foi semelhante ao observado para a liberação de $N\text{-}NH_4^+$.

Os FC atingiram a quantidade máxima de liberação de $N\text{-}NO_3^-$ (q_t= 744,0 mg kg^{-1}), aproximadamente em até 60 min (Figura 25a) alcançando o equilíbrio a partir deste tempo. A liberação desse ânion foi em torno de 73% do total adsorvido (Tabela 13). Essa elevada liberação em comparação ao íon NH_4^+ pode ser atribuída a alta CTC e ao pH alcalino de FC (Apêndice 6). Assim, a retenção de aproximadamente 30% de NO_3^- adicionadas pode ser devido seu aprisionamento em poros dos FC (Kameyama et al., 2012; Chintala et al., 2013). Outra explicação para este resultado seria a extração de NO_3^- contido nas cinzas dos FC, que se formou durante sua produção (Gai et al., 2014).

A liberação do íon NO_3^- no solo (Figura 25b) seguiu o mesmo padrão de dessorção observado para FC. Porém, a quantidade liberada de $N\text{-}NO_3^-$ via solução KCl 1 mol L^{-1} aos 30 min foi de 83,1 mg kg^{-1} (60% do total adsorvido) chegando a 80% aos 60 min e alcançando o equilíbrio posteriormente. Cabe ressaltar que aos 30 min a mistura de FC+solo liberou apenas 29% do total adsorvido de NO_3^-.

Na mistura de FC+solo (Figura 25b) a liberação máxima do íon NO_3^- foi atingida após 80 min de agitação (q_t = 82,7 mg kg^{-1}) correspondendo a 85% do total adsorvido (Tabela 13), estabilizando-se a partir desse período. A presença de FC ao solo conduziu à liberação mais lenta do íon para a solução. Esse fato pode estar associado à distribuição do tamanho dos poros em FC contribuindo para a “imobilização temporária” do íon NO_3^- (Haider et al., 2016).

Comparando-se os três adsorventes, resulta que os FC, assim como a mistura FC+solo, necessitaram de um tempo maior para atingir a quantidade máxima de liberação do íon NO_3^- em relação ao solo utilizado isoladamente.

Um aspecto a ser considerado seria de que o íon NO_3^- estaria imobilizado fisicamente nos FC (Case et al., 2012; Jassal et al., 2015) e, assim, inacessível à extração salina (KCl 1 mol L^{-1}).

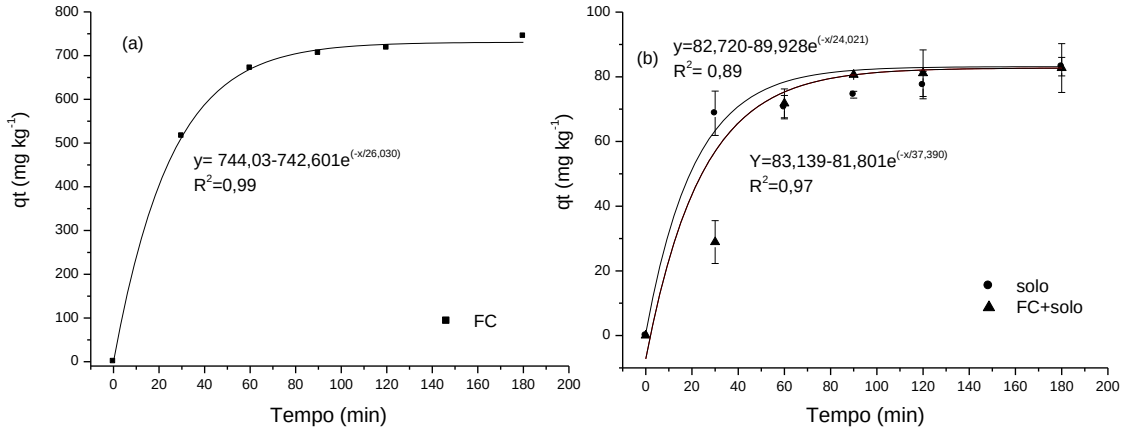


Figura 25. Cinética de liberação de N-NO_3^-, em finos de carvão (FC) (a), no solo e na mistura finos de carvão e solo (FC+solo) (b) em função da variação do tempo. (C_0 = 50 mg L^{-1}; tempo de agitação = 24 h em 2 g de solo e 0,2 g de FC= finos de carvão; T=25 ^{0}C; dessorção: solução de KCl 1 mol L^{-1}

Em estudo realizado por Hagemann et al. (2017), a aplicação de BC ao solo promoveu a liberação de apenas 58% do N-NO_3^- extraível via solução KCl 2 mol L^{-1} (utilizando extrações sequenciais). Também, Haider et al. (2016) relatam que o método padrão de extração (via solução KCl 2 mol L^{-1}- 1h) foi ineficiente para determinar a quantidade de N-NO_3^- extraível liberada do BC oriundos de resíduos de madeira (550 °C a 600°C).

A apartir dos resultados obtidos das respectivas curvas de liberação de N- mineral (Figuras 24 e 25) foi calculada a quantidade de dessorção máxima (Qdmax) do N – mineral á 95% e 99% e também foram realizadas simulações de tempo (Tabela 14). Desta forma para dessorver 99% da Qdmax para o íon NH_4^+ o tempo necessário de extração com solução KCl 1 mol L^{-1} seria de 83 a 190 minutos e de 112 a 170 minutos para o NO_3^-. Para dessorver 95% da Qdmax esses valores seriam de 54 a 122 minutos para o íon NH_4^+, sendo que o sistema FC+solo é o que leva um tempo maior para liberar esse íon. Para o íon NO_3^- esse tempo varia de 74 a 110 minutos, com o sistema solo

liberando mais lentamente o mesmo. Porêm, se utilizarmos o tempo de 60 minutos que é o tempo do método recomendado para solos, ocorre uma dessorção de 77 a 96% da Qdmax para o íon NH_4^+ e de 80 a 90% para o íon NO_3^-.

Conforme os resultados obtidos neste estudo, o tempo mínimo recomendado de extração via solução KCl 1 mol L^{-1} em FC isoladamente e na mistura FC+solo é de uma hora para N – mineral. Períodos mais longos de agitação (> 60 minutos) também foram recomendados por Haider et al. (2016), quando da aplicação de BC ao solo. Considerando a produção artesanal dos finos de carvão e a heterogeinidade do material podemos propor um tempo maior de extração de pelos menos 90 minutos garantindo assim a quantidade de dessorção próxima á que temos disponível de N- mineral.

Tabela 14. Valores obtidos a partir das curvas de dessorção de N-mineral

	Qdmax	Qd 95%	Qd 99%	Qdmax		Qdmax 60'	Qd60'
	$N\text{-}NH_4^+$						
Adsorvente	mg kg^{-1}			t (95%)	t (99%)	mg kg^{-1}	%
FC	488,9	464,5	484,0	73,9	114,9	444,4	91
Solo	216,1	205,3	213,9	54,1	82,6	208,7	96
FC+solo	88,7	84,3	87,8	122,1	187,8	68,6	77
	$N\text{-}NO_3^-$						
FC	744	706,8	736,5	77,9	119,7	669,9	90
Solo	82,7	78,5	81,8	74,0	112,5	75,3	91,1
FC+solo	83,1	78,9	82,2	110,0	171,2	66,7	80,3

Qd 99%: 99% de Qd máxima;
Qd 95%: 95% de Qd máxima;
t(99%): tempo para dessorver 99% de Qdmax;
t(95%): tempo para dessorver 95% de Qdmax;
Qd em 60': quantidade dessorvida em 60 minutos;
Qd em 60' (%): proporção da QD máxima que foi dessorvida em 60 minutos;
Qd máxima: quantidade máxima dessorvida calculada pela curva.

3.1.3. Cinética de dessorção do íon NH_4^+

Os ajustes dos dados experimentais às formas lineares para os quatros modelos cinéticos de liberação de NH_4^+ estão apresentados nas Figuras 26 e 27 e os parâmetros obtidos na Tabela 15.

Os valores do coeficiente de correlação (R^2) obtidos pelo modelo de pseudo - primeira ordem para a liberação do íon NH_4^+ para FC e solo foram na ordem de 0,95, porém, para a mistura FC+solo o valor foi menor (R^2=0,85) (Figura 26a). Contudo, observa-se que os valores de q_{texp} obtidos experimentalmente foram diferentes dos preditos pelo modelo q_{tcal} (Tabela 15). Considerando a elevada diferença entre os valores de q_{texp} e q_{tcal} (de 29% para FC, de 49% para o solo e de 48% para FC+solo) e o elevado valor do erro relativo (Er) infere-se que o modelo de pseudo - primeira ordem não foi adequado para descrever a liberação do íon NH_4^+, ainda que o R^2 seja > 0,85 para os três adsorventes (Tabela 16).

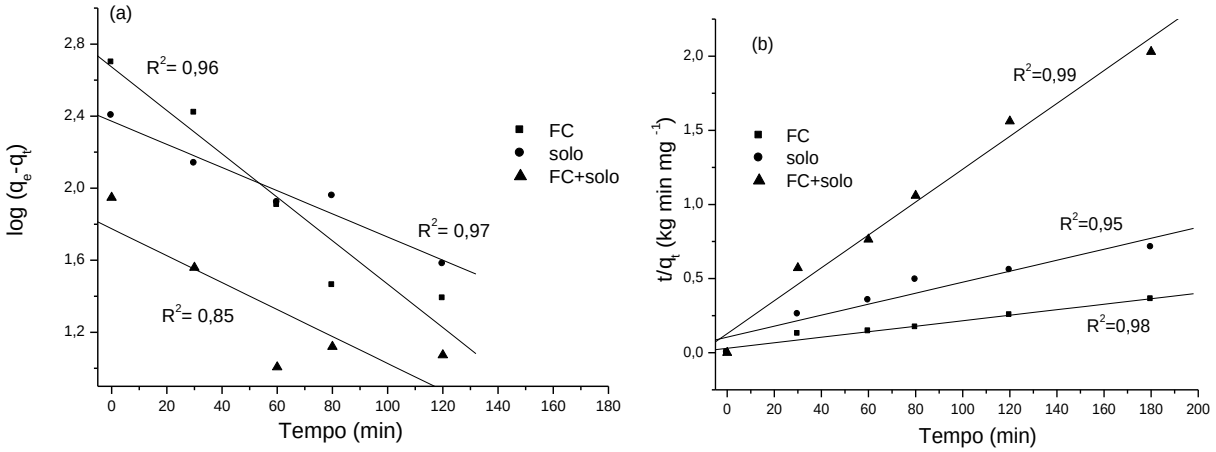


Figura 26. Ajuste do modelo cinético pseudo - primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) na liberação de N-NH_4^+ em: solo, finos de carvão (FC) e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).

A aplicação do modelo pseudo-segunda ordem aos dados experimentais forneceram valores de $R^2 \geq 0,95$ e de Er $\leq$ 0,05% para os três adsorventes, e entre os adsorventes testados foi o que forneceu melhores resultados (Figura 26b). O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda ordem também foi confirmado pela proximidade obtida entre os valores de q_t determinados experimentalmente (q_{texp}) com os valores de q_t calculados (q_{tcal}) pelos modelos, o que é confirmado também pelo menor Er (Tabela 15).

As constantes de velocidade k_2 obtidas para FC, solo e FC+solo decresceram na ordem FC+solo > solo > FC. Por sua vez a velocidade inicial

de liberação (h) do íon NH_4^+ para os FC foi 15 vezes maior que para o solo (Tabela 15).

Tabela 15. Parâmetros dos modelos cinéticos na liberação de N-NH_4^+ em finos de carvão (FC), solo e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).

		Pseudo - primeira ordem				
	$q_{t\ exp}$	q_{tcal}	k_1	h	R^2	Er
Adsorventes	(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1})	(kg mg^{-1} min^{-1})	(mg kg^{-1} min^{-1})		(%)
FC	488,9	711,0	$4,30 \times 10^{-2}$	21,4	0,96	0,42
solo	216,1	429,3	$2,23 \times 10^{-2}$	8,1	0,95	0,90
FC+solo	88,7	59,5	$1,33 \times 10^{-2}$	1,1	0,85	-0,32
		Pseudo - segunda ordem				
Adsorventes	q_{texp}	$q_{t\ cal}$	k_2	h	R^2	Er
	(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1})	(kg mg^{-1} min^{-1})	(mg kg^{-1} min^{-1})		(%)
FC	488,9	526,3	$1,19 \times 10^{-4}$	33,1	0,99	0,05
solo	216,1	222,1	$2,09 \times 10^{-4}$	2,8	0,95	0,02
FC+solo	88,7	90,0	$9,53 \times 10^{-4}$	7,7	0,99	0,01
		Modelo Elovich				
Adsorventes	q_{texp}	q_{tcal}	α	β	R^2	Er
	(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1} min^{-1})	(kg mg^{-1})		(%)
FC	488,9	933,9	461,3	$6,7 \times 10^{-3}$	0,91	0,87
solo	216,1	96,2	12,8	0,0491	0,97	-0,56
FC+solo	88,7	142,6	319,2	0,0567	0,90	0,60
		Difusão intrapartícula				
Adsorventes	q_{texp}	$q_{t\ cal}$	K_{dif}	C	R^2	Er
	(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1})	(mg kg $min^{0,5}$)	(mg kg^{-1})		(%)
FC	488,9	552,3	29,8	142,2	0,85	0,08
solo	216,1	208,7	4,9	142,7	0,98	-0,03
FC+solo	88,7	90,0	3,7	39,0	0,86	0,01

q_t é a quantidade dessorvida no tempo t; q_{texp} e $q_{t\ cal}$ q_t: q_t calculado experimentalmente e qt calculado pelo modelo; k_1 e k_2 constante de velocidade de pseudo- primeira ordem e de pseudo-segunda ordem respectivamente; h = velocidade inicial; α é taxa inicial de dessorção e β é a constante de dessorção; K_{dif} = é a constante de difusão intrapartícula e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão; R^2= coeficiente de correlação e Er = erro relativo.

Com base nos resultados obtidos infere-se que uma parte da liberação do íon NH_4^+ para a solução, envolveu os mecanismos de adsorção física por meio de interações eletrostáticas com os grupos funcionais

carregados negativamente nas superfícies, confirmado pela CTC (Carvalho et al., 2010; Hale et al., 2013). Embora o coeficiente de determinação (R^2) obtido pelo modelo de Elovich seja elevado (R^2= 0,90) a diferença entre os valores de q_{texp} e q_{tcal}, sinalizam que os dados não se ajustam ao modelo (Tabela 15) para os três adsorventes (Figura 27a). A não aplicabilidade do modelo cinético de Elovich também é confirmada pelos valores observados para o *Er*, que foram maiores em relação ao modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 15).

Para o modelo intrapartícula (Figura 27b) os resultados apresentados mostram que, apesar do modelo apresentar R^2 > 0,85 e das pequenas diferenças entre os valores de q_{texp} e q_{tcal} na ordem de 11,4%, 3,8% e 1,8% (para FC, solo e FC+solo respectivamente), o valor da constante C diferente de zero, indica que a reta traçada pelos valores estimados, ilustrado na Figura 27b, não passa pela origem. Isto sugere que o mecanismo de difusão intrapartícula não é dominante durante o processo (Silveira Neta et al., 2012).

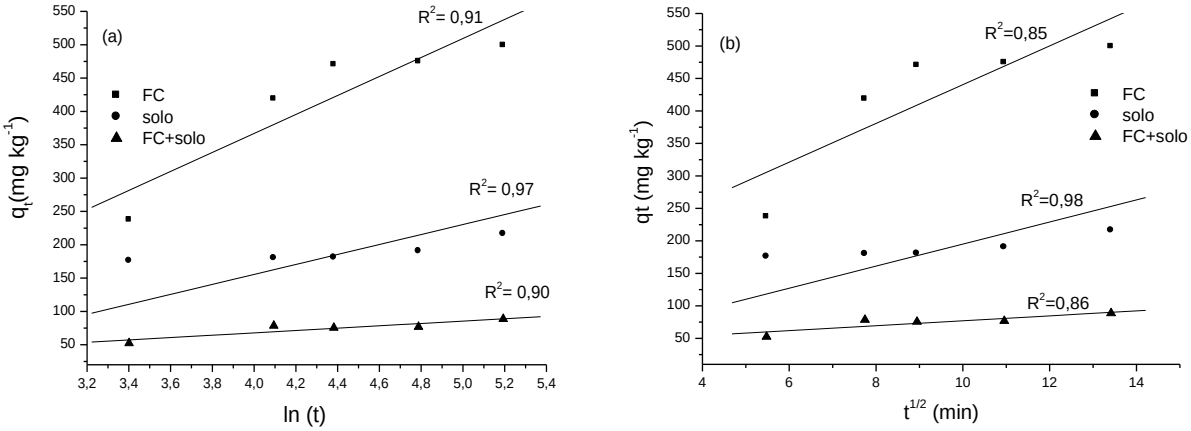


Figura 27. Ajuste do modelo cinético de Elovich (a) e do modelo difusão intrapartícula (b) na liberação de $N\text{-}NH_4^+$ em: solo, finos de carvão (FC) e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).

3.1.4. Cinética de dessorção do íon NO_3^-

As Figuras 28 e 29 mostram os gráficos da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, o modelo cinético de

Elovich e o modelo de difusão intrapartícula respectivamente, na liberação do íon NO_3 e os parâmetros obtidos pelos modelos na Tabela 16.

Os coeficientes de correlação (R^2) do solo, dos FC e da mistura de FC+solo para o modelo cinético de pseudo - primeira ordem (Figura 28a) e para o modelo de Elovich (Figura 29a) variaram entre 0,87 á 0,99 (Tabela 16). Contudo, os valores da capacidade máxima de liberação de $N\text{-}NO_3^-$ calculada (q_{tcal}) pelos modelos não foram próximos aos valores obtidos experimentalmente (q_{texp}) (Tabela 16).

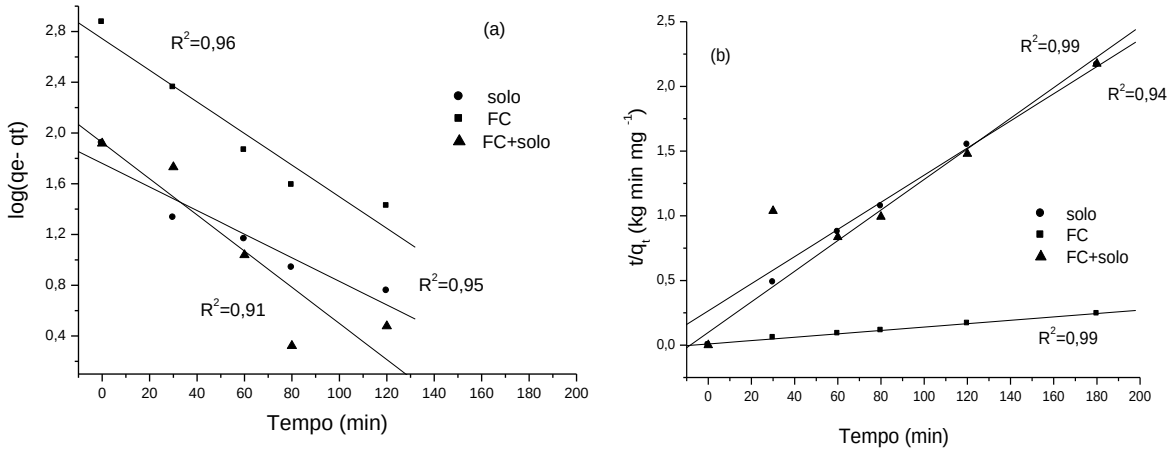


Figura 28. Ajuste do modelo cinético pseudo - primeira ordem (a) e pseudo - segunda ordem (b) na liberação de $N\text{-}NO_3^-$ em: solo, finos de carvão (FC) e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).

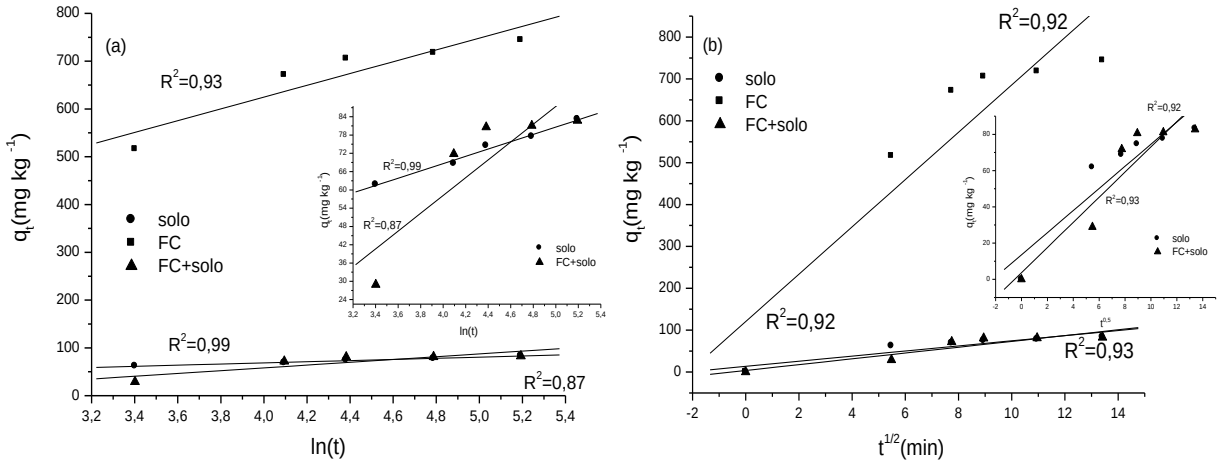


Figura 29. Ajuste do modelo cinético de Elovich (a) e do modelo difusão intrapartícula (b) na liberação de $N\text{-}NO_3^-$ em: solo, finos de carvão (FC) e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).

Ambos os modelos apresentaram valores de *Er* relativamente elevados quando comparados aos demais modelos (Tabela 16). Desta maneira, infere-se que os modelos pseudo-primeira ordem e Elovich não foram satisfatórios para descrever a cinética de liberação do íon NO_3^- via solução KCl 1 mol L^{-1} para o solo, FC e FC+solo.

Tabela 16. Parâmetros dos modelos cinéticos de liberação de N-NO_3^- em finos de carvão (FC), solo e na mistura de finos de carvão e solo (FC+solo).

		Pseudo primeira ordem				
Adsorventes	q_{texp} (mg kg^{-1})	q_{tcal} (mg kg^{-1})	k_1 (kg mg^{-1} min^{-1})	h	R^2	Er (%)
FC	744,0	140,2	$3,50x10^{-2}$	26,0	0,96	-0,81
solo	83,1	60,1	$1,72x10^{-2}$	1,4	0,95	-0,28
FC+solo	82,7	47,4	$2,14x10^{-2}$	1,7	0,91	-0,43
		Pseudo segunda ordem				
Adsorventes	q_{texp} (mg kg^{-1})	q_{tcal} (mg kg^{-1})	k_2 (kg mg^{-1} min^{-1})	h	R^2	Er (%)
FC	744,0	769,2	$5,63x\ 10^{-04}$	333,3	0,99	0,03
solo	83,1	84,7	$1,41x10^{-03}$	10,1	0,99	0,02
FC+solo	82,7	90,9	$4,88x10^{-04}$	4,0	0,94	0,10
		Modelo Elovich				
Adsorventes	q_{texp} (mg kg^{-1})	q_{tcal} (mg kg^{-1})	α (mg kg^{-1} min^{-1})	β (kg mg^{-1})	R^2	Er (%)
FC	744,0	984,1	134,8	1993,4	0,93	0,32
solo	83,1	58,3	-35,5	0,0616	0,99	-0,30
FC+solo	82,7	110,7	7,1	0,0342	0,87	0,34
		Difusão intrapartícula				
Adsorventes	q_{texp} (mg kg^{-1})	q_{tcal} (mg kg^{-1})	K_{dif} mg Kg $min^{0,5}$	C mg kg^{-1}	R^2	Er (%)
FC	744,0	902,7	57,8	126,1	0,92	0,21
solo	83,1	95,4	6,1	13,5	0,92	0,15
FC+solo	82,7	96,8	6,9	3,6	0,93	0,17

q_t é a quantidade dessorvida no tempo t; q_{texp} e q_{tcal} q_t: q_t calculado experimentalmente e qt calculado pelo modelo respectivamente; k_1 e k_2 constante de velocidade de pseudo- primeira ordem e de pseudo-segunda ordem respectivamente; h = velocidade inicial; α é taxa inicial de dessorção e β é a constante de dessorção; K_{dif} = é a constante de difusão intrapartícula e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão; R^2= coeficiente de correlação e Er = erro relativo.

O modelo de difusão intrapartícula (Figura 29b) apresentou valor de R^2 elevado para os três adsorventes estudados (Tabela 16). Considerando a diferença entre os valores de q_{texp} e q_{tcal} de 17,5% para FC, de 12,6% para o solo e de 14,6% para FC+solo, associado ao elevado valor de *Er*, conclui-se que o modelo não foi adequado para descrever a liberação do íon NO_3^- (Tabela 16).

Para os três adsorventes estudados, a liberação de N-NO_3^- segue uma cinética de pseudo - segunda ordem (Figura 28b), uma vez que os valores do coeficiente de determinação linear (R^2) foram de 0,94 a 0,99. Comparando-se os valores de q_{texp} com os valores de q_{tcal} para os três adsorventes verifica-se uma boa concordância, e também um baixo *Er* de 0,02% a 0,10% (Tabela 16).

A constante de velocidade k_2 obtida para o solo isoladamente foi maior do que à obtida para os adsorventes com presença de FC, decrescendo na ordem de: solo > FC > FC+solo. A velocidade inicial de liberação do íon NO_3^- foi cerca de 300 vezes superior para o adsorvente FC em relação aos demais adsorventes. O comportamento de cinética de pseudo - segunda ordem para os dados experimentais sinalizam que a dessorção do íon NO_3^- via solução KCl 1 mol L^{-1} provavelmente foi controlada por ligações de H (Felber et al., 2014) e interações eletrostáticas (Mukerjee et al., 2011; Zhao et al., 2017).

4. Conclusões

O estudo de cinética de dessorção do N-mineral em FC isoladamente e na mistura FC+solo revelou que o processo de liberação de N-NH_4^+ e N-NO_3 via solução KCl 1 mol L^{-1} foi influenciado pelo tempo de agitação. O tempo de extração do método padrão para determinação de formas de N-mineral em solos (60 min) é insuficiente para extrair essas formas de N em substratos contendo FC. Recomenda-se um tempo de extração entre 90 a 120 minutos para obtenção de 95% do N mineral.

O modelo cinético de pseudo - segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para a liberação de N-NH_4^+ e N-NO_3^- para o

solo, FC e para a mistura FC+solo. A cinética de liberação dos íons NH_4^+ e NO_3^- demonstrou que o mecanismo de retenção dos íons, é mediado por interação eletrostática (NH_4^+) e por oclusão dos íons NH_4^+ e NO_3 na estrutura porosa dos finos de carvão.

Neste estudo demonstramos o efeito positivo da adsorção dos íons NH_4^+ e NO_3^- nos FC e sua posterior liberação. Estes resultados fornecem informações essenciais sobre o uso dos finos de carvão como aditivo ao solo, e em relação à liberação dos íons NH_4^+ e NO_3^- para o ambiente, assim como, seu potencial em atuar como um substrato de liberação lenta de fertilizante nitrogenado, impactando diretamente na diminuição da demanda global pelos fertilizantes nitrogenados.

Em particular, é essencial a melhor compreensão dos mecanismos de adsorção e liberação de N para o uso mais eficiente dos finos de carvão como aditivo no solo, bem como para entender seu efeito na liberação dos nutrientes (para posterior absorção pelas plantas) e sua influência na dinâmica do N. Dessa maneira é necessário investigar mais profundamente os processos de adsorção/dessorção e lixiviação de N, utilizando diversas variedades de finos de carvão e solos bem caracterizados. Além disso, mais experimentos devem ser realizados para identificar e padronizar as técnicas que são utilizadas para caracterizar as propriedades dos finos de carvão.

CAPÍTULO VII- CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença de FC na compostagem de dejetos líquidos de suínos altera a distribuição do N em diferentes compartimentos químicos, diminuindo a emissão de N_2O e a concentração de N mineral disponível ao longo do processo. O efeito "delay" na concentração de N-NH_4^+ extraível observada na presença de FC provavelmente foi devido à sua adsorção e de compostos orgânicos de N no mesmo, diminuindo as formas precursoras para formação de N_2O e reduzindo a concentração de NO_3^- extraível.

A volatilização de NH_3 e as emissões de CO_2 não foram afetadas pela adição de FC nas pilhas de compostagem. No entanto, a produção de CH_4 foi reduzida, devido ao aumento da porosidade das pilhas proporcionando um ambiente aeróbio. Os finos de carvão aceleraram o processo de degradação do resíduo orgânico, diminuindo o tempo de maturação do composto. A utilização de finos de carvão produzidos artesanalmente em temperaturas < 400ºC na compostagem de DLS demostrou ser uma estratégia promissora para a diminuição das emissões dos GEE (CH_4 e N_2O) durante a compostagem.

A aplicação de composto produzido em presença de FC (FC9) ao solo favoreceu o crescimento das plantas de azevém com maior produção de MS da parte aérea e raiz em relação à aplicação do fertilizante mineral (NPK). O melhor aproveitamento do ^{15}N aplicado via ^{15N}FC9 pelas plantas de azevém indicam que o N foi disponibilizado mais eficientemente, provavelmente pela liberação lenta de N para o meio mantendo os níveis de N necessários para as plantas. A composição química da MOS, não foi afetada relativamente pela adição do composto e de FC. Resulta

portanto, que essa variável não afetou o comportamento diferenciado do N nos diferentes tratamentos.

O estudo de adsorção demonstrou que o FC aumentou a retenção de N no sistema, e o principal mecanismo atuante na adsorção do íon NH_4^+ parece ser a adsorção física, por meio de ligações de van der Waal, seguidos de interações eletrostáticas e que as reações de sorção do íon NH_4^+ nos FC e FC9, são reversíveis e de baixa energia de ligação.

A cinética de liberação dos íons NH_4^+ e NO_3^- em solo e FC, indica que o mecanismo de retenção desses íons é mediado por interação eletrostática (NH_4^+) e por oclusão dos íons NH_4^+ e NO_{3-} na estrutura porosa dos finos de carvão.

A cinética de dessorção do N-mineral em FC isoladamente e na mistura FC+solo revelou que o processo de liberação de $N\text{-}NH_4^+$ e $N\text{-}NO_3$ via solução KCl 1 mol L^{-1} foi influenciado pelo tempo de agitação. O tempo de extração do método padrão para determinação de formas de N-mineral em solos (60 min) é insuficiente para extrair essas formas de N em substratos contendo FC. Recomenda-se um tempo de extração entre 90 a 120 minutos para obtenção de 95% do N mineral.

O efeito positivo dos FC na adsorção dos íons NH_4^+ e NO_3^- e sua posterior liberação fornecem informações essenciais sobre o uso desse material pirogênico como aditivo ao solo, no que diz respeito à retenção dos íons NH_4^+ e NO_3^- no ambiente, assim como, seu potencial em atuar como um substrato de liberação lenta de fertilizante nitrogenado, impactando diretamente na diminuição da demanda global pelos fertilizantes nitrogenados e emissão de GEE.

Referências Bibliográficas

AITA, C. *et al.* Nitrificação do nitrogênio amoniacal de dejetos líquidos de suínos em solo sob sistema de plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 1, p. 94-102, 2007.

AITA, C. *et al*. Injection of dicyandiamide-treated pig slurry reduced ammonia volatilization without enhancing soil nitrous oxide emissions from no-till corn in Southern Brazil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 43, n 3, p. 789-800, 2014.

AGEGNEHU, G. *et al.* Biochar and biochar-compost as soil amendments: effects on peanut yield soil properties and greenhouse gas emissions in tropical North Queensland, Australia. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 213, p. 72–85, 2015a.

AGEGNEHU, G. *et al.* Benefits of biochar, compost and biochar–compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. **The Science of the total environment**, Amsterdam, v. 543, p. 295–306, 2016a.

AHMAD, M. *et al*. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere,** Oxford**,** v. 99, p. 19–33, 2014.

AKHTAR, S. S.; ANDERSEN, M. N.; LIU, F. Residual effects of biochar on improving growth, physiology and yield of wheat under salt stress. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 158, p. 61-68, 2015.

ANDERSON, C. R. *et al*. Biochar induced soil microbial community change: Implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus. **Pedobiologia**, Jena, v. 54, p. 309–320, 2011.

ANTAL, M. J. J.; GRONLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial and Engineering Chemistry Research,** Washington, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003.

ARAÚJO, E. S. *et al*. **Câmara coletora para quantificação do N-NH3 volatilizado do solo**. Seropédica, RJ: Embrapa Agrobiologia, 2006. 4 p. (Comunicado técnico, 87).

ASADA, T. *et al.* Science of bamboo charcoal: study of carbonizing temperature of bamboo charcoal and removal of harmful gases. **Journal of Health Science**, Tokyo, v. 48, p. 473–479, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL – ABPA. 2018. Disponível em: http://abpa-br.com.br/setores/suinocultura/mercadomundial. Acesso em: 25 nov. 2018.

AWASTHI, M. K. *et al*. Role of biochar amendment in mitigation of nitrogen loss and greenhouse gas emission during sewage sludge composting. **Bioresource Technology**, Essex, v. 219, p. 270- 280, 2016.

BAGGS, E. M. *et al.* Soil microbial sources of nitrous oxide: recent advances in knowledge, emerging challenges and future direction. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, Amsterdam, v. 3, p. 321–327, 2011.

BALDOCK, J.A. *et al.* Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ^{13}C NMR spectroscop. **Australian Journal of Soil Research,** Melbourne, v. 35, p. 1061–1083, 1997.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.H. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms". **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BARIZON, R. R. M. *et al*. Sorção e dessorção do imazaquin em solos com diferentes características granulométricas, químicas e mineralógicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 29, n. 5, p. 695-703, 2005.

BACHMANN, J. H. *et al*. Toward the standardization of biochar analysis: the cost action TD1107 interlaboratory comparison. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 64, p. 513−527, 2016.

BAYER. C.; FONTOURA, S. M. V. Dinâmica do nitrogênio no solo, pré-culturas e o manejo da adubação nitrogenada na cultura do milho em plantio direto. *In:* FONTOURA, S. M.V.; BAYER, C. (ed.) **Manejo e fertilidade de solos em plantio direto**. Guarapuava: Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária, 2006. p. 59-85.

BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O.; IGNOTO, R. DE F. Produção de amônia anidra e aquamônia enriquecida em ^{15}N a partir de $(^{15}NH_4)_2SO_4$. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, n. 3, p. 595-603, 2002.

BENITES, V. M. et al. Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na Agricultura: aprendendo com as Terras Pretas de Índio. *In:* TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia**: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Editora da Universidade Federal do Amazonas: Embrapa Amazônia Ocidental, 2010. Cap. 22, p. 285-296.

BENITES, V. de M. *et al*. Matéria orgânica do solo. *In:* WADT, P. G. S. (ed.). **Manejo do solo e recomendação de adubação para o Estado do Acre**. Rio Branco**:** Embrapa Acre, 2005. p. 93-119.

BERNAL, M. P.; ALBUQUERQUE, J. A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 5444-5453, 2009.

BERNAL, M.P. *et al*. Current approaches and future trends in compost quality criteria for Agronomic, Environmental, and human health benefits. *In:* SPARKS, D. L. (ed.). **Advances in Agronomy**. 16th.ed. [*S.l*.]: Academic Press, 2017. v. 144. Cap. 3, p. 143-233.

BERNSTEIN, L. *et al.* (ed.). **Climate Change 2007**: synthesis report. Geneva, Switzerland: IPCC, 2008. Disponível em: https://portals.iucn.org/library/sites/library/files/documents/IO-UN-IPCC-2007-004.pdf. Acesso em: 22 mar. 2019.

BORCHARD, N. *et al*. Physical activation of biochar and its meaning for soil fertility and nutrient leaching: a greenhouse experimente. **Soil Use and Management,** Malden, v. 28, n. 2 p. 177-184, 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília: MAPA, 2014. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-_in-5_-analiticos-oficiais-para-fertilizantes-e-corretivos_com_capa_final_03.pdf. Acesso em: 20 mar. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.º 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 ago. 2006.

BRITO, L.M. *et al.* Transformação da matéria orgânica e do nitrogênio durante a compostagem da fração sólida do chorume bovino. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, p. 1959-1968, 2008.

BRUNETTO, G. *et al*. Contribution of nitrogen from agricultural residues of rye to ‘Niagara Rosada’ grape nutrition. **Scientia Horticulturae,** Amsterdam, v. 169, p. 66–70, 2014.

CABRERA, A. *et al*. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption ofaminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to anagricultural soil, **Science Total Environmment**, Amsterdam, v. 470, n. 471, p. 438–443, 2014.

CHAVES, B. et al. Manipulating the N release from 15N-labelled celery residues by using straw and vinasses in Flanders (Belgium). **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 123, p. 151–160, 2008.

CALVO, C. L. *et al*. Produtividade de fitomassa e relação C/N de monocultivos e consórcios de guandu-anão, milheto e sorgo em três épocas de corte. **Bragantia,** Campinas, v. 69, n.1, p.77-86, 2010.

CAMERON, K. C. *et al.* Nitrogen losses from the soil/plant system: a review. **Annals of Applied Biology,** Londres**,** v. 162, p.145–173, 2013.

CANELLAS, L. P. *et al*. Stocks and quality of organic matter in an inceptisol under long-term sugarcane cultivation. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Campinas, v. 31, p. 331-340, 2007.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, **Desalination**, Oxford, v. 269, p. 92-103, 2011.

CAYUELA, M. L. *et al*. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: a review and meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 191, p. 5-16, 2013.

CARVÃO vegetal. *In:* RIO GRANDE DO SUL. **Atlas sócio-econômico do Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Secretaria da Cordenação e Planejamento, 2011. Disponível em: https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/produtos-da-silvicultura. Acesso em: 23 mar. 2019.

CASE, S. D. C. *et al*. Can biochar reduce soil greenhouse gas emissions from a Miscanthus bioenergy crop? **Global Change Biology Bioenergy**, Oxford, v. 6, p. 76-89, 2014.

CAO, Y. *et al*. Can biochar provide ammonium and nitrate to poor soils?. Soil column incubation. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Chile, v. 17, n. 2, p. 253-265, 2017.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CERETTA, C. A. *et al*. Produtividade de grãos de milho, produção de matéria seca e acúmulo de nitrogênio, fósforo e potássio na rotação de aveia-preta/milho/nabo forrageiro com aplicação de dejeto líquido de suíno**. Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, p. 1287-1295, 2005.

CERETTA, C. A. *et al.* Nutrient transfer by runoff under no tillage in a soil treated with successive applications of pig slurry. **Agriculture, Ecosystems and Environment,** Amsterdam, v. 139, n. 4, p. 689-699, 2010.

CHALK, P. M.; MAGALHÃES, A. M. T.; INÁCIO, C. T. Towards an understanding of the dynamics of compost N in the soil-plantatmosphere system using ^{15}N tracer. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 362, p. 373-388, 2013.

CHEN, D. *et al*. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar. **Bioresource Technology**, Essex, v. 218, p. 1303-1306, 2016.

CHEN, J., KIM, H., YOO, G. Effects of biochar addition on CO_2 and N_2O emissions following fertilizer application to a cultivated grassland soil. **PLOS ONE**, San Francisco, v. 10, n. 5, e 0126841, 2015.

CHEN, G. Q. *et al*. Surface-modified phanerochaete chrysosporium as a biosorbent for Cr (VI)-contaminated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2-3, p. 2138–2143, 2011.

CHEN, W. *et al*. Effects of different types of biochar on methane and ammonia mitigation during layer manure composting. **Waste Management**, Oxford, v. 61, p. 506-515, 2017.

CHEN, X. *et al*. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 19, p. 8877–8884, 2011.

CHINTALA, R. *et al*. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. **Microporous & Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 10, p. 250-257, 2013.

CIVARDI, E. *et al*. Ureia de liberação lenta aplicada superficialmente e ureia comum incorporada ao solo no rendimento do milho. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 41, n. 1, p.52-59, 2011.

CLOUGH, T. J. *et al*. A review of biochar and soil nitrogen dynamics. **Agronomy**, Madison, v. 3, p. 275-293, 2013.

COELHO, M. A *et al*. The combination of compost or biochar with urea and NBPT can improve nitrogen-use efficiency in maize. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, n. 2, p. 1695-1703, 2018.

CORDOVIL, A. M. J. *et al*. Estimating short- and medium-term availability to cereals of nitrogen from organic residues. **Journal of Plant Nutrition**, Filadélfia, v. 35, p. 366-383, 2012.

CUI, X. *et al*. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on diferente wetland-plant derived biochars. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 539, p. 566–575, 2016.

CZEKAŁA, W. *et al*. Co-composting of poultry manure mixtures amended with biochar – The effect of biochar on temperature and C-CO2 emission. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 200, p. 921–927, 2016.

DAI PRÁ, M. Desenvolvimento de um sistema de compostagem para tratamento de dejetos de suínos. 2006. 155 f. **Dissertação** (Mestrado em Zootecnia) - Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2006.

DAMASCENO, F. Injeção de dejetos líquidos suínos no solo e inibidor de nitrificação como estratégias para reduzir as emissões de amônia e óxido nitroso. 2010.122 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência do Solo) **–** Programa

de Pós -Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

DAROIT, D.; Moura, A. B. D.; Martins, I. P. D. Vegetable charcoal and pyroligneous acid: technological, economical and legal aspects of its production and commerce. **Journal of Technology Management & Innovation**, [S.l.], v. 8, p. 310-320, Apr. 2013.

DE GUARDIA, A. *et al*. Influence of aeration rate on nitrogen dynamics during composting. **Waste Managem**, New York, v. 28, p. 575–587, 2008.

DE LA ROSA, J. M. *et al*. Use of pyrolysis/GC–MS combine with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest. **Catena**, Cremlingen, v. 74, p. 296-303, 2008.

DE LA ROSA, J. M.; Knicker, H. Bioavailability of N released from N-rich pyrogenic organic matter: An incubation study. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 43, p. 2368-2373, 2011.

DE LA ROSA, *et al*. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: Implications for biochar stability in soils. **Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 613–614, p. 969–976, 2018.

DICK, D. P.; GOMES J.; ROSINHA P. B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 22, n. 4, p. 603-611, 1998.

DIAS, B. O. *et al*. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 4, p. 1239–1246, 2010.

DING, Y. et al. Biochar to improve soil fertility. a review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v 36, n. 36, 2016.

DEENIK, J. L. et al. Charcoal volatile matter content influences plant growth and soil nitrogen transformations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 74, p. 1259–1270, 2010.

DOMINGUES, R. R. et al. Properties of biochar derived from wood and highnutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PLoS ONE,** San Francisco, v. 12, n.5, e0176884, 2017.

DUETE, R. R. C. *et al*. Manejo da adubação nitrogenada e utilização do nitrogênio (15N) pelo milho em Latossolo Vermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, p.161-171, 2008.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 2006. 306 p.

EUROPEAN BIOCHAR CERTIFICATE – EBC. 2018. Disponível em: http://www.european-biochar.org/en/download%20the%20certificate. Acesso em: 25 janeiro de 2018.

FAN, J. *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, Netherlands, v. 220, p. 432–441, 2016.

FELBER, R. *et al*. Nitrous oxide emission reduction with greenwaste biochar: Comparison of laboratory and field experiments. **Europen Journal of Soil Science**, Malden, v. 65, n. 1, p. 128–138, 2014.

FENG, D. *et al*. Adsorption Characteristics of Norfloxacin by Biochar Prepared by Cassava Dreg: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Analysis. **Bioresources**, Netherlands, v.10, n. 4, p. 6751-6768, 2015.

FENG, Y. F. *et al*. Adsorption of dyestuff from aqueous solutions through oxalic acid-modified swede rape straw: adsorption process and disposal methodology of depleted bioadsorbents. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 138, p. 191-197, 2013.

FENG, Y. *et al*. Mechanisms of biochar decreasing methane emission from Chinese paddy soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 46, p. 80–88, 2012.

FIGUEREDO, N. A. *et al*. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciência Agronômica,** Fortaleza, v. 48, n. 3, p. 395-403, jul-set, 2017.

FISCHER, D., GLASER, B. Synergisms between compost and biochar for sustainable soil amelioration. *In:* KUMAR, S. **Management of organic waste**. London: Intechopen, 2012. *E-book*. DOI: 10.5772/1382. Cap. 10, p. 167-198. Disponível em: https://www.intechopen.com/books/management-of-organic-waste/synergism-between-biochar-and-compost-for-sustainable-soil-amelioration. Acesso em: 26 mar. 2019.

FIDEL, B. R.; LAIRD, A. D.; SPOKAS, A. Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent, **Scientific Reports**, Londres, v. 8, n. 17627, p. 1-10, 2018.

FONTANA, K. B. *et al*. Biossorção de Pb(ii) por casca de urucum (bixa orellana) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 9, p. 1078-1084, 2016.

FUKUMOTO, Y. T. *et al*. Effects os struvite formation and nitration promotion on nitrogenous emissions such as NH_3, N_2O and NO_3^- during swine manure composting. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, p. 1468-1474, 2011.

FUKUMOTO, Y. *et al*. Patterns and quantities of NH_3, N_2O and CH_4 emissions during swine manure composting without forced aeration-effect of compost pile scale. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 89, p.109-114, 2003.

FOO, K. Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [Amsterdam], v.156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GAI, X. *et al*. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. **PLoS ONE,** San Francisco, v. 9, n. 12, e113888, 2014.

GAO, S.; DELUCA, T. H.; CLEVELAND, C. C. Biochar additions alter phosphorus and nitrogen availability in agricultural ecosystems: A meta-analysis. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 654, p. 463–472, 2019.

GARCIA-GONZALEZ, M. C. *et al*. Treatment of swine manure: case studies in European's N-surplus areas. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 73, n. 5, p. 444-454, 2016.

GARCÍA-JARAMILLO, M. *et al*. Characterization and selection of biochar for an efficient retention oftricyclazole in a flooded alluvial paddy soil. **Journal of Hazardous Materials,** Amsterdam**,** v. 286, p. 581-588, 2015.

GAVA, G. J. de C. *et a*l. Balanço do nitrogênio da uréia (^{15}N) no sistema solo-planta na implantação da semeadura direta na cultura do milho. **Bragantia**, Campinas, v. 65, n. 3, p. 477-486, 2006.

GAVA, G. J. de C. *et al*. Produção de fitomassa e acúmulo de nitrogênio em milho cultivado com diferentes doses de ^{15}N-uréia. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 4, p. 851-862, 2010.

GIACOMINI, D. A. *et al*. Mitigation of ammonia emissions by natural zeolites during pig slurry composting. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 49, n. 7, p. 521-530, 2014.

GONÇALVES, C. N. *et al*. The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS $_{13}$C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferrasols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 116, n. 3/4, p. 373-392, 2003.

GONZÁLEZ, M. E. *et al*. Biochar as a renewable matrix for the development of encapsulated and immobilized novel added-value bioproducts. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, Stevenson Ranch, v. 6, p. 1-12, 2012.

GONZATTO, R. *et al*. Volatilização de amônia e emissão de óxido nitroso após aplicação de dejetos líquidos de suínos em solo cultivado com milho. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 9, p. 1590-1596, 2013.

GRIFFITHS, H. *et al.* Stable isotopes reveal exchanges between soil, plants and the atmosphere. *In*: PRESS, M. C.; SCHOLES, J. D.; BARKER, M. G. (ed.). **Physiological plant ecology**: the 39th Symposium of the British Ecological Society, held at the University of York, 7- 9 September 1998. Oxford; Malden, MA, USA: Blackwell Science, 1999. p. 415-441.

GÜEREÑA, D. *et al*. Nitrogen dynamics following field application of biochar in a temperate North American maize-based production system. **Plant and Soil**, Oxford, v. 365, p. 239–254, 2012.

GUNKEL-GRILLON, P. et al. Effects of long term raw pig slurry inputs on nutrient and metal contamination of tropical volcanogenic soils, Uvéa Island (South Pacific). **Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 533, p. 339-46 2015.

HAGEMANN, N. *et al*. Nitrate capture and slow release in biochar amended compost and soil. **PLoS ONE**, San Francisco, v. 12, n. 2, e0171214, 2017.

HAGEMANN, N. *et al*. Effect of biochar amendment on compost organic matter composition following aerobic compositing of manure. **Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 613–614, p. 20–29, 2018.

HAIDER, G. *et al*. Biochar reduced nitrate leaching and improved soil moisture content without yield improvements in a four-year field study. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 237, p. 80–94, 2017.

HAIDER, G. *et al*. Standard extraction methods may underestimate nitrate stocks captured by field-aged biochar. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 45, p. 1196-1204, 2016.

HALE, S.E. *et al.* The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. **Chemosphere**, Oxford, v. 91, p. 1612-1619, 2013.

HAN, X. *et al*. Mitigating methane emission from paddy soil with rice-straw biochar amendment under projected climate change. **Scientific Repor,** Londres, v. 6, n. 24731, 2016.

HAN, R. *et al*. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 79, p. 1140-1149, 2010.

HÖGBERG, P. Tansley review no. 95: 15N natural abundance in soilplant systems. **New Phytol,** Malden, v.137, p. 179-203, 1997.

HOLLISTER, C. C.; BISOGNI, J. J.; LEHMANN J. Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (Zea mays L.) and oak wood (Quercus spp.). **Journal Environment Quality**, Madison, v. 42, p. 137-144, 2013.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, Watford, v. 34, p. 451–465, 1999.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, Lausana, v.70, p. 115-124, 1998.

HOU, J. *et al*. Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 23, n. 19, p. 19107-19115, 2016.

HUA, L.; CHEN, Y.; WU, W. Impacts upon soil quality and plant growth of bamboo charcoal addition to composted sludge, **Environmental Technology***,* Abingdon, v. 33, n. 2, p. 61–68, 2012.

HUA, L. *et al*. Effect of biochar on organic matter conservation and metabolic quotient of soil. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, Hoboken, v. 34, n. 5, p.1467-1472, 2015.

HUANG, G. F. *et al*. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. **Waste Management**, Sidney, v. 24, p. 805-813, 2004.

HUANG, M. *et al.* Fertilizer nitrogen uptake by rice increased by biochar application. **Biology and Fertility of Soils**, New York, v. 50, p. 997-1000, 2014.

IPPOLITO, J.A. *et al*. Switchgrass biochar affects two aridisols. **Journal Environment Quality**, Madison, v. 41, p. 1123-30, 2012.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION – IFA. 2017. Disponível em: https://www.fertilizer.org/Public/Home/Public/Default.aspx?hkey=0b97430b-c977-4335-b4c6-61b8c9296d9c. Acesso em: 25 nov. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Produção da pecuária municipal**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011. v. 39, p. 1-60. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2011_v39_br.pdf. Acesso em: 15 maio 2015.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE – IBI**.** 2018. Disponível em: <http://www.biochar-international.org/>. Acesso em: 25 jan. 2018.

IBELL, P. T.; XU, Z. H.; BLUMFIELD, T. J. The influence of weed control on foliar δ15N, δ13C and tree growth in a 8 year-old exotic pine plantation of subtropical Australia. **Plant Soil**, Dordrecht, v. 369, p. 199–217, 2013.

JASSAL, R.S. *et al*. Nitrogen enrichment potential of biochar in relation to pyrolysis temperature and feedstock quality. **Journal Environmental Management**, London, v. 152, p. 140-144, 2015.

JENKINSON, D.S.; FOX, R.H.; RAINER, J.H. Interactions between fertilizer nitrogen and soil nitrogen - the socalled priming effect. J**. Soil Science**, Filadélfia, v. 36, p. 425-444, 1985.

JENSEN, J. E.; NORGAARD, N. H.; KRABBE, H. A new method for reduction of NH_3 emissions from pig housing systems by adding sulphuric acid to slurry. *In:* INTERNATIONAL FARM MANAGEMENT CONGRESS, 14., 2003, Austrália. **Anais** […]. [Austrália]: IFMA, 2003.

JIA, X.; YUAN, W.; JU, X. Short Report: effects of biochar addition on manure composting and associated methane and carbon dioxide emissions. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, Irvine, p. 5255-5264, 2016.

JIANG, T. *et al*. Effects of aeration method and aeration rate on greenhouse gas emissions during composting of pig feces in pilot scale. **Journal of Environmental Sciences**, Pequim, v.31, p. 124-132, 2015.

JIANG, T. *et al*. Gaseous emissions during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. **Chemosphere,** Oxford, v. 90, p. 545-1551, 2013.

JIANG, T. *et al*. Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting. **Journal Environmental Science**, Los Angeles, v. 23, p. 1754-1760, 2011.

JINDO, K. *et al*. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, Gottingen, v. 11, p. 6613–6621, 2014.

JINDO, K. *et al.* Chemical and biochemical characterisation of biochar-blended composts prepared from poultry manure. **Bioresource Technology,** Oxford, v. 110, p. 396–404, 2012.

JURIGA, M. *et al.* The effect of different rates of biochar and biochar in combination with n fertilizer on the parameters of soil organic matter and soil structure. **Journal of Ecological Engineering**, Lublin, v. 19, ed. 6, p. 153-161, 2018.

KALBITZ, K. *et al*. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. **Soil Science**, Filadélfia, v. 165, p. 277-304, 2000.

KAMMANN, C.I. *et al*. Plant growth improvement mediated by nitrate capture in co-composted biochar. **Scientific Reports**, London, v. 5, p. 11080, 2015.

KAMEYAMA, K. *et al*. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcaric dark red soil. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 41, n. 4, p. 1131-1137, 2012.

KANG, J. *et al.* Nitrate Leaching from sand and pumice GeomediaAmended with pyrogenic carbon materials. **Environments,** Basileia, v. 4, n.70, p. 1-7, 2017.

KEBREAB, E.; CLARK, C.; WAGNER-RIDDLE, J. F. Methane and nitrous oxide emissions from Canadian animal agriculture: a review. **Asian-Australasian Journal Animal Science**, Seoul, v. 86, p. 135–158, 2006.

KEILUWEIT, M. *et al*. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 44, n. 4, p. 1247-1253, 2010.

KIMETU, J. M.; LEHMANN, J. "Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents." **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 48, p. 6-7, 2010.

KIZITO, S.; WU, S.; KIPKEMOI, K. W. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure

anaerobic digestate slurry. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 505, p.102–112, 2015.

KHAN, M. A. *et al*. Nutrient-impregnated charcoal: an environmentally friendly slow-release fertilizer. **The Environmentalist**, New York, v. 28, n.3, p. 231–235, 2008.

KNICKER, H. *et al*. Alteration of quality and stability of organic matter in grassland soils of Southern Brazil highlands after ceasing biannual burning. **Geoderma**, Amsterdam, v. 181-182, p.11-21, 2012.

KNICKER, H.*et al.* Biodegradability of organic matter in fire-affected mineral soils of Southern Spain. **Soil Biology and Biochemistry,** Elmsford, v. 56, p. 31-39, 2013.

KNICKER, H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? a review. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 85, n. 1, p. 91-118, 2007.

KNICKER, H.; SCHMIDT, M. W. I.; KÖGEL-KNABER, I. Nature of organic nitrogen in fine particle size separates of sandy soils of highly industrialized areas as revealed by NMR spectroscopy. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 32, p. 241-252, 2000.

KNICKER, H., SKJEMSTAD, J.O. Nature of organic carbon and nitrogen in physically protected organic matter of some Australian soils as revealed by solid-state 13C and 15N NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research,** Melbourne, p. 113–127, 2000.

KNICKER, H.; LÜDEMANN, H. D. N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N15enriched plant material during 600 days of microbial degradation. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v. 23, p. 329-341, 1995.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEE, Y. *et al.* Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 148, p. 196-201, 2013.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, Berlin, v.11, p. 403-427, 2006.

LEHMANN, J. *et al*. Slash and char: a feasible alternative for soil fertility management in the central Amazon? *In:* WORLD CONGRESS OF SOIL, 17, 2002, Bangkok. **Proceedings** […]. Bangkok: Srimuang, 2002. p. 449-12.

LEHMANN, J. *et al*. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil,** The Hague, v. 249, p. 343–357, 2003.

LI, G. *et al*. Iron (II) cross-linked chitinbased gel beads: Preparation, magnetic property and adsorption of methyl orange. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 82, p. 706–713, 2010.

LI, S. *et al*. “Linking N_2O emission from biochar-amended composting process to the abundance of denitrify (nirK and nosZ) bacteria community”. **AMB Express**, Heidelberg, v. 6, n. 37, 2016.

LIANG, Y. *et al.* Influence of carbon and buffer amendment on ammonia volatilization in composting. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 5, p. 748-761, 2006.

LIBUTTI, A. *et al*. Effect of biochar amendment on nitrate retention in a silty clay loam soil. **Italian Journal of Agronomy**, Roma, v. 11, n. 4, p. 273–276, 2016.

LIN, Y. *et al*. Migration of dissolved organic carbon in biochars and biochar-mineral complexes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 5, p. 677-686, 2012.

LIN, X. *et al*. Assessing microbial contributions to N_2O impacts following biochar additions. **Agronomy**, Madison, v. 4, n. 4, p. 478-496, 2014.

LIU, D. *et al*. Changes in biochemical and microbiological parameters during the period of rapid composting of dairy manure with rice chaff. **Bioresource Technology,** Essex, v.102, n. 19, p. 9040–9049, 2011.

LIU, L. *et al*. The use of concentrated monosodium glutamate wastewater as a conditioning agent for adjusting acidity and minimizing ammonia volatilization in livestock manure composting. **Journal Environmental Management,** London, v.161, p.131–136, 2015.

LIU, X.; ZHANG, L. F. “Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies,” **Powder Technology**, Amsterdam, v. 277, p. 112-119, 2015.

LIU, Y. et al. A general model for biosorption of Cd^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules. **Journal Biotechnology**, Amsterdam, v. 102, p. 233-239, 2003.

LIU, Z. *et al*. Maize stover biochar increases urea (15 N isotope) retention in soils but does not promote its acquisition by plants during a 4-year pot experiment. **Chilean Journal of Agricultural Research**, Chillán, v. 77, n. 4, p. 382-389, 2017.

LIU, Z. *et al*. Effects of biochar application on nitrogen leaching, ammonia volatilization and nitrogen use efficiency in two distinct soils. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Chile, v. 17, n. 2, p. 515-528, 2017.

LOURENZI, C. R. *et al*. Vailable content, surface runoff and leaching of phosphorus forms in a typic Hapludalf treated with organic and mineral nutrient sources. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 38, p. 544-56, 2014.

LORENSINI, F. *et al*. Nitrogen availability of organic and mineral sources applied in Sandy Typic cultivated with vine. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, p. 241-247, 2014.

LOURENÇO, K. S. *et al.* Crescimento e absorção de nutrientes pelo feijoeiro adubado com cama de aves e fertilizantes minerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 37, n. 2, p. 462-471, 2013.

LOVANH, N. *et al*. Effect of windrow management on ammonia and nitrous oxide emissions from swine manure composting**. International Journal of Agricultural and Biosystems Engineering**, Estados Unidos, v. 8, p. 79–83, 2014.

LÜDTKE, A.C. *et al*. Organic matter and humic fractions of a haplic acrisol as affected by composted pig slurry. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 1, p. 14-18, 2016.

LUO, W. *et al*. Effects of mixing and covering with mature compost on gaseous emissions during composting. **Chemosphere**, Oxford, v. 117, p. 14-19, 2014.

MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in biochar research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**, [S.l.], v. 5, p. 53-58, 2011.

MARTIN, S.M. *et al*. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 231-232, p. 70-78, 2012.

MARTINS, R. P. *et al*. Mineralização do nitrogênio de plantas de cobertura, solteiras e consorciadas, depositadas sobre um solo com histórico de cultivo de cebola. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, n. 4, p. 587-596, 2014.

MATSUMURA, H. *et al*. Ununsual effects of triacylglycerol on the reduction of ammonia gas emission during thermophilic composting. **Bioresource Technology**, Holanda, v. 101, p. 2300-2305, 2010.

MENSAH, A. K.; FRIMPONG, K. A. Biochar and/or Compost Applications Improve Soil Properties, Growth, and Yield of Maize Grown in Acidic Rainforest and Coastal Savannah Soils in Ghana. **International Journal of Agronomy**, London, p. 1-8, 2018.

MIZUTA, K. *et al*. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. **BioresourceTechnology**, New York, v. 95, p. 255-257, 2004.

MOSIER, A. R. Chamber and isotope techniques. *In:* ANDREA, M.O.; SCHIMEL, D. S. (ed.). **Report of the dahlem workshop on exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere**. Berlin: Wiley, 1989. p.175-187.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma,** Amsterdam**,** v. 63, p. 247–255, 2011.

NAEEM, M. A. *et al*. Effect of wheat and rice straw biochar produced at different temperatures on maize growth and nutrient dynamics of a calcareous soil. **Archives of Agronomy and Soil Science**, Berlin, v. 63, n.14, p. 2048-2061, 2018.

NARDI, P. *et al*. Nitrogen release from slow-release fertilizers in soils with different microbial activities. **Pedosphere,** Beijing, v. 28, n. 2, p. 332–340, 2018.

NIGUSSIE, A. *et al*. Delayed addition of nitrogen-rich substrates during composting of municipal waste: effects on nitrogen loss, greenhouse gas emissionsand compost stability, **Chemosphere,** Oxford, v. 166, p. 352-362, 2017.

NOVOTNY, E. H. *et al.* Lessons from the terra preta de índio of the Amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** São Paulo, v. 20, p.1003-10, 2009.

NOVOTNY, E. H. *et al*. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use: a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 39, n. 321, p. 344, 2015.

NUR, M. S. M. *et al*. The use of biochar fortified compost on calcareous soil of east nusa tenggara, Indonesia: 1. Evolution of organic matter and nitrogen on composting of farm yard manure (FYM) and Siam weed (*Chromolaena odorata L*.) biomass added with biochar as a bulking agent. **American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture**, Jordânia, v. 8, n. 8, p. 175-182, 2014.

OGUNTUNDE, P. G. *et al*. Effects of charcoal production on maize yield, chemical properties and texture of soil **Biology and Fertility of Soils,** Alemanha, v. 39, p. 295-299 , 2008.

OLIVEIRA, J. B. **Propriedades e controle de qualidade do carvão vegetal**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p. 77-89.

OLIVEIRA, P. A. V.; HIGARASHI, M. M. **Unidade de compostagem para o tratamento dos dejetos de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2006. (Documentos, 114).

PAGANS, E. *et al.* Ammonia emissions from the composting of different organic wastes, Dependency on process temperature. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, p. 1534 -1542, 2006.

PANQUETE, M. *et al*. Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludges: what happen to carbon and nitrogen? **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 12, p. 314-323, 2017.

POTES, M. L. *et al*. Matéria orgânica em Neossolos de altitude: influência da queima da pastagem e do tipo de vegetação na sua composição e teor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n.1, p. 23-32, 2010.

PERUCHI, L. M.; FOSTIER, A. H.; RATH, S. Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. **Chemosphere**, Oxford, v. 119, p. 310-17, 2015.

PARDO, G. *et al*. Gaseous emissions from management of solid waste: a systematic review. **Global Change Biology**, Malden, v. 21, p.1313–1327, 2015.

QUIN, P. R. *et al*. Oil mallee biochar improves soil structural properties: a study with x-ray micro-CT", **Agriculture Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 191, p. 142–149, 2014.

QUIRK, J. P. Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B.E.T. equation. **Soil Science**, Brunswick, N.J, v. 80, p. 423-430, 1955.

RAUBER, L. P. *et al* . Ammonia volatilization with swine slurry injection and use of nitrification inhibitor. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 64, n. 3, p. 307-314, 2017.

REN, F. *et al*. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk. **Waste Management**, Kidlington, v. 30, p. 885-892, 2010.

REVERCHON, F. *et al*. Changes in δ 15N in a soil–plant system under different biochar feedstocks and application rates. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 50, p. 275-283, 2014.

ROCHETTE, P. *et al.* Banding of urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. **Journal of Environmental Quality**, Filadélfia, v. 38, p. 1383-90, 2009.

ROMERO, C. M. *et al*. Microbial immobilization of nitrogen-^{15} labelled ammonium and nitrate in an agricultural soil. **Soil Science Society of America,** Madison, v. 79, p. 595-602, 2015.

RONSSE, F. *et al*. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **Global Change Biology Bioenergy**, Malden, v. 5, p. 104-115, 2013.

SALEH, M.E.; MAHMOUD, A. H.; RASHAD, M. Peanut biochar as a stable adsorbent for removing NH4-N from wastewater: a preliminary study. **Advances in Environmental Biology,** Jordânia, v. 6, n. 7, p. 2170–2176, 2012.

SÁNCHEZ, A. *et al*. Greenhouse gas from organic waste composting: emissions and measurement. *In:* LICHTFOUSE, E.; SCHWARZBAUER, J.; ROBERT, D. (ed.). **CO_2 sequestration, biofuels and depollution**. [Switzerland]: Springer International Publishing, 2015. Cap. 2, p. 33-70.

SÁNCHEZ-GARCÍA, M. *et al*. Biochar accelerates organic matter degradation and enhances N mineralisation during composting of poultry manure without a

relevant impact on gas emissions. **Bioresource Technology**, Essex, v. 192, p. 272–279, 2015.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. *et al*. Greenhouse gas emissions during composting of two-phase olive mil wastes with different agroindustrial by-products. **Chemosphere**, Oxford, v. 81, n. 1, p. 18–25, 2010.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. *et al*. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. **Bioresource Technology**, Essex, v. 78, p. 301–308, 2001.

SANTOS, M. M. *et al*. Épocas de aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho em plantio direto, e alocação do nitrogênio (^{15}N) na planta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 34, p.1185-1194, 2010a.

SARDÁ, L. G. *et al*. Redução da emissão de CO_2, CH_4 e H_2S através da compostagem de dejetos suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 9, p.1008-1013, 2010.

SCHIRMANN, J. *et al*. Inibidor de nitrificação e aplicação parcelada de dejetos de suínos nas culturas do milho e trigo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 37, n. 1, p. 271-280, 2013.

SIGUA, G. C.; NOVAK, J. M.; WATTS, D. W. Ameliorating soil chemical properties of a hard setting subsoil layer in Coastal Plain USA with different designer biochars. **Chemosphere**, Oxford, v.142, p.168–175, 2016.

SIKA, M. P.; HARDIE, A. G. Effect of pine wood biochar on ammonium nitrate leaching and availability in a South African sandy soil. **European Journal of Soil Science**, Malden, v. 65, p. 113–119, 2014.

SILVA, E, C. *et al*. Utilização do nitrogênio da palha de milho e de adubos verdes pela cultura do milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32 p. 2853-2861, 2008, Número Especial.

SILVA, E. C. *et al*. Absorção de nitrogênio nativo do solo pelo milho sob plantio direto em sucessão a plantas de cobertura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 30, n. 4, p. 723-732, 2006.

SILVEIRA NETA, J. J*. et al*. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de Mabea fistulifera Mart. como biossorvente. **AmbiAgua**, Taubaté, v. 7, n. 1, p. 104-119, 2012.

SINGH, B. *et al*. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 39, p.1224-1235, 2010.

SCIVITTARO, W.B. *et al*. Utilização de nitrogênio de adubos verdes e mineral pelo milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 24, p. 917-926, 2000.

SCHULZ, H.; DUNST, G.; GLASER, B. Positive effects of composted biochar on plant growth and soil fertility. **Agronomy for Sustainable Development**, Malden, v. 33, p. 817–827, 2013.

SCHULZ, H.; GLASER, B. Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science,** Weinheim, v.175, p. 410-422, 2012.

SHEN, Q. *et al*. A comparative study of pig manure with different waste straws in an ectopic fermentation system with thermophilic bacteria during the aerobic process: Performance and microbial community dynamics. **Bioresource Technology**, Essex, v. 281, p. 202-208, 2019.

SHEN, Y. *et al*. Influence of aeration on CH_4, N_2O and NH_3 emissions during aerobic composting of a chicken manure and high C/N waste mixture. **Waste Management**, Kidlington, v. 31, p. 33-38, 2010.

SHERLOCK, R. R. *et al*. Ammonia, Methane and Nitrous Oxide Emissions from Pig Slurry Applied to a Pasture in New Zealand . **Journal of Environmental Quality**, Filadélfia, v. 31, p. 1491-1501, 2002.

SMITH, K. A.; CONEN, F. Impacts of land management on fluxes of trace greenhouse gases. **Soil Use and Management**, Malden, v. 20, p. 255-263, 2004.

SMITH, E. *et al*. Comparison of three simple field methods for ammonia volatilization from manure. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 87, p. 469-477, 2007.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIENCIA DO SOLO. **Manual de adubação e de calagem: para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: SBCS. Núcleo Regional Sul, 2004. 394 p.

SONOKI, T. *et al*. Influence of biochar addition on methane metabolism during thermophilic phase of composting. **Journal Basic Microbiology**, Berlin, v. 53, n. 7, p. 617-621, 2013.

SPOKAS, K. A.; NOVAK, J. M.; VENTEREA, R. T. Biochar's role as an alternative N-fertilizer: ammonia capture. **Plant and Soil**, The Hague, v. 350, p. 35-42, 2012.

STEINER, C. *et al.* Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar. **Journal Environmental Quality,** Madison, v. 39, n. 4, p. 1236-1242, 2010.

STEINER, C. *et al*. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 171, p. 893–899, 2008.

STEINER, C. *et al*. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central

Amazonian upland soil. **Plant and Soil**, The Hague, v. 291, n. 1-2, p. 275–290 2007.

STEINBEISS, S.; GLEIXNER, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. **Soil Biology and Biochemistry,** Elmsford, v. 41, n. 6, p. 1301-1310, 2009.

SUBEDI, R. *et al*. Greenhouse gas emissions and soil properties following amendment with manure-derived biochars: influence of pyrolysis temperature and feedstock type. **Journal of Environmental Management**, Londres, v.166, p. 73-83, 2016.

SUDDICK, E. C; SIX, J. An estimation of annual nitrous oxide emissions and soil quality following the amendment of high temperature walnut shell biochar and compost to a small scale vegetable crop rotation. **Science Total Environmental,** Amsterdam, v. 465, p. 298-307, 2013.

SUN, X. *et al*. Influence of bulking agents on CH_4, N_2O, and NH_3 emissions during rapid composting of pig manure from the Chinese Ganqinfen system. **Journal of Zhejiang University. Science B .** (Biomedicine & Biotechnology), China, v. 15, n. 4, p. 353-364, 2014.

SZANTO, G. L. *et al*. NH_3, N_2O and CH_4 emissions during passively aerated composting of straw-rich pig manure. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, p. 2659-2670, 2007.

TAGHIZADEH-TOOSI, A. *et al*. A wood based low-temperature biochar captures NH3-N generated from ruminant urine-N, retaining its bioavailability. **Plant and Soil**, The Hague, v. 353, p. 73-84, 2012.

TAGHIZADEH-TOOSI, A. et al. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. **Plant and Soil**, The Hague, v. 350, p. 57-69, 2012b.

TAGHIZADEH-TOOSI, A. Biochar incorporation into pasture soil suppresses in situ N_2O emissions from ruminant urine patches. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 40, p. 468-476, 2011.

TAKAYA, C. A. *et al*. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. **Chemosphere**, Oxford, v. 145, p. 518-527, 2016.

TEDESCO, M. J. *et al*. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. rev. ampl. Porto Alegre: UFRGS, 1995.174 p.

TIAN, J. *et al*. Nutrient release and ammonium sorption by poultry litter and wood biochars in stormwater treatment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 553, p. 596-606, 2016.

TSUTSUI, H. *et al*. in press. Nitrous oxide emission mechanisms during intermittently aerated composting of cattle manure. **Bioresource Technology**, Essex, v. 141, p. 205-211, 2013.

VALENTE, B. S. *et al*. Eficiência do SISCODE e da aeração passiva no tratamento de resíduos da produção animal no município de Capão do Leão/RS. **Engenharia Sanitária e Ambiental,** Rio de Janeiro, v. 16, n. 3, p. 231-236, 2011.

VALLEJO, A. *et al.* Comparison of N losses (NO_3^-, N_2O, NO) from surface applied, injected or amended (DCD) pig slurry of an irrigated soil in a Mediterranean climate. **Plant and Soil**, The Hague, v. 272, p. 313-325, 2005.

VAN ZWIETEN, L. *et al*. An incubation study investigating the mechanisms that impact N2O flux from soil following biochar application. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 191, p. 53-62, 2014.

VAN ZWIETEN, L. *et al*. 'Biochar and emissions of non-CO_2 greenhouse gases from soil'. *In:* LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (ed.). **Biochar for** e**nvironmental management**: science and technology. London: Earthscan, 2009. p. 227-249.

VAN ZWIETEN, L. *et al*. Influence of biochars on flux of N_2O and CO_2 from ferrosol. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 48, p. 555-568, 2010b.

VEIGA, T. R. L. A. *et al*. Different plant biomass characterizations for biochar production. **CERNE,** Lavras, v. 23, n. 4, p. 529-536, 2017.

VILLAR, I. *et al.* Evolution of microbial dynamics during the maturation phase of the composting of different types of waste. **Waste Management,** Kidlington, v. 54, p. 83-92, 2016.

WANG, B. *et al*. Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. **Chemosphere**, Oxford, v. 138, p.120-126, 2015b.

WANG, C. *et al*. Insight into the effects of biochar on manure composting: evidence supporting the relationship between N_2O emission and denitrifying community. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 47, p. 7341-7349, 2013.

WANG, H. L. *et al*. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. **Journal of Soils and Sediments**, Germany, v. 10, p. 283-289, 2010.

WANG, H. *et al*. Stable soil organic carbon is positively linked to microbial-derived compounds in four plantations of subtropical China. **Biogeosciences Discussions,** Katlenburg-Lindau, v, 10, p. 18093-18119, 2013b.

WANG, Q. *et al*. Combining biochar, zeolite and wood vinegar for composting of pig manure: The effect on greenhouse gas emission and nitrogen conservation. **Waste Management**, Kidlington, v. 74, p. 221-230, 2018.

WANG, Z. *et al*. Biochar produced from oak sawdust by lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO4 3). **Chemosphere**, Oxford, v. 119, p. 646-653, 2015a.

WANG, Z. *et al*. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil. **Environmental Pollution**, Barking, v. 174, p. 289-296, 2013.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, New York, v. 89, p. 31-38, 1963.

WEBB, J*. et al.* The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response: a review. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Washington, v. 137, n.1/2, 15, p. 39-46, 2010.

WEI, L. *et al*. Biochar influences the microbial community structure during tomato stalk composting with chicken manure. **Bioresource Technology,** Essex**,** v. 154, p. 148-154, 2013.

WEI, M. *et al*. Methane oxidation and response of methylobacter/methylosarcina methanotrophs in flooded rice soil amended with urea. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v.101, p. 174-184, 2016.

WIJITKOSUM, S.; SRIBURI, T. Increasing the amount of biomass in field crops for carbon sequestration and plant biomass enhancement using biochar. *In:* **BIOCHAR**: an imperative amendment for soil and the environment. London: IntechOpen, 2018. *E-book.* DOI: 10.5772/intechopen.82090. Disponível em: https://www.intechopen.com/online-first/increasing-the-amount-of-biomass-in-field-crops-for-carbon-sequestration-and-plant-biomass-enhanceme. Acesso em: 29 de jan. 2019.

WU, D. *et al.* Biochar combined with vermicompost increases crop production while reducing ammonia and nitrous oxide emissions from a paddy soil. **Pedosphere,** Pequim, v. 29, n. 1, p. 82–94, 2019.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, Lausana, v.150, p. 366-373, 2009.

XU, H. J. *et al*. Biochar impacts soil microbial community composition and nitrogen cycling in an acidic soil planted with rape. **Environmental, Science & Technology**, Easton, v. 48, n. 16, p. 9391-9399, 2014.

YANG, F. *et al*. Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. **Waste Management**, Kidlington, v. 36, p. 70–76, 2015.

YANG, F. *et al*. Short-term effects of rice straw biochar on sorption, emission, and transformation of soil NH_4^+- N. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 22, p. 9184-9192, 2015.

YANG, H. I. *et al*. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, p.1-1, 2017.

YANG, Y. *et al*. Biosorption of acid black 172 and congo red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 2, p. 828-834, 2011.

YAO, Y. *et al*. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil**. Chemosphere,** Oxford, v. 89, n. 11, p. 1467-1471, 2012.

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**, Elmsford, v. 41, p. 1270-1280, 2010.

ZHANG, H.; LI G.; WEI, H. Influence of aeration on NH_3, CH_4 and N_2O emissions during kitchen waste composting. **Advanced Materials Research**, Switzerland, v. 864-867, p. 1904-1908, 2014.

ZHANG, J. N. *et al*. Humification characterization of biochar and its potential as a composting amendment. **Journal of Environmental Sciences**, Pequim, v. 26, n. 2, p. 390-397, 2014.

ZHANG, J. *et al*. Straw biochar hastens organic matter degradation and produces nutrient-rich compost. **Bioresource Technology**, Essex, v. 200, p. 876-883, 2016.

ZHAO, B. *et al*. Sulfate sorption on rape (Brassica campestris L.) straw biochar, loess soil and a biochar-soil mixture **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 201, p. 309-314, 2017.

ZHAO, J. *et al*. Effects of organicinorganic compound fertilizer with reduced chemical fertilizer application on crop yields, soil biological activity and bacterial community structure in a rice-wheat cropping system. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 99, p. 1-12, 2016.

ZHAO, L. *et al*. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 256-257, p. 1-9, 2013.

ZHAO, S. *et al*. Varying pyrolysis temperature impacts application effects of biochar on soil labile organic carbon and humic substances. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 116, p. 399-409, 2017.

ZHAO, X. *et al*. Successive straw biochar application as a strategy to sequester carbon and improve fertility: A pot experiment with two rice/wheat rotations in paddy soil. **Plant and Soil**, The Hague, v. 378, p. 279-294, 2014.

ZHAO, X. *et al.* Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine **Bioresource Technology**, Essex, v. 147, p. 338-344, 2013.

ZHENG, H. *et al*. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 206, p. 32-39, 2013.

ZHENG, H. *et al*. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures**. Bioresource Technology**, Essex, v. 130, p. 463-471, 2013.

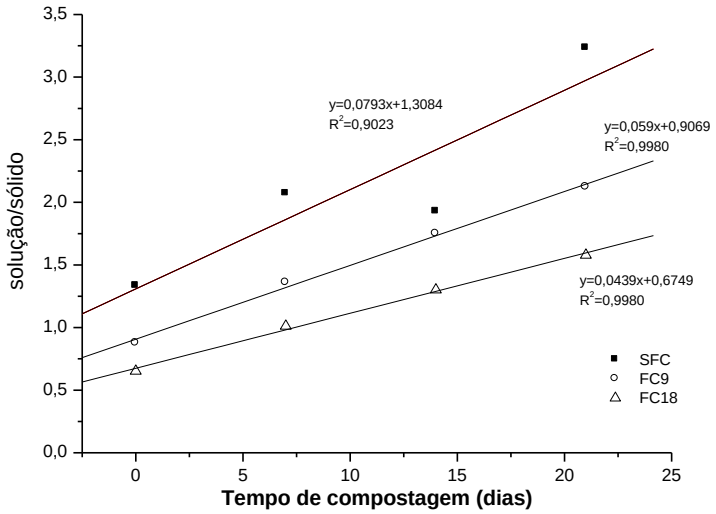
ZHU, X. *et al.* Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. **Bioresource Technology**, Essex, v. 154, p. 209-214, 2014

Apêndices

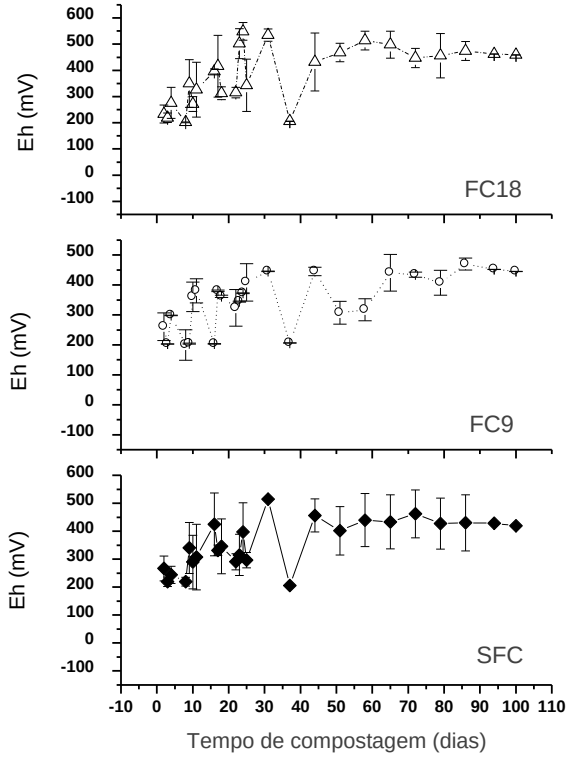
Apêndice 1. Variáveis microbiológicas avaliadas aos 100 dias de compostagem.

Microrganismos	Dias	SFC	FC9	FC18
Salmonella	100	Ausência	Ausência	Ausência
Escherichia coli		Ausência	Ausência	Ausência
Shigella		Ausência	Ausência	Ausência
Heterotróficos (Log_{10} UFC/mL*)		6,3	6,1	6,0

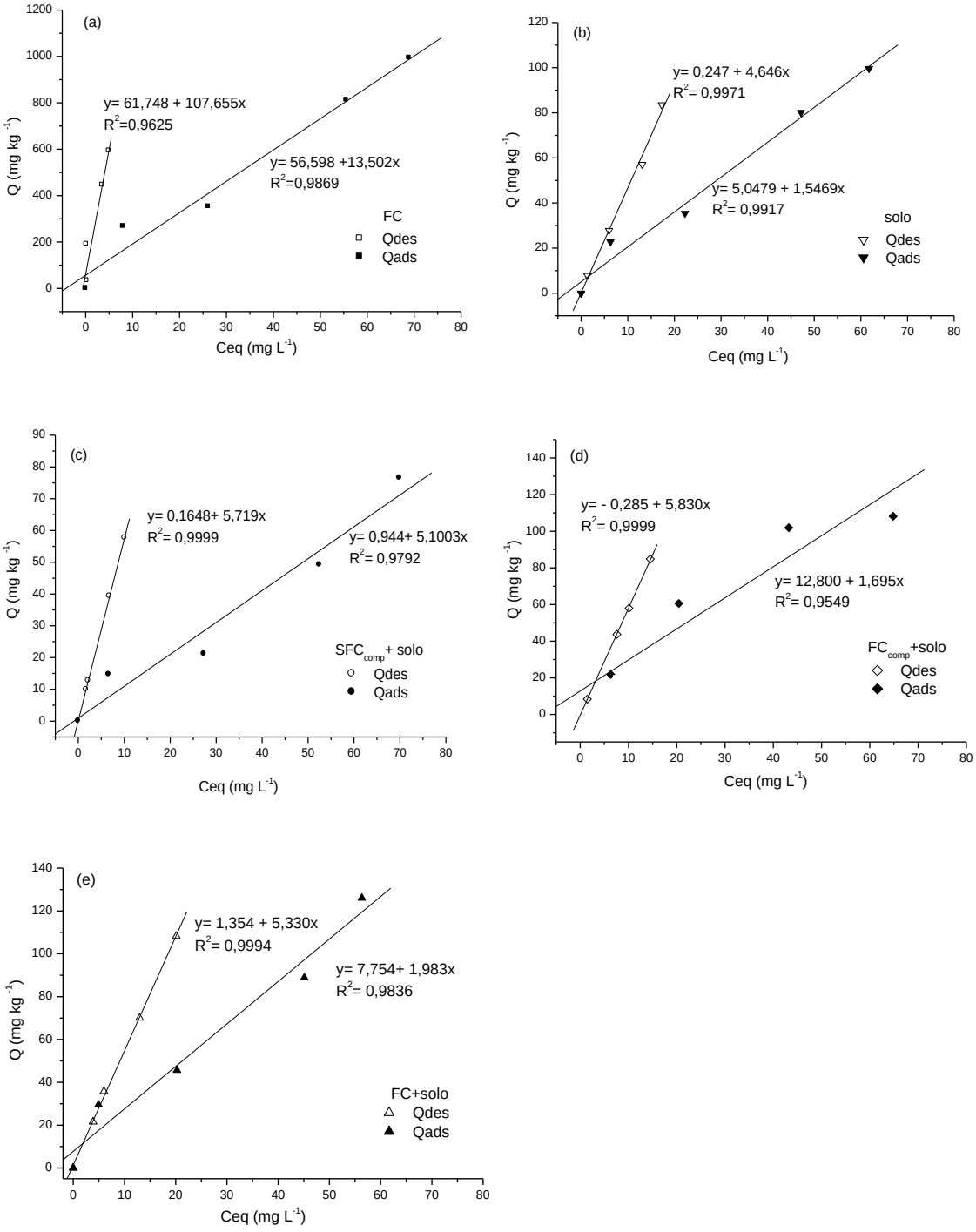
*Unidades formadoras de colônia por mililitro



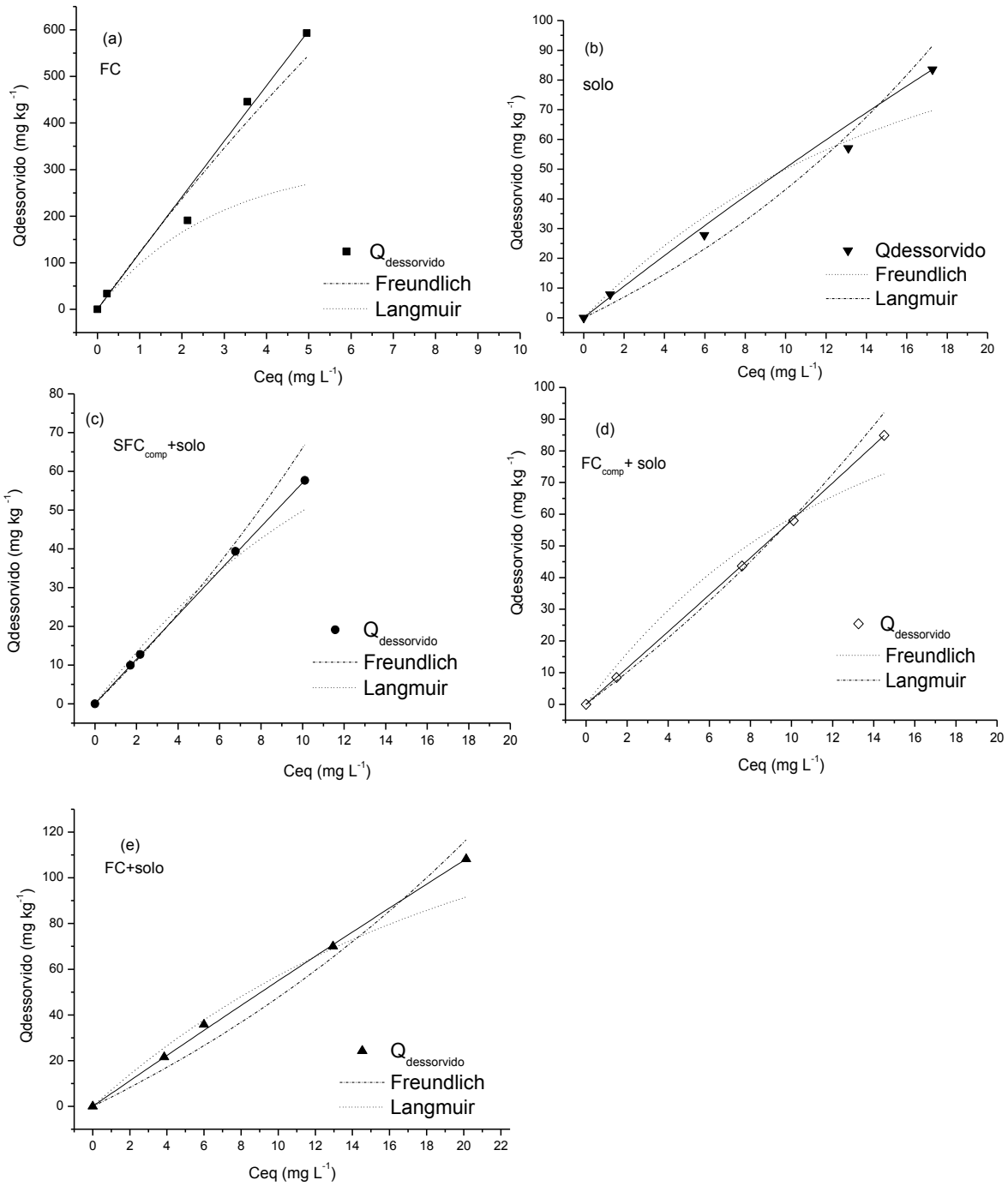
Apêndice 2. Relação solução/sólido dos tratamentos SFC, FC9 e FC18 durante o período de aplicação dos DLS.



Apêndice 3. Potencial redox (Eh) em SFC, FC9 e FC18 durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos.



Apêndice 4. Adsorção e dessorção de $N\text{-}NH^{+}_{4}$ em solução de KCl 0,02 mol L^{-1} em diferentes misturas: finos de carvão (FC) (a), em solo (b) e em compostos orgânicos de dejetos de suínos sem e com FC (SFC e FC9) (c e d) e a mistura de solo com adição de FC (e).



Apêndice 5. Isotermas de dessorção de $N\text{-}NH^{+}_{4}$ em solução de KCl 0,02 mol L^{-1} em diferentes misturas: finos de carvão (FC) (a), em solo (b) e em compostos orgânicos de dejetos de suínos sem e com FC (SFC e FC9) (c e d) e a mistura de solo com adição de FC (e).

Apêndice 6. Níveis de pH dos adorventes finos de carvão (FC), solo e da mistura FC e solo.

adsorventes	pH –adsorção*	pH- dessorção**	H_2O***
		NH_4^+	
FC	8,9	8,5	8,0
solo	5,5	4,8	6,2
FC+solo	7,2	6,6	7,1
		NO_3^-	
FC	7,2	6,6	7,1
solo	5,2	5,1	6,6
FC+solo	6,3	5,8	6,8

* mensurado após periodo de 24h de agitação em solução de NH_4Cl;
**mensurado na extração com KCl 1 mol L^{-1};
***mensurado após a extração com KCl 2x lavagem com água;