esac
Politécnico de Coimbra

Vítor Miguel do Amaral Figueiredo

Estudo do efeito mitigador do biochar e da clinoptilolite nas emissões de amoníaco e gases com efeito de estufa provenientes de chorume de suíno.

Orientador: Professor Doutor José Luís da Silva Pereira

Co-Orientadora: Professora Doutora Luísa Chambel Leitão Martin

Versão final

Coimbra, 2020

esac
Politécnico de Coimbra

Vítor Miguel do Amaral Figueiredo

Estudo do efeito mitigador do biochar e da clinoptilolite nas emissões de amoníaco e gases com efeito de estufa provenientes de chorume de suíno.

Orientador: Professor Doutor José Luís da Silva Pereira

Co-Orientadora: Professora Doutora Luísa Chambel Leitão Martin

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Coimbra para o cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Agropecuária

Versão final

Coimbra, 2020

Orientador:

_____

Prof. Doutor José Luís da Silva Pereira

Co-Orientadora:

_____

Prof. Doutora Luísa Chambel Leitão Martin

FINANCIAMENTO

Este estudo foi financiado pelo Fundo Nacional pela FCT - Fundação Portuguesa de Ciência e Tecnologia, no âmbito dos seguintes projetos I&D: (i) projeto UIDB/04033/2020, (ii) projeto WASTE2VALUE PDR2020-1.0.1-FEADER-032314 Integração e valorização de subprodutos da atividade agrícola com a produção de alimentos compostos para animais, plásticos biodegradáveis e tratamento de efluentes animais, e (iii) projeto WASTECLEAN PROJ/IPV/ID&I/019 Integração de desperdícios agroalimentares ricos em compostos fitoquímicos e bioativos numa agricultura sustentável.

AGRADECIMENTOS

À ESAV-Escola Superior Agrária de Viseu e ao meu Orientador, o Professor Doutor José Luís da Silva Pereira, pela oportunidade e disponibilidade que me concedeu de poder participar neste projeto sob a sua batuta e orientação, pelo constante apoio e estímulo que sempre me demonstrou. Aqui lhe manifesto a minha enorme gratidão.

À minha co-Orientadora, a Professora Doutora Luísa Chambel Leitão Martin, da ESAC-Escola Superior Agrária de Coimbra, pela orientação e colaboração assertiva que sempre me prestou.

À Doutora Adelaide Perdigão, pela enorme ajuda nos trabalhos de laboratório de Engenharia Rural da ESAV, pela total entrega, disponibilidade e incentivo que me manifestou ao longo de todo este trabalho. Profundamente agradecido.

Ao Eng.º António Pinto, pela sua disponibilidade, colaboração e orientação nos trabalhos realizados no laboratório de Microbiologia da ESAV. Muito grato por toda a colaboração.

Ao Eng.º Francisco Marques, pela enorme ajuda e disponibilidade na instalação de todo o material e equipamento de ensaio no laboratório. Muito obrigado.

Ao Professor Doutor Hélder Viana, pelo seu estímulo inicial na concretização de mais esta etapa.

À minha família, esposa e filhos, Isabel, Maria Miguel e Vítor Miguel, pelo apoio, carinho e estímulo que demonstraram desde o primeiro dia, em que decidi abraçar esta missão.

À minha mãe, que sempre se preocupou e incentivou em apostar na valorização profissional.

Aos colegas, Flávio, Fábio, Susana, Cristiano, Inês, Guilherme, Fábio, Alex e Isabel que sempre demonstraram bom espírito de grupo e interajuda.

À ESAV que disponibilizou o espaços e meios para a concretização deste trabalho.

À ESAC e aos docentes, que após vinte e cinco anos, fizeram-me recordar, rejuvenescer e engrandecer ainda mais com os conhecimentos transmitidos e partilhados.

A todos o meu bem-haja!

RESUMO E PALAVRAS-CHAVE

O armazenamento de chorume animal é uma das principais fontes de emissões gasosas. O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos do biochar e do clinoptilolite na composição e nas emissões gasosas (NH_3, N_2O, CO_2 e CH_4) durante o armazenamento de fração líquida separada de chorume de suíno.

O ensaio foi realizado em meio laboratorial com recurso a recipientes com 6 L de chorume de suíno e teve a duração de 85 dias. Os aditivos biochar e clinoptilolite foram misturados (isoladamente e/ou conjuntamente) ao chorume de suíno a uma taxa de 2,5% cada, num total de quatro tratamentos com três repetições, incluindo o controlo. As emissões gasosas foram monitorizadas continuamente durante o ensaio por um analisador foto-acústico de gases com amostrador multiponto. Aos 0 e 85 dias de ensaio, foram recolhidas amostras de chorumes dos tratamentos para avaliação da sua composição.

Os resultados mostraram que a adição de biochar modifica as propriedades físico-químicas do chorume. A adição de biochar não reduziu (p>0,05) a *E. coli* durante o ensaio, enquanto o clinoptilolite diminuiu (p<0,05) a sua prevalência (484 e 281 UFC mL^{-1} no controlo e clinoptilolite, respetivamente; pela norma ISO 166492-2/2001). A adição de biochar ou clinoptilolite reduziu significativamente (p<0,05) a emissão de NH_3 em 26% durante o armazenamento de chorume, mas nenhuma vantagem foi obtida com a sua combinação. A adição de biochar reduziu (p<0,05) as emissões de CO_2 e CH_4 em 50% comparativamente à clinoptilolite, porém as emissões N_2O e o potencial de aquecimento global não diferiram (p>0,05) entre os aditivos.

Concluímos que o biochar e o clinoptilolite são recomendados como medida de mitigação para reduzir as emissões gasosas e preservar o valor do fertilizante no armazenamento de chorume.

Palavras-chave: biochar; clinoptilolite; emissões gasosas; medida de mitigação; composição de chorume; armazenamento de chorume.

ABSTRACT AND KEYWORDS

The storage of animal manure is a major source of gaseous emissions. The aim of this study was to evaluate the effects of biochar and clinoptilolite on composition and gaseous emissions (NH_3, N_2O, CO_2 e CH_4) during the storage of separated liquid fraction of pig slurry.

The experiment was carried out for 85 days using containers with 6 L of pig slurry each. The additives biochar and clinoptilolite were added alone and mixed into the pig slurry at a rate of 2.5% each, in a total of four treatments with three replicates including the control. Gaseous emissions were monitored by a photoacoustic multigas monitor, and slurry samples were collected at 0 and 85 days and their composition assessed.

Results showed that the addition of biochar could modify the physicochemical properties of the slurry. The addition of biochar did not reduce (p>0.05) the amount of *E. coli* while clinoptilolite decreased (p<0.05) its prevalence (484 and 281 CFU mL^{-1} in control and clinoptilolite, respectively; by ISO 166492-2/2001). The addition of biochar or clinoptilolite reduced significantly (p<0.05) the NH_3 emission in 26% during the storage of slurry, but no advantages were gained with their combination. The addition of biochar significantly reduced (p<0.05) the CO_2 and CH_4 emission in 50% relative to clinoptilolite, however N_2O emission and global warming potential did not differed (p>0.05) among the additives.

We conclude that the biochar and clinoptilolite are recommended as a mitigation measure to reduce gaseous emissions and preserve the fertiliser value at slurry storage.

Keywords: Biochar; Clinoptilolite; Gaseous emissions; Mitigation measure; Slurry composition; Slurry storage.

ÍNDICE GERAL

FINANCIAMENTO III
AGRADECIMENTOS IV
RESUMO E PALAVRAS-CHAVE V
ABSTRACT AND KEYWORDS VI
ÍNDICE DE FIGURAS VIII
ÍNDICE DE TABELAS IX
SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS X

1-INTRODUÇÃO **1**

1.1-ENQUADRAMENTO 2
1.2- ESTRUTURA E OBJETIVOS 4

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **6**

2.1-CICLO DO AZOTO 6
2.1.1-Atividade microbiana *7*
2.1.2-Mineralização *8*
2.1.3-Volatilização de amoníaco *8*
2.1.4-Nitrificação *9*
2.1.5-Desnitrificação *10*
2.2-CICLO DO CARBONO 11
2.2.1-Dióxido de carbono *11*
2.2.2-Metano *13*
2.3-ATIVIDADE PECUÁRIA E VALORIZAÇÃO AGRÍCOLA DOS EFLUENTES PECUÁRIOS 14
2.3.1-Legislação aplicável *14*
2.3.2-Valorização Agrícola dos Efluentes Pecuários *15*
2.3.3-Técnicas para mitigação de GEE na suinicultura *18*
2.3.4-Aditivos *20*
2.3.4.1-Biochar 20
2.3.4.2-Zeólitos 22

3- MATERIAIS E MÉTODOS **24**

3.1. ESQUEMA DE TRATAMENTOS EXPERIMENTAIS 24
3.2. MEDIÇÃO, PROCEDIMENTO E AMOSTRAGEM 29
3.3- MÉTODOS DE CÁLCULO DE EMISSÕES E DE ANÁLISE DE ESTATÍSTICA 31

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO **33**

4.1. COMPOSIÇÃO DO CHORUME 33
4.2. EMISSÕES DE AZOTO 36
4.3. EMISSÕES DE CARBONO 40
4.4. BENEFÍCIOS DOS ADITIVOS DE ARMAZENAMENTO 43

5. CONCLUSÕES **44**

6-BIBLIOGRAFIA **45**

7-ANEXOS **55**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo do azoto. 8
Figura 2 - Ciclo do carbono nos ecossistemas agrícolas. 11
Figura 3- Representação esquemática dos efeitos de biochar sobre a lixiviação de nutrientes 22
Figura 4- Determinação da MS 25
Figura 5- Determinação do pH 26
Figura 6- Sensor CBO 27
Figura 7- Contagem da *E. Coli* nas placas 27
Figura 8 – Biochar 28
Figura 9 – Clinoptilolite 29
Figura 10- Plano esquemático do sistema de laboratório utilizado para medir perdas gasosas durante o armazenamento de chorume de suíno 30
Figura 11- Esquema do ensaio no laboratório 31
Figura 12 - Fluxos de amoníaco (A) e óxido nitroso (B) em cada tratamento. 38
Figura 13 - Fluxos de dióxido de carbono (A) e metano (B) em cada tratamento. 41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores de emissão de amoníaco e de gases com efeito de estufa das diferentes etapas da gestão dos efluentes de suinicultura em Portugal. 18
Tabela 2- Técnicas de mitigação de amoníaco e de gases com efeito de estufa com origem nas diferentes etapas da gestão dos efluentes de suinicultura. 19
Tabela 3- Propriedades físico-químicas do biochar 27
Tabela 4- Propriedades mineralógicas e químicas do clinoptilolite 28
Tabela 5 - Características físico-químicas dos tratamentos no início e no final do ensaio..... 34
Tabela 6- Características biológicas dos tratamentos no início e no final do ensaio 35
Tabela 7- Emissões gasosas acumuladas em cada tratamento 39

SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

Símbolos e Siglas

Ø - Diâmetro

Al_2O_3 - Óxido de alumínio

C - Carbono

CaO - Óxido de cálcio

CBO - Carência bioquímica de oxigénio

CH_4 - Metano

CO_2 - Dióxido de carbono

MS - Matéria seca

H - Altura

K_2O - Óxido de potássio

MgO - Óxido de magnésio

N - Azoto

Na_2O - Óxido de sódio

NH_3 - Amoníaco

NH_4^+ - Azoto amoniacal

N_2O - Óxido nitroso

NO_3^- - Azoto nítrico

O_3 - Ozono

SiO_2 - Dióxido de silício

TiO_2 - Óxido de titânio

UFC - Unidade de formação de colónias

Abreviaturas

ANOVA - Análise da variância

BET - Teoria de Adsorção Multimolecular

Bio. – Biochar

CBPA - Código de Boas Práticas Agrícolas

CBO - Carência Bioquímica de Oxigénio

CTC - Capacidade de troca de catiónica

Clino. - Clinoptilolite

C/N - Relação carbono/azoto

Emissão de C - Emissões acumuladas de C (CO_2 + CH_4)

E. coli - *Escherichia coli*

EN - Normalização europeia

FAO - Food and Agriculture Organization

GEE - Gases com Efeito de Estufa

PAG - Potencial de aquecimento global

ISSO - Organização Internacional para padronização

MO - Matéria Orgânica

MS - Matéria Seca

n - Número de repetições

Emissão de N - Emissões acumuladas de N (NH_3 + N_2O)

ONU - Organização das Nações Unidas

p - Nível de probabilidade

PTFE - Politetrafluoretileno

RNC 2050 - Neutralidade Carbónica 2050

TC - C total

TN - N total

XRD - Análise de difração de raios-X

1-Introdução

A Organização das Nações Unidas (ONU) calcula que a população mundial, estimada em 7,7 biliões em 2019, aumente para 9,7 biliões em 2050. Simultaneamente, a superfície agrícola útil *per capita*, tenderá a diminuir, o que provocará a intensificação da produção agropecuária para que se possa responder às necessidades alimentares da população. Consequentemente, ocorrerá um aumento dos efluentes animais, que podem ser um foco de poluição ambiental quando não são reutilizados.

A produção pecuária em regime intensivo poderá também fazer parte desta solução da produção alimentar para a soberania alimentar dos países, sem nunca esquecer o conceito de desenvolvimento sustentável, que consiste em produzir, mas de uma forma sustentável, de forma a permitir dar resposta às necessidades das atuais gerações sem comprometer as gerações futuras.

A atividade pecuária é uma das principais fontes de emissões gasosas com efeito acidificante e com gases de efeito estufa (GEE), sendo a principal responsável pela emissão de NH_3 (Pereira *et al.*, 2011). O mesmo autor acrescenta que, a aplicação de fertilizantes orgânicos e minerais na agricultura também contribui para as emissões de NH_3. A emissão deste gás para a atmosfera causa acidificação e a sua presença nas águas superficiais causa a eutrofização, levando ambas à perda de biodiversidade.

Portugal é Parte do Protocolo à Convenção de 1979 sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância relativo à Redução da Acidificação, Eutrofização e Ozono Troposférico, assinado em Gotemburgo, em 30 de novembro de 1999, e aprovado pelo Decreto n.º 20/2004, de 20 de agosto. A 4 de maio de 2012, no âmbito da trigésima sessão do Órgão Executivo da Convenção das Nações Unidas sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância, realizada em Genebra, foram introduzidas alterações, estabelecendo novos compromissos de redução de emissões atmosféricas, para 2020 e anos subsequentes, dos quatro poluentes do Protocolo (enxofre, óxidos de azoto, compostos orgânicos voláteis e amoníaco) e, pela primeira vez, das partículas finas ($PM_{2.5}$ - com menos de 2,5 µm de diâmetro), também designadas como partículas "respiráveis". Estas alterações foram ratificadas pelo Estado Português (Decreto n.º 19/2018) vindo reforçar os objetivos ambientais nacionais, europeus e

internacionais de que as concentrações e deposições atmosféricas não sejam excedidas, através de um maior controlo e limitação das emissões atmosféricas de poluentes, assegurando uma abordagem gradual, considerando as vantagens do conhecimento científico.

Em 2016, na Conferência das Partes da Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas, Portugal assumiu o compromisso de alcançar a neutralidade carbónica até 2050. Em 1 de julho de 2019, foi publicada a Resolução do Conselho de Ministros. n.º 107/2019, que aprovou o Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050 (RNC 2050). Para este objetivo, foi estabelecida a redução de emissões de gases com efeito estufa para Portugal entre 85 % e 90 % até 2050, face a 2005, e a compensação das restantes emissões, através do sequestro de carbono pelo uso do solo e floresta. A trajetória de redução de emissões foi fixada entre 45 % e 55 % até 2030, e entre 65 % e 75 % até 2040, em relação aos valores registados em 2005.

Em meados de 2020, Portugal aprovou através da Resolução do Conselho de Ministros n.º 53/2020, o Plano Nacional Energia e Clima 2030 (PNEC 2030) que constitui um instrumento essencial de política energética e climática nacional para a próxima década rumo a um futuro neutro em carbono. Dos objetivos do PNEC destacam-se, a forte aposta na descarbonização da economia, no aumento da eficiência energética, o incremento das energias renováveis e a promoção de uma agricultura sustentável. Assim, para dar cumprimento a estas metas, todas as atividades terão de reduzir estas emissões, nomeadamente a agricultura em 11% (alínea *d)* do nº 3 da RCM nº 53/2020). Neste sentido, torna-se imperioso a realização de estudos científicos que visem as reduções dos GEE.

1.1-Enquadramento

O forte aumento da suinicultura intensiva tem conduzido a graves problemas ambientais devido, essencialmente, ao manuseamento de elevadas quantidades de chorume (estrume animal líquido) resultantes dessa atividade. O armazenamento de chorume é uma das principais fontes de NH_3, N_2O e CH_4, todos com impactos

importantes sobre as alterações climáticas, chuvas ácidas e formação de ozono (O_3) na troposfera (Sommer *et al.,*2013; IPCC*,* 2019; Ba *et al.*, 2020).

A Diretiva n.º 2016/2284 da União Europeia (UE), transposta no Decreto-Lei n.º 84/2018, a partir de 2030, determina que os tetos nacionais de emissão de NH_3 devem ser reduzidos em todas as etapas a montante e a jusante dos efluentes pecuários, ou seja: 10% na alimentação, 20% nas instalações, 40% no armazenamento e 30% na aplicação ao solo.

Na fase de armazenamento, o NH_3 e o CO_2 são originados pela decomposição da ureia presente no chorume e as principais características que condicionam a volatilização de NH_3 são a temperatura, concentração de N amoniacal total, pH e velocidade do ar na superfície do chorume (Hristov *et al.*, 2011). A maioria do azoto inorgânico presente no chorume encontra-se na forma de amoniacal (NH_4^+). A nitrificação pode ser realizada por organismos autotróficos e heterotróficos em condições aeróbicas, enquanto que a desnitrificação, é a redução do nitrato (NO_3^-) a N_2 sob condições anaeróbicas (Medinets *et al.,* 2015). Uma vez que a maior parte do chorume armazenado permanece em condições de anaerobiose, com pouca probabilidade do NH_4^+ ser nitrificado, a união de N_2O e N_2 através da nitrificação e desnitrificação é considerada insignificante (Ba *et al.,* 2020). A disponibilidade de NH_4^+ e NO_3^- é requisito primário para os processos de nitrificação e desnitrificação, respetivamente, mas também a disponibilidade de matéria orgânica facilmente degradável influência esses processos (Medinets *et al.,* 2015).

A decomposição anaeróbia da matéria orgânica por bactérias metanogénicas leva às emissões de CH_4 e CO_2. A matéria orgânica é considerada um fator limitante importante para a produção de CH_4, uma vez estabelecida a anaerobiose, as emissões de CH_4 estão intimamente relacionadas com a temperatura do estrume (Misselbrook *et al.,* 2016). Em relação ao chorume armazenado, as práticas de gestão, como a duração de armazenamento, a agitação ou mistura e esvaziamento de tanques de armazenamento desempenham um papel importante nas emissões de CH_4 (Montes *et al.*, 2013).

Diversas práticas orientadas para a redução do impacto ambiental do armazenamento de chorume têm sido apontadas como uma solução eficiente para diminuir as emissões gasosas. Podemos salientar a alteração da dieta alimentar; o dimensionamento da fossa de armazenamento e a colocação de material de cobertura na fossa de chorume. Em relação à aplicação de aditivos aos chorumes visando a degradação de materiais orgânicos, redução do pH, ligação/conversão de NH_4^+/NH_3, redução da hidrólise de ureia e inibição da nitrificação (Montes *et al.*, 2013; Misselbrook *et al*., 2016; Ba *et al.*, 2020).

Além disso, a separação de sólidos em chorume tem sido relatada como uma boa técnica de gestão de efluentes em explorações pecuárias, modificando as principais características das frações separadas, reduzindo os custos de armazenamento e os impactos ambientais (Fangueiro *et al*., 2008, 2010, 2012; Moset *et al.*, 2012).

A fração líquida obtida da separação mecânica poderá ser armazenada antes da aplicação ao solo, enquanto a fração sólida poderá ser compostada ou exportada para fora da exploração pecuária (Fangueiro *et al*., 2008).

A hipótese de trabalho para a experimentação aqui desenvolvida foi que a aplicação de aditivos adsorventes, como o biochar, ou o clinoptilolite, ou o biochar e clinoptilolite em conjunto poderão modificar as características do chorume e, consequentemente, influenciar os padrões de emissão de gases durante o armazenamento e após a aplicação no solo. Assim, o tratamento da fração líquida do chorume pela adição de biochar e clinoptilolite poderia minimizar as emissões de N, preservar o valor do fertilizante e, consequentemente, aumentar a disponibilidade de N para as culturas após a aplicação no solo.

1.2- Estrutura e objetivos

A presente dissertação inicia-se com uma revisão bibliográfica onde são focados aspetos relacionados com a produção e emissão de gases com efeito de estufa, as consequências nefastas para o Homem e o meio ambiente e, ainda, abordadas estratégias de mitigação.

No âmbito do trabalho experimental, os ensaios realizados visaram avaliar a viabilidade da utilização de aditivos nos efluentes pecuários, nomeadamente no chorume de suíno, com o intuito de reduzir as emissões gasosas nas explorações agropecuárias. Em simultâneo estudaremos o potencial para a valorização destes efluentes como fertilizantes orgânicos.

Esta valorização agrícola tem por base a legislação em vigor, nomeadamente, o Decreto-Lei nº81/2013 de 14 de junho, onde se estabeleceu o novo regime do exercício da atividade pecuária (NREAP), que estabelece o respeito pelas normas de bem-estar animal, a defesa higieno-sanitária dos efetivos, a salvaguarda da saúde pública, a segurança de pessoas e bens, a qualidade do ambiente e o ordenamento do território, num quadro de sustentabilidade e de responsabilidade social dos produtores pecuários.

Neste processo, a gestão dos efluentes destas atividades tem uma enorme importância, pelo que, as normas técnicas a observar no âmbito do licenciamento destas são importantes. Pois, visam minimizar os efeitos negativos, podendo e devendo tratá-los, valorizá-los e reutilizá-los, se possível, dentro da própria exploração. Neste sentido, é essencial promover as condições adequadas de produção, recolha, armazenamento, transporte, valorização, transformação, tratamento e destino final, conforme o vertido na Portaria nº631/2009 de 9 de junho. Nesta sequência, o Despacho nº1230/2018, de 5 de fevereiro, aprovou o Código das Boas Práticas Agrícolas (CBPA), que apresenta um conjunto de orientações com o intuito de ajudar os agricultores na tomada de decisão que visem a fertilização racional das culturas e a preservação da qualidade do ambiente.

O presente trabalho, teve como objetivo, testar a nossa hipótese de aplicação de aditivos adsorventes, como o biochar, ou a clinoptilolite, biochar e clinoptilolite na composição e emissão de NH_3, N_2O, CO_2 e CH_4 durante o armazenamento da fração líquida separada mecanicamente de chorume de suíno.

A terminar, apresentam-se os resultados, a discussão e são tecidas as respetivas conclusões sobre o estudo.

2-Revisão bibliográfica

Os ciclos biogeoquímicos mais importantes no nosso planeta são o da água, carbono, oxigénio e azoto. Esta designação decorre das trocas cíclicas dos elementos químicos que ocorrem entre os seres vivos e o meio ambiente, envolvendo etapas biológicas, físicas e químicas. Seguidamente iremos evidenciar os dois ciclos, do azoto e do carbono, por estarem diretamente relacionados com a temática deste estudo, nomeadamente, com a emissão dos GEE.

2.1-Ciclo do azoto

O ciclo do azoto é sem dúvida um dos ciclos mais importantes para os organismos vivos. O azoto (N) é um macronutriente principal essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas e, portanto, contribui significativamente para a cadeia alimentar humana. Todavia, a sua presença no ambiente é fortemente influenciada por atividades antropogénicas. Durante o século XX, as mudanças no uso do solo, como a agricultura intensiva, o excesso de fertilização, o desmatamento, a queima de biomassa, a combustão de combustíveis fósseis, as atividades industriais e as produções de energia, perturbaram significativamente o ciclo biogeoquímico de N "natural". Os reservatórios naturais, ao momento, não conseguem fornecer o N na quantidade necessária para a produção global de alimentos (Widdison & Burt, 2008).

A maioria dos animais terrestres elimina o excesso de N ingerido na dieta através de diferentes compostos, NH_3 na generalidade dos animais aquáticos, ureia nos mamíferos (muitos anfíbios e peixes ósseos) e ácido úrico nas aves, insetos e muitos répteis. A principal fonte de N produzido na atividade pecuária é proveniente da dieta, tende a possuir elevados teores de energia e proteína, com N em excesso para garantir que as necessidades nutricionais dos animais sejam garantidas. Paralelamente, grandes quantidades de N são necessárias para a fertilização das culturas utilizadas na alimentação animal, principalmente na forma de proteína, um componente essencial para o crescimento e desenvolvimento dos animais. O problema neste ciclo é que, normalmente, ocorrem grandes perdas que contribuem para a degradação do nosso meio ambiente (Brouček & Čermák, 2015).

O desafio das produções agrícola e animal é a eficiente utilização do N disponível e, assim, reduzir as perdas para o meio ambiente. As principais vias de emissão de N são as perdas de gases para a atmosfera, a lixiviação de nitratos e a escorrência superficial para as águas superficiais. No passado recente, a lixiviação de nitratos para águas subterrâneas era a principal preocupação com a perda de N, visto que as concentrações de água subterrânea superiores a 50 mg NO_3^- L^{-1} são potencialmente prejudiciais para a saúde humana e ecossistema, tornando-se imprópria para consumo. A preocupação atual está a desenvolver-se para as emissões de óxidos de N para a atmosfera (Rotz, 2004).

2.1.1-Atividade microbiana

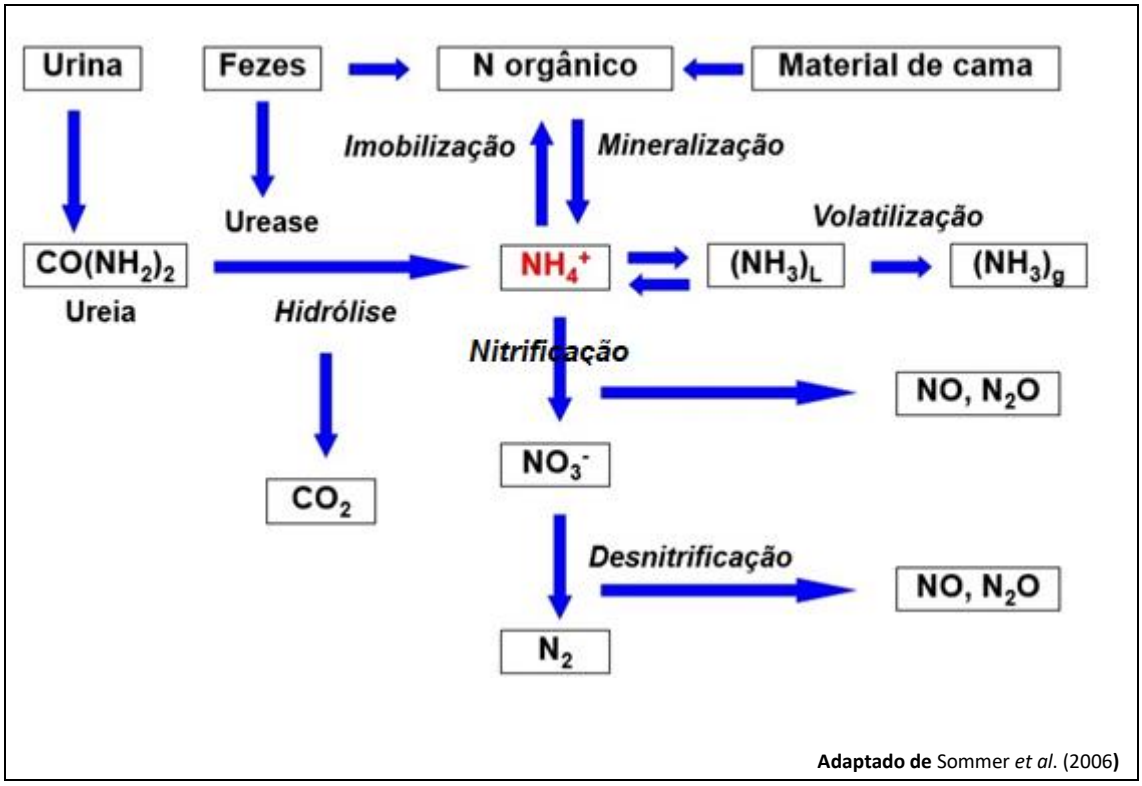
As bactérias fixadoras de N, como a *Rhizobium*, podem transformar o N_2 presente na atmosfera do solo em compostos azotados solúveis que as raízes das plantas podem utilizar para o crescimento. As *Rhizobium* são capazes de formar uma associação simbiótica com a maioria dos membros da família de plantas *Fabaceae*, na qual fixam N atmosférico que é então utilizado pela planta (Chen *et al.,* 2003).

O N_2O na atmosfera é convertido em NH_3 por seres procariontes, utilizando um complexo de enzima nitrogenase, e a acumulação de N é mantida nos ecossistemas, que repõe as perdas. A fixação biológica de N ocorre naturalmente no solo por bactérias fixadoras (processo anaeróbico) de N (*Rhizobium* e *Azotobacter*). Também ocorre naturalmente no ar por meio de descargas elétricas atmosféricas que contribuem para a acumulação de N no solo e a longo prazo, otimiza os recursos deste para a produção agrícola sustentável (Vitousek *et al.*, 2002; Subba Rao *et al.*, 2017).

No geral, a regulação ecológica da fixação de N tem uma série de características em comum, nos diversos sistemas de fixação. Há boas evidências de que os outros nutrientes tais como o P, em alguns casos, Mo ou Fe, podem controlar o crescimento de cianobactérias em lagos, estuários e ecossistemas terrestres, e também o crescimento de sistemas simbióticos rizóbios e actinorrízicos (Vitousek *et al.*, 2002). Associações micorrízicas são também essenciais para a retenção e reciclagem do N em ecossistemas terrestres (Cowden *et al*., 2019).

2.1.2-Mineralização

A mineralização do N é a conversão do azoto orgânico em NH_4^+ (Figura 1). Faz parte da degradação microbiana da matéria orgânica rica em N, normalmente proveniente de estrumes e chorumes da pecuária que compreende cerca de 90% do N total na maioria dos solos (Hagemann *et al.*, 2016).



Adaptado de Sommer *et al*. (2006**)**

Figura 1 – Ciclo do azoto.

O primeiro passo é a conversão do N orgânico na matéria orgânica do solo em NH_4^+ por um processo chamado mineralização. Frequentemente, o NH_4^+ é rapidamente convertido em NO_3^- pelo processo microbiano de nitrificação. No solo a mineralização do N é resultado da quantidade de N orgânico disponível e da sua taxa de mineralização (Anderson *et al.*, 2018).

2.1.3-Volatilização de amoníaco

A produção animal é uma fonte significativa de emissão de NH_3, o que pode levar a consequências ambientais negativas. O NH_3 à temperatura ambiente e pressão normal é um gás tóxico, incolor e inflamável, com cheiro característico e intenso. Pode

encontrar-se na forma ionizada (NH_4^+) que é solúvel ou não ionizada (NH_3) que é volátil e mais tóxica.

Diversos estudos (Sommer *et al.*, 2006; Naseem & King, 2018) mostraram que a formação de NH_3 depende de vários fatores como a quantidade de ureia, a atividade da urease, entre outros como pH, temperatura, ventilação, teor de humidade, idade e densidade animal, materiais utilizados na cama e respetivo maneio.

A volatilização do NH_3 ocorre, principalmente, em instalações agropecuárias logo após a excreção de dejetos animais, durante o armazenamento do chorume e a sua aplicação ao solo, assim como durante as primeiras horas após a sua aplicação (Pereira *et al.*, 2010). A aplicação de chorumes animais ao solo destaca-se como das mais problemáticas em termos de emissões de NH_3. A quantidade de N volatilizada após a aplicação superficial do chorume ao solo é muito variável e depende de inúmeros fatores, incluindo condições climáticas (temperatura, humidade e vento) e atributos relacionados com o solo (Tasca *et al.*, 2011).

A volatilização de NH_3 do chorume animal é considerada uma das principais fontes de NH_3 atmosférico. O NH_3 volatilizado é parcialmente depositado localmente como NH_3 (deposição via seca), ou como NH_4^+ (deposição via húmida), em partículas e parcialmente transportado para longe da fonte antes de ser depositado. O NH_3 / NH_4^+ depositado pode causar mudanças indesejáveis nos ecossistemas naturais (Sommer *et al.*, 2006).

2.1.4-Nitrificação

A nitrificação corresponde à oxidação biológica de N amoniacal (NH_4^+) a N nítrico (NO_3^-) com a formação de nitrito (NO_2^-) como intermediário, sob condições aeróbicas. A nitrificação é a etapa no ciclo do N que liga a oxidação do NH_4^+ (produzida a partir da degradação da matéria orgânica) à perda de N_2 (Ward, 2008). O N orgânico pode ser mineralizado em NH_4^+ pelos microrganismos, tais como bactérias do género *Nitrosomonas*, ou sofrer imobilização, dependendo das características da matéria orgânica, entre as quais a razão C/N.

Os fatores ambientais influenciam significativamente a nitrificação e desnitrificação e as emissões de N_2O. Podemos realçar a humidade do solo, temperatura, pH, precipitação, a rega e a fertilização aplicada (Baggs *et al.*, 2010). Todos estes fatores potenciam perdas para o meio ambiente, tornando os sistemas agrícolas um potencial poluidor a nível do N (Galloway *et al.*, 2008).

2.1.5-Desnitrificação

A desnitrificação consiste na redução biológica dos NO_3^- ou NO_2^- a N_2 em regime de anaerobiose, em que o NO_3^- e o NO_2^- funcionam como aceitador final na cadeia de transporte de eletrões, quando uma fonte orgânica de carbono está disponível (Elefsiniotis *et al.*, 2004).

Dos cinco principais compostos do N na desnitrificação o NO_3^- é o substrato inicial e o N_2 o produto final. No caso de a desnitrificação ser incompleta, podem libertar-se intermediários como o NO e o N_2O, o que acontece geralmente se a concentração de NO_3^- for muito elevada e a concentração de substratos orgânicos relativamente baixa (Wiesmann *et al.*, 2007).

O alto risco de perdas de N dos solos por desnitrificação é afetado por fatores tais como: a elevada quantidade de fertilizantes, a disponibilidade de carbono, diminuição do teor de oxigénio e também concentração de NO_3^-, valor de pH, matéria orgânica e temperatura do solo influenciam fortemente este processo (Subba Rao *et al.*, 2017).

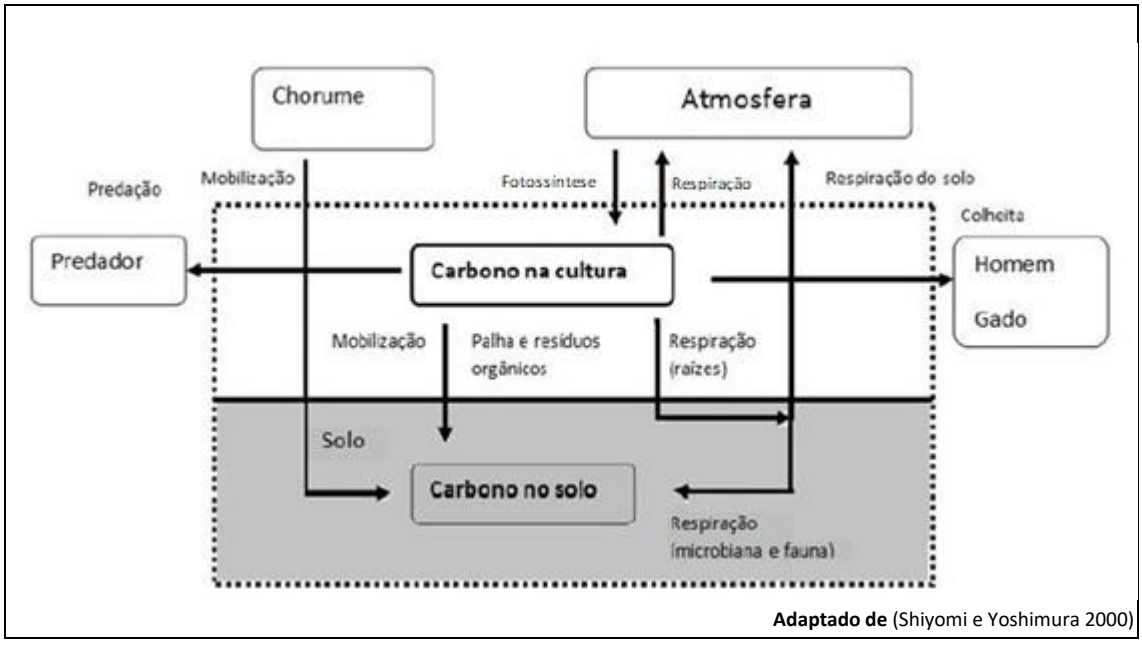
Como é realizada por bactérias heterotróficas, a desnitrificação é menos sensível às condições ambientais do que a nitrificação. No entanto, determinadas condições devem ser mantidas para a reação ocorrer na sua plenitude, nomeadamente, o controlo da temperatura e do pH. O processo de desnitrificação pode ocorrer num amplo intervalo de valor de pH, embora a velocidade de desnitrificação máxima ocorra próximo do neutro, entre 7 e 7,5 (Wiesmann *et al.*, 2007). Segundo o mesmo autor, a temperatura também influencia a velocidade de desnitrificação, esta aumenta com o aumento da temperatura até aos 35 ^oC e é muito reduzida quando a temperatura é inferior a 5 ^oC.

2.2-Ciclo do carbono

2.2.1-Dióxido de carbono

O ciclo do carbono (C) é um ciclo biogeoquímico no qual o elemento carbono sai do meio ambiente para os organismos vivos, retornando, em seguida, ao meio ambiente. O carbono é um elemento que está presente na composição de todas as moléculas orgânicas, essenciais para os seres vivos, e está presente na atmosfera como um gás de efeito estufa (CO_2).

O ciclo do carbono é fundamental na vida na Terra (Figura 2). Na nossa constituição entra o carbono, ingerimos carbono e as nossas civilizações, as nossas economias, as nossas casas, os nossos meios de transporte, são também constituídos por este elemento. Deste modo, necessitamos muito dele, mas essa necessidade também está entrelaçada com um dos problemas mais sérios que enfrentamos nos dias de hoje, as emissões descontroladas de carbono para a atmosfera.



Adaptado de (Shiyomi e Yoshimura 2000)

Figura 2 - Ciclo do carbono nos ecossistemas agrícolas.

A biosfera possui grandes reservatórios de carbono que, se desestabilizados por mudanças no clima e no uso da terra, podem levar a emissões aceleradas de gases com efeito de estufa para a atmosfera (Tarnocai *et al.*, 2009).

Entre 1959 e 2008, em média 43% das emissões de CO_2 de cada ano permaneceram na atmosfera, o resto foi absorvido por sumidouros de carbono na terra e nos oceanos (Quéré *et al.*, 2009). O CO_2 emitido (Figura 2) pela deposição de excrementos contribui muito pouco para o efeito de estufa, pois faz parte do chamado ciclo curto do carbono (Pereira *et al.*, 2011). Cerca de 40% a 45% dos modelos sugerem que essa tendência foi causada por uma diminuição na absorção de CO_2 pelos sumidouros de carbono em resposta às mudanças climáticas e à variabilidade (Quéré *et al.*, 2009). Segundo o mesmo autor, as mudanças nos sumidouros de CO_2 são altamente incertas, mas podem ter uma influência significativa nos futuros níveis atmosféricos deste gás, pelo que, se torna crucial, reduzir as incertezas.

As atividades enzimáticas estão diretamente envolvidas na transformação de formas complexas de carbono da matéria orgânica em nutrientes prontamente disponíveis para as plantas (Figura 2), determinando o padrão da maioria das transformações químicas no solo (Moreno-Cornejo *et al.*, 2014). Em termos de mineralização do carbono, os microrganismos são os principais agentes de decomposição e geralmente são responsáveis por mais de 90% da respiração heterotrófica total. A fauna do solo, alternativamente, desempenha um papel direto menor na mineralização do carbono, mas pode ter grandes impactos indiretos nas taxas de decomposição por meio das suas ações, incluindo mudar drasticamente as propriedades físicas do solo, predação no tecido vegetal e nos microrganismos, estimulação e dispersão de comunidades microbianas (Sanderman & Amundson, 2003). Neste sentido, a aplicação dos adubos verdes ao solo (sideração) aumenta a mineralização de carbono em cerca de cinco vezes (Perdigão *et al.*, 2017). A lenhina do material, explica apenas uma pequena proporção da variabilidade na mineralização de carbono, mas quanto maior o conteúdo de lenhina, menor será a taxa de mineralização de carbono acumulada (Jensen *et al.*, 2005). Os processos de mineralização da matéria orgânica são de grande importância na manutenção da qualidade e fertilidade do solo e, portanto, da sustentabilidade agrícola (Moreno-Cornejo *et al.*, 2014).

2.2.2-Metano

O CH_4 é o segundo gás de efeito de estufa mais importante após o CO_2 e acredita-se que seja responsável por 17% do aquecimento global (Cai *et al*., 2016). As bactérias produtoras de CH_4 são um grupo filogeneticamente diverso, mas coerente, dentro do domínio *Archaea*. Esse domínio inclui os microrganismos mais antigos, incluindo halófilos e termófilos extremos (Topp & Pattey, 1997).

A produção de CH_4 (metanogénese) nos solos ocorre apenas sob condições anaeróbicas e altamente redutoras, na ausência de nitrato, sulfato ou ferro. Assim, solos anaeróbios, como arrozais e pântanos, ricos em matéria orgânica, podem ser fontes significativas de metano (Sundqvist *et al.*, 2015). Microrganismos também podem ser encontrados em vários outros ambientes, incluindo alguns sedimentos marinhos, o trato digestivo de muitos animais, insetos e digestores anaeróbios de efluentes. A maioria dos organismos metanogénicos são mesófilos, capazes de se desenvolver a uma temperatura moderada, entre os 20 a 40 °C, embora também tenham sido descritos como termófilos. Os metanogénicos são muito sensíveis às variações de temperatura dentro do seu intervalo de temperatura funcional. A maioria dos metanogénicos desenvolve-se no intervalo de pH entre 6,0 e 8,0, mas a metanogénese na turfa sugere que alguns podem desenvolver-se sob condições de pH ácido (Topp & Pattey, 1997).

As bactérias metanotróficas no solo consomem CH_4 e libertam CO_2 para a atmosfera. Nesse cenário, os conhecidos metanotróficos de "baixa afinidade", que contêm os subgrupos tipo I (Gammaproteobacteria) e tipo II (Alphaproteobacteria), catalisam a oxidação do CH_4 nas interfaces aeróbica-anaeróbica. Essas interfaces incluem as camadas superficiais oxigenadas do solo e a área em torno das raízes libertadoras de oxigénio das plantas de zonas húmidas. Estima-se que mais de 80% das altas concentrações endógenas de CH_4 produzidas nos compartimentos anaeróbicos são consumidas pelos metanotróficos antes de se libertarem para a atmosfera (Cai *et al.*, 2016; Kollah *et al.*, 2017).

Globalmente, estima-se que os solos, em média, consomem anualmente 0,3 kg de CH_4 por hectare (Gregorich *et al.*, 2005). No entanto em zonas não húmidas (a maioria dos casos) o consumo de CH_4 é limitado pelas taxas de difusão deste da atmosfera para

o solo. Os campos que são fertilizados com fertilizantes inorgânicos geralmente têm pouca ou nenhuma atividade metanotrófica (Gregorich *et al.*, 2005; Venterea *et al.*, 2005).

2.3-Atividade pecuária e Valorização Agrícola dos Efluentes Pecuários

As explorações pecuárias para exercerem a sua atividade têm que estar devidamente licenciadas. Este licenciamento visa garantir o respeito pelas normas de bem-estar animal, a sua defesa higieno-sanitária, a salvaguarda da saúde pública, a qualidade do meio ambiente e o ordenamento do território, num quadro de sustentabilidade e de responsabilidade social dos produtores pecuários.

2.3.1-Legislação aplicável

Uma grande parte da legislação existente no nosso país resulta de transposições de Diretivas Comunitárias, com o intuito de proceder a uma harmonização ao nível da União Europeia na defesa do meio ambiente, bem-estar animal e na produção segura e sustentável de alimentos.

O regime de exercício da atividade pecuária (REAP), foi aprovado pelo Decreto-Lei n.º 214/2008, estabelece entre outros, o regime a aplicar às atividades de gestão, por valorização ou eliminação, dos efluentes pecuários. A Portaria n.º 631/2009, estabeleceu as normas regulamentares a que deve obedecer a gestão dos efluentes das atividades pecuárias e as normas técnicas a observar no âmbito do licenciamento das atividades de valorização agrícola ou de transformação dos efluentes pecuários, assim como as normas regulamentares relativas ao armazenamento, transporte e valorização de outros fertilizantes orgânicos. Esta refere que todas as explorações agrícolas que utilizem efluentes pecuários ou os produtos derivados destes em valorização agrícola, devem promover a aplicação das orientações previstas no Código de Boas Práticas Agrícolas (CBPA), emanadas do Despacho nº 1230/2018 de 5 de fevereiro. Este documento é muito relevante, pois, estabelece as orientações e diretrizes para a gestão

do azoto e de outros elementos minerais nos ecossistemas agrícolas, na perspetiva de otimizar o seu uso e a proteção da água.

Um dos principais efluentes pecuários é o chorume. Entendendo-se como sendo a mistura de fezes e urinas dos animais, bem como de águas de lavagem ou outras, contendo por vezes desperdícios da alimentação animal ou de camas e as escorrências provenientes das nitreiras e silos. Este efluente pode e deve ser valorizado nas atividades agrícolas de acordo com as necessidades das culturas. Para isso é fundamental estabelecer-se um balanço de fertilizantes de forma a não exceder a quantidade de nutrientes necessários às culturas, devendo para o efeito deste cálculo serem utilizadas as tabelas previstas no Manual de Fertilização de Culturas do Laboratório de Química Agrícola Rebelo da Silva (LQARS, 2006). Todos estes cálculos deverão ser alicerçados nas análises do solo, nas necessidades das culturas e serem devidamente registados e arquivados em caderno de campo da exploração.

O Decreto-Lei nº 81/2013, de 14 de junho, aprovou o novo regime de exercício da atividade pecuária (NREAP). Este pretende responder às necessidades de adaptação das atividades pecuárias às normas de sanidade e bem-estar animal e às normas ambientais, promover a regularização e a adaptação das edificações das explorações pecuárias às normas de ordenamento do território e urbanísticas em vigor, bem como a simplificação dos procedimentos e do sistema de informação. O NREAP, em complemento ao Decreto-Lei n.º 122/2006, de 27 de junho, estabelece ainda, as regras aplicáveis às atividades de gestão, por valorização ou eliminação, dos efluentes pecuários, anexas a explorações pecuárias.

2.3.2-Valorização Agrícola dos Efluentes Pecuários

O Despacho n.º 1230/2018 refere que a evolução do conhecimento científico, relativo às técnicas culturais a aplicar numa agricultura que permita conciliar o aumento da produção de alimentos e de outros bens com a redução do impacte ambiental a que dão origem. Impõe também que o Código de Boas Práticas Agrícolas (CBPA) para a proteção da água contra a poluição com nitratos de origem agrícola seja periodicamente revisto, facultando ao setor produtivo a informação de base que permita a preservação

da qualidade ambiental que constitui, hoje em dia, uma preocupação maior da Humanidade, face às diferentes ameaças que continuamente se levantam, pondo em risco a sua própria sobrevivência.

O mesmo Despacho salienta, que ao setor agropecuário cabe um papel fundamental na produção de alimentos e de outros bens indispensáveis à vida e ao bem-estar de uma população. O recurso à produção intensiva de alimentos de natureza vegetal e animal conduziu, em muitas regiões, ao uso exagerado de adubos de síntese, de produtos fitofarmacêuticos e de outros fatores de produção, bem como à criação de grande número de animais em recintos limitados (pecuária sem terra / pecuária intensiva). Este sistema de produção acarreta riscos para o ambiente, pelo que será necessário minimizá-los.

Face à grande diversidade de solos e de climas que ocorrem no território nacional e ao elevado número de culturas e de sistemas culturais praticados, houve também necessidade de recorrer a informação proveniente de outros países adaptando-a, na medida do possível, às condições prevalecentes em Portugal, evidencia a mesma legislação.

O CBPA é constituído por orientações e diretrizes de caráter geral, com o objetivo de auxiliar os agricultores e empresários agrícolas na tomada de medidas que visem racionalizar a prática das fertilizações e de todo um conjunto de operações e de técnicas culturais que, direta ou indiretamente, interferem na dinâmica do azoto e do fósforo nos ecossistemas agrários. Fornecendo também a informação sobre o impacte e a dinâmica do azoto e do fósforo na agricultura, resultante da sua aplicação aos solos e efetuam-se recomendações de boas práticas agrícolas que visam a redução das perdas de azoto e de fósforo do solo.

Segundo o CBPA, numa agricultura tecnicamente evoluída, a preservação ou o melhoramento da fertilidade do solo e do seu potencial produtivo constitui uma norma básica cujo respeito garante a sustentabilidade dos sistemas culturais e a salvaguarda da qualidade ambiental. A preservação ou a melhoria da fertilidade de um solo e a criação de condições adequadas à nutrição mineral da cultura ou culturas a fazer nesse

solo só poderão conseguir-se através da prática da fertilização racional do sistema solo-cultura ou solo-rotação de culturas.

Através da fertilização racional, procura-se aplicar corretamente ao solo e/ou às plantas, nas quantidades e épocas apropriadas e sob as formas mais adequadas, os nutrientes que escasseiam no solo, face às necessidades das culturas para atingir um ótimo de produção e de qualidade. Haverá, por um lado, que conhecer as necessidades em nutrientes da cultura, relativamente ao nível de produção que, realisticamente, se pretende atingir e, por outro, conhecer as disponibilidades do solo em nutrientes. A partir do balanço necessidades/disponibilidades, poderão determinar-se os nutrientes e respetivas quantidades que será necessário fornecer ao solo para garantir uma adequada nutrição da cultura.

A fertilização racional será, pois, uma fertilização por medida, indispensável à obtenção da melhor rendibilidade económica da produção agrícola e à preservação da qualidade do ambiente, nomeadamente a proteção das águas superficiais e das águas subterrâneas contra a poluição (eutrofização), com nutrientes veiculados pelos fertilizantes.

A carga máxima anual atualmente permitida é de 170 kg de azoto por hectare de acordo com a Diretiva 91/676/CEE do Conselho, de 12 de dezembro de 1991 transposta para a Portaria n.º 259/2012, relativa à proteção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. No entanto, as cargas máximas de N também devem incluir fertilizantes orgânicos de outras fontes, por exemplo, compostos, efluentes das atividades agropecuárias. Além disso, cargas máximas de fertilizantes orgânicos devem basear-se não apenas em cargas de N mas também em cargas de C e produção esperada de húmus a partir dos fertilizantes orgânicos adicionados.

Um dos maiores desafios atuais é a alocação de grande quantidade de efluentes pecuários produzidos ao longo do processo produtivo. Quando estes não são tratados convenientemente, podem ocasionar problemas para o meio ambiente através da poluição de solos e linhas de águas superficiais e subterrâneas. Se optarmos por valorizar esses efluentes, transformando-os em energia, gás ou fertilizante, esses podem contribuir positivamente para a sociedade, economia e ambiente em outras

etapas da produção agrícola. Devido a essa possibilidade de realocação de um recurso no mesmo ciclo que o produziu, esse tipo de processo foi apelidado de economia circular (COM, 2014). E esse conceito pode ser aplicado também a restos orgânicos provenientes de explorações pecuárias.

2.3.3-Técnicas para mitigação de GEE na suinicultura

Nas Tabelas 1 e 2 apresentam-se, respetivamente, os fatores de emissão e as técnicas de mitigação de amoníaco e de gases com efeito de estufa com origem nas diferentes etapas da gestão dos efluentes produzidos em suinicultura, designadamente: na alimentação, instalações, estruturas de armazenamento e aplicação de efluentes ao solo.

Tabela 1 - Fatores de emissão de amoníaco e de gases com efeito de estufa nas diferentes etapas de gestão dos efluentes de suinicultura em Portugal.

Etapa	**Técnica de mitigação**	**Sistema de referência**	**Fator de emissão**		**Unidades**	**Referência**
			NH_3	**N_2O**		
Alimentação	Alimentos ricos em proteínas	17% proteína bruta			% proteína bruta	Bittman *et al.*, 2014
Instalações	Pavimento em ripado	Remoção via líquida	22% de $N\text{-}NH_4^+$ no chorume		$N\text{-}NH_4^+$	EMEP-EEA, 2016
Armazenamento	Sem cobertura	Fossa ou lago	14% de $N\text{-}NH_4^+$ no chorume	0,01% de $N\text{-}NH_4^+$ no chorume	$N\text{-}NH_4^+$	EMEP-EEA, 2016
Aplicação ao solo	Prato difusor	Diretamente no solo com prato difusor	29% de $N\text{-}NH_4^+$ no chorume	0,5% do N-NH3-N perdido nesta etapa	$N\text{-}NH_4^+$	EMEP-EEA, 2016; IPCC, 2019
Aplicação ao solo	Prato difusor	Diretamente no solo com prato difusor		1,0% do N aplicado nesta etapa	N aplicado	IPCC, 2019

Tabela 2- Técnicas de mitigação de amoníaco e de gases com efeito de estufa com origem nas diferentes etapas de gestão dos efluentes de suinicultura.

Etapa	**Técnica de mitigação**	**Sistema de referência**	**NH_3**	**N_2O**	**CH_4**	**Referência**
Alimentação	Optimização da proteína na alimentação	Fase de alimentação	20%			Santonja et *al.*, 2017
Instalações	Técnica de limpeza	Raspagem	25%			Bittman *et al.*, 2014
Instalações	Técnica de limpeza	Arrastamento hidráulico	40%			Bittman *et al.*, 2014
Instalações	Tratamento de ar de exaustão	Scrubber	70-90%			Bittman *et al.*, 2014
Instalações	Tratamento de ar de exaustão	Biofiltro	50%			Van der Heyden *et al.*, 2015
Armazenamento	Aditivos	Acidificação	60%	55%	74%	Sajeev *et al.* 2018
Armazenamento	Tratamento	Digestão anaeróbia	3%	23%	29%	Sajeev *et al.* 2018
Armazenamento	Cobertura	Encrostamento superficial	80%			Bittman *et al.*, 2014
Armazenamento	Cobertura	Cobertura de plástico	60%			Bittman *et al.*, 2014
Armazenamento	Cobertura	Cobertura flutuante	40%			Bittman *et al.*, 2014
Armazenamento	Arrefecimento	Arrefecimento	45%			Santonja *et al.*, 2017
Aplicação ao solo	Aditivos	Acidificação	75%			Santonja *et al.*, 2017
Aplicação ao solo	Técnica de injecção	Injecção	80%			EMEP-EEA, 2016
Aplicação ao solo	Técnica de aplicação	Aplicação em banda	30%			Bittman *et al*., 2014
Aplicação ao solo	Técnica de aplicação	Incorporação direta após aplicação de superfície	30%			Bittman et al., 2014

Além destas técnicas de mitigação de GEE com origem nas diferentes etapas da gestão dos efluentes de suinicultura já comprovadas, pretende-se também contribuir com este estudo, para que de futuro também se pondere o uso de aditivos, neste nosso caso, do biochar, do clinoptilolite, ou em conjunto, de biochar e da clinoptilolite no chorume de suíno durante o seu armazenamento na exploração pecuária. Esta possível técnica adicional, poderá ser uma inovação relativamente às existentes.

2.3.4-Aditivos

Há diversos produtos aditivos que podem ser aplicados aos solos com o intuito de exercerem funções de condicionadores, estes visam melhorar as características físicas e ou químicas dos solos. Variam de acordo com a sua origem e composição, podendo ser sintéticos ou naturais orgânicos ou inorgânicos (Hickman & Whitney, 1988).

Os condicionadores podem também atuar como corretivos de pH dos solos, estabilizadores de compostos poluentes e de fixação de carbono (Silveira *et al.*, 2008). Os condicionadores podem ter origem em materiais orgânicos compostados ou em minerais como rochas fosfatadas, calcário e zeólitos (Zenteno, 2012). Podem ainda ter origem na queima anaeróbia de biomassa num processo denominado de pirólise (Lehmann e Joseph, 2009) ou ser sintetizados industrialmente (Caron *et al.*, 2015). Neste trabalho damos particular atenção a dois aditivos, o biochar e os zeólitos.

2.3.4.1-Biochar

O biochar é um produto rico em carbono, composto por seis átomos de carbono ligados entre si sem a presença de oxigénio ou hidrogénio e é obtido através da decomposição térmica de uma biomassa ou material orgânico sem oxigénio, num processo denominado de pirólise. Este material distingue-se do carvão convencional devido à sua principal finalidade que é a aplicação aos solos, tendo em vista melhorar a sua produtividade, fixação de carbono e infiltração da água (Lehmann & Joseph, 2009).

A aplicação do biochar aos solos possui então diversos objetivos dos quais se destacam, para além do aumento da produtividade agrícola e do aumento da captura do carbono, a diminuição na utilização de fertilizantes (Ralebitso Senior & ORR, 2016), gestão do risco de poluição e eutrofização do meio ambiente e a restauração de áreas degradadas (Lehmann & Joseph, 2009).

O biochar é um produto com elevada porosidade, geralmente alcalino e apresenta uma elevada superfície específica. Devido a sua forte estrutura aromática, este é de difícil degradação quando comparado com as outras formas de matéria

orgânica no solo (Nóbrega, 2011). As características físicas e químicas do biochar podem influenciar ainda outras propriedades, tais como, o pH através da redução da acidez dos solos, o biochar melhora a capacidade de troca catiónica e aumenta a capacidade de retenção de água (Lehmann & Joseph, 2009).

A resposta da utilização do biochar nas culturas agrícolas varia de acordo com as características dos solos, dado que diminui a perda de nutrientes por lixiviação ou volatilização. Nesta sequência, contribuirá para um melhor aproveitamento destes, bem como resulta na redução da emissão de GEE e a atenuação da eutrofização em ambientes aquáticos (Lehmann & Joseph, 2009).

A aplicação do biochar nos solos melhora o seu arejamento, logo, contribui para a redução da desnitrificação devido ao aumento da disponibilidade de oxigénio. A alcalinidade das cinzas do biochar induz um aumento no pH dos solos, promovendo a conversão de N_2O em N_2, pois aumenta a atividade das enzimas responsáveis pela redução do N_2O. A imobilização do N inorgânico nos solos pode ser promovida pela adição de biochar pobre em N. A disponibilidade deste nutriente pode aumentar com a adição de biochar rico em N. O aumento no número de locais reativos na superfície do biochar pode ocasionar uma maior adsorção de N_2O nos solos, na atmosfera e nas águas (Van zwienten *et al.*, 2009).

A aplicação de biochar aos solos também pode dar origem a uma redução do processo de lixiviação de nutrientes. São vários os mecanismos que contribuem para esta atenuação (Figura 3), pois após a aplicação deste no solo, a capacidade de retenção da água aumenta devido às partículas de biochar serem porosas. Algum tempo após a sua aplicação aos solos, a sua agregação melhora e à medida que o biochar se vai ligando com outros constituintes, ocorre um fluxo preferencial de água bem como o transporte de algumas partículas de biochar e, em uma escala menor, novas formas orgânicas vão-se ligando ao biochar. Por outro lado, a carga superficial do biochar aumenta e este fenómeno resulta no aumento da troca iónica e no aumento da atividade biológica (Major *et al.*, 2009).

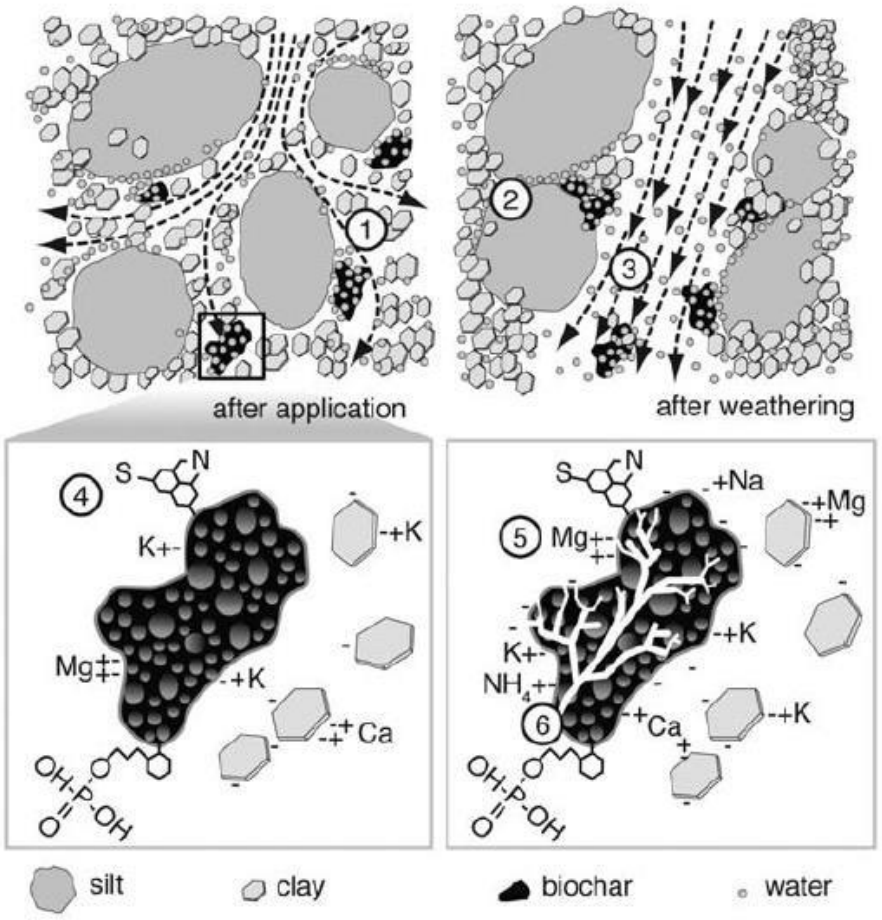


Figura 3- Representação esquemática dos efeitos de biochar sobre a lixiviação de nutrientes (Major *et al.*, 2009)

São estas propriedades que condicionam a disponibilidade de nutrientes nos solos. Assim, a perda de N inorgânico no início da aplicação do biochar ao solo pode ser mais elevada devido a uma capacidade de troca iónica mais limitada. Com o passar do tempo, o biochar poderá ter uma maior influência na diminuição da perda de N pelo aumento da retenção de N-NH_4^+.

A temperatura de produção do biochar parece ter uma influência decisiva nessa capacidade de retenção, sendo superior em biochars produzidos a elevadas temperaturas (Nobréga, 2011).

2.3.4.2-Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos, constituídos por átomos de Si e Al ligados entre si, através de pontes de oxigénio. Os átomos de Si e Al

são contidos num tetraedro, onde estão ligados com quatro átomos de oxigénio nos vértices, como grupos SiO_4 e AlO_4^-. A rede possui um défice de carga devido à inclusão do Al, pois esse componente tem apenas três eletrões de valência, os quais não são suficientes para equilibrar a carga total do tetraedro AlO_4^-, mas essa carga negativa é compensada pela inclusão de catiões, conhecidos como metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Os zeólitos possuem a capacidade de permutarem catiões em solução aquosa, devido ao fato dos iões não estarem ligados de forma covalente à estrutura. Assim, possuem a capacidade de trocar de posição com outros catiões. Os tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- são então os principais constituintes dos zeólitos e podem organizar-se de diversas formas, possibilitando uma multiplicidade de arranjos cristalinos (Figueiredo, 2007).

Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse na possibilidade de aplicação dos zeólitos na agricultura e na proteção ambiental, devido às suas características físico-químicas únicas. Diversos usos têm sido conferidos aos zeólitos, dos quais se destacam, a sua utilização como condicionadores dos solos, adubos de libertação lenta, transportadores para pesticidas e agentes de mitigação em solos contaminados (Szerement et al., 2014).

Na agricultura, a adição de zeólitos aos solos aumenta a sua capacidade de troca catiónica, o que resulta num aumento da retenção de nutrientes e do pH, melhorando desta forma as suas características físicas e químicas. A capacidade de troca catiónica dos zeólitos melhora a eficiência dos fertilizantes e reduz a lixiviação dos nutrientes, devido ao facto dos elementos essenciais para as plantas ficarem retidos na sua superfície e serem liberados lentamente para a absorção destas (Ming & Allen, 2001).

Na proteção ambiental, a presença dos zeólitos nos solos pode também reduzir a lixiviação de nutrientes na zona das raízes das plantas, contribuindo para a diminuição da migração destes para a água e assim minimizar os processos de eutrofização das linhas de água. Além disso, se o ião NH_4^+ ficar retido nos locais permutáveis dos zeólitos de modo que não esteja acessível para os micro-organismos, pode reduzir-se a volatilização de NH_3 (Ming & Allen, 2001).

3- MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados para monitorizar as alterações na composição física, química e biológica do chorume de suíno e nas emissões gasosas (NH_3, N_2O, CO_2 e CH_4), podem resumir-se em três etapas. Primeiro, o esquema de tratamentos experimentais, depois a medição, procedimento e amostragem e por fim os métodos de cálculo de emissões e de análise de estatística.

3.1. Esquema de Tratamentos Experimentais

O presente ensaio laboratorial foi realizado utilizando-se um sistema de doze baldes de plástico com a capacidade de 12 L, onde adicionamos 6 L de chorume de suíno em cada um, tratado com adição individual e conjunta de biochar e clinoptilolite, em condições de temperatura constante, com uma taxa de fluxo de ar contínuo durante 85 dias. Ao longo deste período, monitorizamos as alterações na composição do chorume e nas emissões gasosas.

Para monitorizar as alterações na composição do chorume e nas emissões gasosas após a aplicação de aditivos no armazenamento de chorume de suínos, foi realizado um ensaio laboratorial no qual o chorume foi tratado com biochar, clinoptilolite e biochar mais clinoptilolite. Foram considerados os quatro tratamentos com três repetições, conforme a descrição seguinte:

1.Chorume não tratado como Controlo (tratamento Controlo);

2.Chorume tratado com biochar (tratamento Biochar) a uma concentração de 2,5% (*w/w*; 2,5 g de aditivo presente em 100 g de chorume);

3.Chorume tratado com clinoptilolite (tratamento Clinoptilolite) a uma concentração de 2,5% (*w/w*);

4.Chorume tratado com biochar e clinoptilolite (tratamento Biochar + Clinoptilolite) e cada um a uma concentração de 2,5% (*w/w*).

O chorume de suíno foi recolhido numa exploração de suínos em regime intensivo na região de Viseu, após ser submetido à separação mecânica por um

separador de prensa de parafuso (tamanho de partícula <1,0 mm, FAN modelo S655, BAUER, Áustria).

A fração líquida separada do chorume de suíno foi homogeneizada, tendo sido recolhidas subamostras para análise à sua composição inicial. As amostras de chorume de cada tratamento foram colhidas aos 0 e 85 dias e analisadas (Tabelas 5 e 6) por métodos laboratoriais padronizados (Pereira *et al.*, 2001; Pereira *et al.*, 2012; Soares *et al*., 2019) aos seguintes parâmetros:

-Teor de matéria seca (MS) pelo método gravimétrico (24 h a 105 °C – Figura 4).

-O valor de pH por EN 13037 (Figura 5);

-A determinação do carbono total pelo método *Dumas*;

-O azoto total pelo método *Kjeldahl* por EN 13654-1; NH_4^+ e NO_3^- por espectrofotometria de absorção;

-A carência bioquímica em oxigénio (Figura 6) por incubação (5 dias a 20 °C);

- A determinação da *Escherichia coli* (Figura 7) pela Norma ISO 16649-2 .

Figura 4- Determinação da MS

Figura 5- Determinação do pH

A carência bioquímica em oxigénio (CBO) foi analisada com o sensor *Velp Scientifica F102B0133* (Figura 6) a uma temperatura aproximada de 20 ±0,5°C. Este indica a quantidade de oxigénio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável presente na água. Os sistemas de determinação de CBO da *VELP Scientifica* são baseados na técnica respirométrica, uma forma simples e fácil de monitorar a atividade dos microrganismos em amostras de água com resultados extremamente confiáveis. Esses microrganismos (bactérias) consomem oxigénio (O_2) e exalam dióxido de carbono (CO_2). Quando a matéria orgânica se decompõe, os microrganismos alimentam-se desse material em decomposição e, eventualmente, a matéria oxida-se. O consumo de oxigénio implica uma alteração da pressão na garrafa onde a água é analisada e o valor de CBO é calculado medindo essa mudança de pressão numa atmosfera fechada. O princípio de medição consiste em determinar a concentração de oxigénio no início e no final de um período de medição, que dura geralmente 5 dias, a uma temperatura estável de 20 ^{o}C.

Figura 6- Sensor CBO

As populações de *Escherichia coli* (Figura 7) foram avaliadas de acordo com a norma ISO: 166492-2/2001 (Microbiology of food and animal feeding stuffs-horizontal method for the enumeration of ß-glucunoridase-positive *E. coli*). Os resultados foram expressos em unidades formadoras de colónias por mililitro (UFC/mL^{-1}).

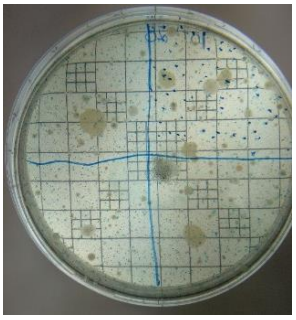


Figura 7- Contagem da *E. Coli* nas placas

O biochar comercial (Piroeco Bioenergy, S.L., Málaga, Espanha - Anexo 1) foi adquirido para ser usado nos ensaios (Figura 8). Este foi adquirido à empresa Piroeco Bioenergy (Málaga, Espanha), tendo sido obtido a partir de aparas de madeira (Ø = 2 mm) pirolisadas a 900 °C, com as principais propriedades físico-químicas descritas na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades físico-químicas do biochar

	Diâmetro	**Peso**
Granulometria (método de crivagem)	> 0,30 mm	552 g kg^{-1}
	0,20 – 0,30 mm	364 g kg^{-1}
	0,15 – 0,20 mm	41 g kg^{-1}
	< 0,15 mm	43 g kg^{-1}
Densidade (por método do anel volumétrico)	0,1219 g cm^{-3}	
pH (H_2O)	10,2	
Humidade (por método gravimétrico)	102,4 g kg^{-1}	
Carbono	806,0 g kg^{-1}	
Azoto	1,9 g kg^{-1}	

Figura 8 – Biochar

O clinoptilolite comercial (Zeolita Natural NUTRI-Clinoptilolita 1g568, ZeoCat Soluciones Ecológicas S.L.U., Barcelona, Espanha - Anexo 2) era de origem sedimentar, de uma mina localizada na Turquia, com tamanho de partícula de 0–0,425 mm e com as seguintes características (Figura 9).

Tabela 4- Propriedades mineralógicas e químicas do clinoptilolite

Mineralógica (por análise XRD)	
Clinoptilolite	880-950 g kg^{-1}
Montmorilonita	20-50 g kg^{-1}
Feldspato	30-50 g kg^{-1}
Moscovite	0-30 g kg^{-1}
Cristobalita	0-20 g kg^{-1}
Composição química	
SiO_2	650-720 g kg^{-1}
Al_2O_3	100-120 g kg^{-1}
K_2O	23-35 g kg^{-1}
CaO	25-37 g kg^{-1}
MgO	9-12 g kg^{-1}
Na_2O	3,0-6,5 g kg^{-1}
TiO_2	0-1,0 g kg^{-1}
Capacidade de troca catiónica (CTC)	1,5-1,9 meq g^{-1}
Porosidade aparente	450-500 g kg^{-1}
Área de superfície específica (por Brunauer, Método Emmett e Teller (BET))	70-80 m^2 g^{-1}
pH (H_2O)	7,8
Densidade	650-850 kg m^{-3}
Humidade (por método gravimétrico)	65,7 g kg^{-1}

Figura 9 – Clinoptilolite

As concentrações de aditivos biochar e clinoptilolite avaliados neste estudo foram selecionadas com base numa pesquisa de literatura, considerando uma potencial redução da emissão de gases e carga microbiana. Por razões práticas e económicas, é recomendado que a concentração de aditivo não ultrapasse 5% (*w/w*). Estudos anteriores (Lefcourt e Meisinger, 2001; Brennan *et al.*, 2015; Jahanbakhsh *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2018; Kalus *et al.*, 2019; Soares *et al.*, 2019) reportam diferentes dosagens desses aditivos, com resultados interessantes (em questões ambientais, microbianas e económicas) em concentrações inferiores a 5%. Assim, decidimos aplicar uma concentração média de 2,5% de cada aditivo.

3.2. Medição, procedimento e amostragem

O ensaio (Figura 10) foi realizado utilizando-se um sistema de doze contentores (baldes) de plástico (Ø = 290 mm, H = 240 mm, volume = 12 L Normax, Marinha Grande, Portugal), preenchidos com 6 L de chorume de suíno cada (H = 120 mm), em condições de temperatura constante (20 ± 0,5 °C), taxa de fluxo de ar (2,5 L min^{-1}) e durante 85 dias. A temperatura foi medida continuamente usando sensores de temperatura (CS107, Campbell Scientific, Loughborough, Reino Unido) conectados a um micrologger (CR3000, Campbell Scientific, Loughborough, Reino Unido).

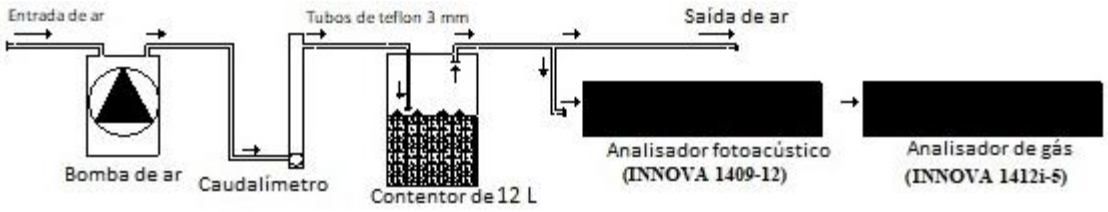


Figura 10- Plano esquemático do sistema de laboratório utilizado para medir perdas gasosas durante o armazenamento de chorume de suíno

Cada contentor (balde) foi fechado aos 0 dias, deixando um espaço aberto (volume = 6 L) entre a superfície do chorume e a tampa do recipiente. Uma entrada de ar e uma saída de ar foram posicionadas simetricamente na tampa do recipiente, sendo inserido um tubo de Teflon (diâmetro interno de 3 mm) que foi instalado através de um dos septos e a sua extremidade manteve-se 20 mm acima da superfície do chorume. O fluxo de ar através do espaço vazio existente na parte superior de cada recipiente foi alcançado usando uma bomba de ar individual (Marina 100, Hagen, Reino Unido), com uma taxa de fluxo de 2,5 L^{-1} regulado por uma válvula de agulha acoplada a um medidor de fluxo (AalborgTM FT10201SAVN, Dinamarca), localizado antes de cada contentor de chorume (Figura 11). O ar de saída dos 12 contentores de plástico foi escoado da sala climática por um exaustor de gases (Figura 11).

As concentrações de NH_3, N_2O, CO_2 e CH_4 foram medidas no ar de saída com um analisador foto-acústico multigás (INNOVA 1412i-5, Lumasense Technologies, Ballerup, Dinamarca) e analisadas em sequência (intervalos de 120 s). As amostras de ar de cada recipiente foram recolhidas através do ponto de amostragem (tubo de teflon com 3 mm de diâmetro interno), por sua vez, ligado a um amostrador multiponto (INNOVA 1409-12, Lumasense Technologies, Ballerup, Dinamarca), após passagem num filtro PTFE com uma malha (tamanho de poros de 0,001 mm, Whatman, Ome, Japão, Figura 11). O analisador foto-acústico multigás foi equipado com um filtro óptico para vapor de água (filtro tipo SB0527) e os limites de deteção para NH_3 (filtro tipo UA0973), N_2O (filtro tipo UA0985), CO_2 (filtro tipo UA0982) e CH_4 (filtro tipo UA0969) foram, respetivamente, 0,1521, 0,0589, 2,9471 e 0,2864 $m.g.m^{-3}$. O analisador foto-acústico multigás foi calibrado pelo fabricante antes do início do ensaio, sendo operado em um modo de compensação de interferência cruzada entre gases e de vapor de água.

Figura 11- Esquema do ensaio no laboratório

3.3- Métodos de cálculo de emissões e de análise de estatística

Foram utilizadas as concentrações de NH_3, N_2O, CO_2 e CH_4 dos pontos de amostragem de saída em cada contentor para calcular valores médios por hora e dia. As emissões de gás (NH_3, N_2O, CO_2 ou CH_4) de cada ponto de amostragem de saída foram determinadas por um balanço de massa, utilizando-se a equação (1).

$$\mathbf{E = (Gs - Ge) \times F} \quad (1)$$

Onde, E, é a emissão de gás (mg h^{-1}), Gs, foi a concentração de gás de saída do contentor (mg m^{-3}), Ge, foi a concentração de gás de entrada do contentor (mg m^{-3}) utilizando os seguintes coeficientes de referência: 0,00266 mg m^{-3} para NH_3, 0,58942 mg m^{-3} para N_2O, 628,71429 mg m^{-3} para CO_2 e 1,07411 mg m^{-3} para CH_4, e o F, corresponde à taxa de fluxo de ar no contentor de plástico (m^3 h^{-1}).

Os valores acumulados de NH_3, N_2O, CO_2 e CH_4 foram determinados considerando a média do fluxo de ar entre duas datas de medição consecutivas, sendo multiplicada pelo intervalo de tempo entre as medições (Pereira *et al.*, 2019). O potencial de aquecimento global (PAG) de cada contentor plástico foi determinado usando os coeficientes aquecimento global potencial para emissões diretas de gases de efeito estufa (265 para N_2O, 1 para CO_2 e 28 para CH_4) e emissões indiretas N_2O (1% de NH_3-N volatilizado para N_2O-N) conforme descrito em detalhe no guião técnico do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2019), utilizando-se a equação (2).

$$\mathbf{PAG = 0.01 \times [NH_3] + 265 \times [N_2O] + 1 \times [CO_2] + 28 \times [CH_4]} \quad \mathbf{(2)}$$

Onde, PAG, é o potencial de aquecimento global expresso em g CO_2-eq. m^{-2}, [NH_3], [N_2O], [CO_2] e [CH_4], são respetivamente os valores acumulados de NH_3, N_2O, CO_2 e CH_4 expressos em g m^{-2}.

Todos os dados obtidos foram analisados por análise de variância (ANOVA) para testar os efeitos de cada tratamento e tempo na composição do chorume e emissões gasosas. A comparação das médias (p<0,05) dos tratamentos foram realizadas com o teste de Tukey, utilizando o pacote estatístico STATISTIX 10.0 (Analytical Software, Tallahassee, FL, EUA).

4. Resultados e Discussão

4.1. Composição do Chorume

A composição inicial (0 dias) e final (85 dias) do Controlo e dos tratamentos (Biochar, Clinoptilolite e Biochar+Clinoptilolite) são apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

Os valores iniciais de pH (Tabela 5) não diferiram significativamente ($p > 0,05$) entre os tratamentos Controlo e Clinoptilolite (pH = 8,5), sendo significativamente mais elevado ($p < 0,05$) nos tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite (pH = 9,0). Comparando-se com o início do ensaio, os valores de pH dos tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite aumentaram significativamente ($p < 0,05$) no final do ensaio (Tabela 5).

O teor inicial de matéria seca (MS) é significativamente diferente entre os tratamentos e o controle ($p < 0,05$) nos tratamentos Biochar, Clinoptilolite e Biochar+Clinoptilolite, quando comparado com o tratamento Controlo, com valores mais elevados para os tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite (2,1% para Biochar contra 2,7% para Biochar+Clinoptilolite). No entanto, por tratamento o teor de MS não difere significativamente ($p > 0,05$) entre o início e o final do ensaio, embora tenha sido observada uma diferença de cerca de 30% (2,7 *vs* 1,9) para o tratamento Biochar+Clinoptilolite (Tabela 5).

No início do ensaio, os tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite continham teores de carbono significativamente superiores ($p < 0,05$) em cerca de 100% do C total (TC), bem como a razão C/N quando comparado com os tratamentos Controlo e Clinoptilolite (C/N = 22 para tratamentos Biochar contra C/N = 11 para tratamentos sem Biochar). No final do ensaio, a relação C/N aumentou significativamente ($p < 0,05$) nos tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite (de 22 para 93 e de 21 para 48, tabela 5), em sentido contrário, a relação C/N diminuiu no Controlo e Clinoptilolite (de 11 para 4 e 3, respetivamente).

Em todos os tratamentos, os valores iniciais do C total reduziram-se significativamente ($p < 0,05$) no final do ensaio (Tabela 5), em particular nos tratamentos Clinoptilolite e Controlo, que se reduziu em cerca de 5 vezes.

Os valores iniciais do N total, N-NH_4^+, N-NO_3^-, rácio NH_4^+/N total, carência bioquímica de oxigénio (CBO) e o volume de chorume não foram significativamente diferentes (p > 0,05) entre os tratamentos (Tabelas 5 e 6). Esses mesmos parâmetros diminuíram no final do ensaio. No entanto, os valores finais do N total foram significativamente maiores (p < 0,05) nos tratamentos Clinoptilolite e Biochar+Clinoptilolite (1,5 g N total kg^{-1} para Clinoptilolite sozinha contra <0,5 g N total kg^{-1} para tratamentos Biochar, Tabela 5). Além disso, os valores finais de CBO dos tratamentos diminuíram significativamente (p < 0,05) pela seguinte ordem: Biochar+Clinoptilolite < Biochar < Clinoptilolite (Tabela 6).

Tabela 5 - Características físico-químicas dos tratamentos no início e no final do ensaio (média ± desvio padrão) (n = 3).

Tratamentos	pH	MS	TC	TN	NH_4^+	NO_3^-	NH_4^+/TN	C/N
0 dias de ensaio								
Controlo	8,5±0.1 ^{d}	0,7±0,1 ^{c}	20,9±0,6^{c}	1,9±0,1^{a}	1,5±0,1^{a,b}	87±1^{a}	0,8±0,1^{b}	11-1^{d}
Biochar	9,0±0,1 ^{b,c}	2,1±0,2 ^{a,b}	39,9±0,3^{a}	1,8±0,1^{a}	1,6±0,1^{a}	65±4^{a}	0,9±0,1^{a}	22±1^{c}
Clino.	8,5±0.1 ^{d}	1,6±0,2^{a,b,c}	20,4±0,1^{c}	1,9±0,1^{a}	1,3±0,1^{b}	80±1^{a}	0,7±0,1^{b}	11±1^{d}
Bio.+Clino.	8,9±0,1 ^{c}	2,7±0,8 ^{a}	39,9±0,2^{a}	1,9±0,1^{a}	1,4±0,1^{b}	59±4^{a}	0,7±0,1^{b}	21±1^{c}
85 dias de ensaio								
Controlo	8,3±0,1 ^{d}	0,6±0,1 ^{c}	3,8±0,6^{d}	0,9±0,2^{c}	0,1±0,1^{c}	74±25^{a}	0,1±0,1^{c}	4±1^{e}
Biochar	9,4±0,1 ^{a}	1,5±0,2^{a,b,c}	20,4±0,1^{c}	0,2±0,1^{d}	0,1±0,1^{c}	87±7^{a}	0,1±0,1^{c}	93±1^{a}
Clino.	8,3±0,1 ^{d}	1,2±0,2 ^{b,c}	3,9±0,1^{d}	1,5±0,1^{b}	0,1±0,1^{c}	89±9^{a}	0,1±0,1^{c}	3±1^{e}
Bio.+Clino.	9,2±0,1 ^{b}	1,9±0,4 ^{a,b}	23,0±0,1^{b}	0,5±0,1^{d}	0,1±0,1^{c}	91±7^{a}	0,1±0,1^{c}	48±1^{b}
Valor p tratamento (A)	***	**	***	***	*ns*	*ns*	*ns*	***
data (B)	*ns*	*ns*	***	***	***	*ns*	***	***
A × B	**	*ns*	**	***	*ns*	*ns*	*ns*	***

Nota: pH: pH (H_2O), Matéria seca: MS (g kg^{-1}), C Total: TC (g kg^{-1}), N Total: TN (g kg^{-1}), NH_4^+:N-NH_4^+ (g N kg^{-1}), NO_3^-: N-NO_3^- (mg N kg^{-1}), NH_4^+/TN: NH_4^+:proporção total N, C/N: razão C:N. Dados expressos em uma base de peso fresco. Os valores do tratamento de interação × data apresentados com diferentes sobrescritos dentro das colunas, são significativamente diferentes (p < 0,05) pelo teste de Tukey. *ns*, *, ** e *** significam que os efeitos de fator ou interação não foram, respetivamente, não significativos ou significativos no nível de probabilidade de 0,05, 0,01 e 0,001.

No início do ensaio, o número de UFC de *E. coli* era significativamente maior (p< 0,05) no tratamento Biochar, mas significativamente menor (p< 0,05) no tratamento Clinoptilolite, quando comparado com o tratamento Controlo ou com o Biochar+Clinoptilolite (Tabela 6). No final do ensaio, os valores do número de UFC de *E. coli* não foram significativamente diferentes (p > 0,05) entre todos os tratamentos e não houve evidência da presença de *E. coli* (1.0 UFC mL^{-1}, Tabela 6).

Tabela 6- Características biológicas dos tratamentos no início e no final do ensaio (média ± desvio padrão) (n = 3).

Tratamentos	Volume de chorume (VOL)	*Escherichia coli*	Carência bioquímica de oxigénio (CBO)
0 dias de ensaio			
Controlo	100 [a]	484 ± 21 [b]	664 ± 45 [a]
Biochar	100 [a]	634 ± 71 [a]	687 ± 16 [a]
Clinoptilolite	100 [a]	281 ± 40 [c]	677 ± 33 [a]
Biochar+Clinoptilolite	100 [a]	455 ± 95 [b]	705 ± 14 [a]
85 dias de ensaio			
Controlo	67 [b]	1 ± 1 [d]	328 ± 34 [b]
Biochar	67 [b]	1 ± 1 [d]	140 ± 3 [d]
Clinoptilolite	67 [b]	1 ± 1 [d]	215 ± 35 [c]
Biochar+Clinoptilolite	67 [b]	1 ± 1 [d]	1 ± 1 [e]
Valor *p* tratamento (A)	***	***	***
data (B)	***	***	***
A × B	*ns*	***	***

Nota: Volume de chorume: VOL (% do volume total do recipiente), *Escherichia coli: E. coli* (unidades formadoras de colónias (UFC) mL^{-1}), Carência bioquímica de oxigénio: CBO (mg O_2 L^{-1}). Dados expressos em base de peso fresco. Os valores do tratamento de interação × data apresentados com diferentes sobrescritos dentro das colunas, são significativamente diferentes *(p* < 0,05) pelo teste de *Tukey. ns*, *, ** e *** significam que os efeitos de fator ou interação não foram, respetivamente, não significativos ou significativos no nível de probabilidade de 0,05, 0,01 e 0,001.

Os resultados deste estudo (Tabelas 5 e 6) estão em consonância com estudos anteriores (Pereira *et al.*,2011; Moset *et al.*, 2012; Ba *et al.,* 2020) que relataram que o pré-tratamento de chorume animal com biochar poderia modificar as propriedades físico-químicas, como o aumento do pH, aumento da razão C/N e da capacidade de troca catiónica e atividade microbiana. A explicação é que o biochar é um material carbonáceo poroso no qual grande parte do C faz parte da componente inorgânica da biomassa, como metais alcalinos e alcalinos terrestres (Nanda *et al.*, 2016). Por outro lado, a adição de biochar a uma taxa de 2,5% não parece reduzir a *E. coli* durante os 85 dias do ensaio (Tabela 6), o que está em acordo com Soares *et al.* (2019), que relataram uma diminuição acentuada de UFC mL^{-1} de *E. coli* devido ao longo tempo de armazenamento (90 dias) e não pela adição de biochar a uma taxa de 4,5% ao estrume animal. No entanto, estudos recentes (Afrooz e Boehm, 2019) sugerem que a presença de biochar influencia na remoção de *E. coli* e minimiza o impacto na viabilidade bacteriana, o que requer mais investigação.

A adição de clinoptilolite reduziu as perdas de NH_3 do chorume devido à grande afinidade para com o NH_4^+ (Tabela 5). Tal efeito foi porque os clinoptilolites são cristalinos, aluminossilicatos hidratados com catiões alcalinos e alcalino-terrosos com elevada porosidade, e elevada CTC, o que permitiu adsorver o NH_4^+, retendo-o e reduzindo a volatilização de NH_3 (Pereira *et al.*, 2019; Ming *et al.*, 1989). No início do ensaio, o clinoptilolite diminuiu a prevalência de UFC de *E. coli* nos tratamentos que receberam o aditivo (Tabela 6), sendo que esta alteração pode ser explicada pelas propriedades antibacterianas do clinoptilolite (Jahanbakhsh *et al.*, 2015).

4.2. Emissões de azoto

Os fluxos diários de NH_3 e N_2O dos tratamentos durante o ensaio são mostrados na Figura 12 (A e B). Comparativamente aos tratamentos com aditivos, os fluxos diários de NH_3 do tratamento Controlo foram significativamente mais elevados ($p < 0,05$) nos primeiros 19 dias, com um grande pico nos primeiros 6 dias (20 a 65 mg NH_3 m^{-2} h^{-1}) seguido de uma diminuição progressiva (65 a 35 mg NH3 m^{-2} h^{-1}) até ao dia 19 do ensaio. Os fluxos diários de NH_3 dos tratamentos com aditivos aumentaram (15 a 35 mg NH_3 m^{-2} h^{-1}) nos primeiros 19 dias, seguido por uma diminuição progressiva (35 a 2 mg NH_3 m^{-2} h^{-1}) até o final do ensaio, inclusive no tratamento Controlo (Figura 12A). Comparando-se ao tratamento Controlo, os tratamentos com aditivos reduziram significativamente ($p < 0,05$) os fluxos diários de NH_3 nos primeiros 19 dias (30–35%), seguidos de um aumento significativo ($p < 0,05$) (10–38%) até ao dia 30 e uma redução significativa ($p < 0,05$) até ao dia 60 (34-52%), e finalmente redução para o nível do tratamento Controlo até ao final do ensaio (Figura 12A). Destaca-se que os fluxos diários de NH_3 dos tratamentos Clinoptilolite e Biochar+Clinoptilolite foram menores em cerca de 15% quando comparados com o tratamento Biochar, enquanto que, na maioria dos dias de medição, foram observados fluxos NH_3 bastante semelhantes entre os tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite (Figura 12A).

As emissões acumuladas de NH_3 (expressas em g m^{-2} ou em % de N aplicado) não diferiram significativamente ($p > 0,05$) entre os tratamentos com aditivos, sendo significativamente menor ($p < 0,05$) em cerca de 26% do que no tratamento Controlo

(Tabela 7). As perdas acumuladas de NH_3 nos tratamentos Clinoptilolite e Biochar+Clinoptilolite foram menores em cerca de 10% quando comparadas com o tratamento Biochar, apesar dessas diferenças não terem sido estatisticamente significativas ($p > 0,05$) (Tabela 7).

Como pode ser verificado na Tabela 7, a adição de biochar e clinoptilolite isoladamente ou em combinação diminuiu as emissões de NH_3 devido à elevada área de superfície específica e à alta capacidade de troca catiónica desses aditivos, que aumentam a ligação NH_4^+ e NH_3 (Clough *et al.*, 2013). Kalus *et al.* (2019) relataram que a adição de biochar (1-12% *w/w*) ao estrume animal poderia reduzir as emissões de NH_3 de 12 para 77%, sendo comparáveis com o valor observado no presente estudo (26% de redução).

Maurer *et al.* (2018) relataram até 23% da redução da NH_3 para o chorume de suínos que recebeu biochar de pinheiro (1,14–4,56 kg m^{-2}) e Brennan *et al.* (2015) encontraram uma redução de 77% de NH_3 para estrume de bovinos leiteiros que recebeu biochar de aparas de madeira. Neste estudo, a redução das emissões de NH_3 (redução de 26%) pela adição de clinoptilolite, foi menor do que as emissões relatadas em outros estudos (Lefxourt & Meisinger, 2001; Portejoie *et al.*, 2003) com chorumes bovinos e suínos (redução de 50–70%), o que poderia estar relacionado com o maior teor de clinoptilolite utilizada nos estudos referidos (0,40–6,25 *w/w*). Além disso, não foram obtidas vantagens com a combinação de biochar e clinoptilolite.

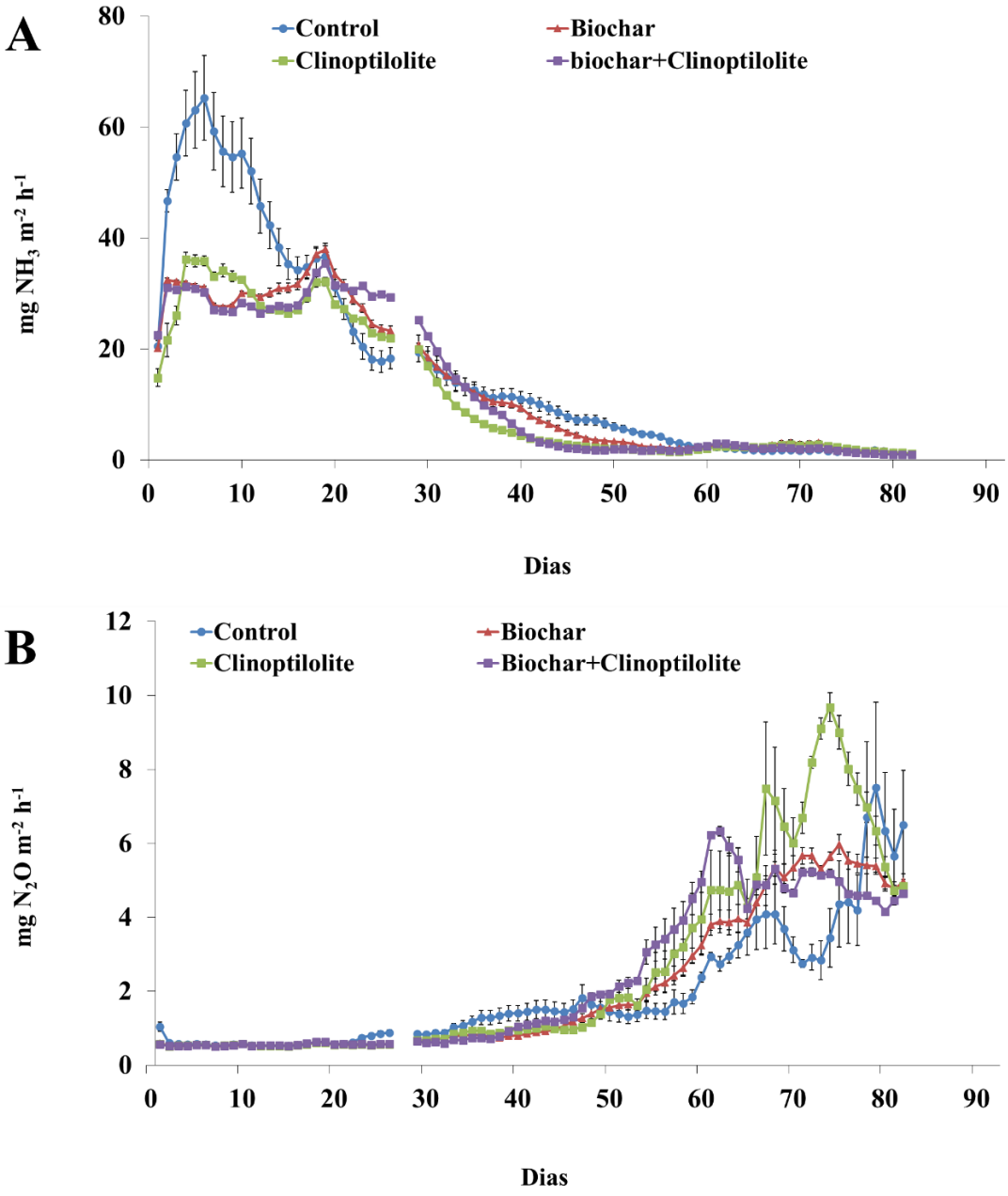


Figura 12 - Fluxos de amoníaco (A) e óxido nitroso (B) em cada tratamento. As barras verticais representam o erro padrão da média (*n* = 3).

Os fluxos diários de N_2O seguem a mesma tendência, independentemente do tratamento aplicado, com aumento progressivo (0,5 a 2 mg N_2O m^{-2} h^{-1}) nos primeiros 50 dias, seguidos de um forte aumento (2 a 10 mg N_2Om^{-2} h^{-1}) até o final do ensaio (Figura 12B). Comparando com o tratamento Controlo, os tratamentos com aditivos reduziram significativamente ($p < 0,05$) os fluxos N_2O diários nos primeiros 50 dias (14-18% menor) seguidos de um aumento significativo ($p < 0,05$) até o final do ensaio (32-

67%) (Figura 12B). Na maioria dos dias de medição, foram observados aumentos significativos ($p < 0,05$) dos fluxos de N_2O do dia 50 até o final do ensaio, com a seguinte ordem: Clinoptilolite > Biochar+Clinoptilolite > Biochar > Controlo (Figura 12B). Nos 85 dias de ensaio, os fluxos diários de N_2O dos tratamentos Clinoptilolite e Biochar+Clinoptilolite foram maiores em cerca de 11% em relação ao tratamento Biochar (Figura 12B). As emissões acumuladas de N_2O (expressas em g m^{-2} ou em % de N aplicado) não foram significativamente diferentes ($p > 0,05$) entre os tratamentos, sendo que apenas o tratamento Clinoptilolite foi significativamente maior ($p < 0,05$), em cerca de 30%, do que o tratamento Controlo (Tabela 7). A perda acumulada de N_2O no tratamento Clinoptilolite foi maior em cerca de 21% em relação ao tratamento Biochar, mas não estatisticamente diferente ($p > 0,05$) (Tabela 7).

Tabela 7- Emissões gasosas acumuladas em cada tratamento (média ± desvio padrão para $n = 3$)

Parâmetros	Tratamentos			
	Controlo	Biochar	Clinoptilolite	Biochar + Clino.
NH_3 (g m^{-2})	34,1 ± 3,1 [a]	26,9 ± 0,8 [b]	23,9 ± 0,2 [b]	25,9 ± 0,1 [b]
NH_3 (% N total aplicado)	63,7 ± 8,8 [a]	52,5 ± 1,9 [a,b]	46,9 ± 1,7 [b]	47,3 ± 1,2 [b]
N_2O (g m^{-2})	4,1 ± 0,4 [b]	4,3 ± 0,2 [a,b]	5,2 ± 0,4 [a]	4,7 ± 0,1 [a,,b]
N_2O (% N total aplicado)	5,9 ± 1,2 [b]	6,5 ± 0,6 [a,,b]	7,9 ± 1,4 [a]	6,6 ± 0,2 [a,b]
N (g m^{-2})	30,7 ± 2,8 [a]	24,9 ± 0,8 [b]	23,0 ± 0,4 [b]	24,3 ± 0,1 [b]
N (% N total aplicado)	69,6 ± 7,8 [a]	59,1 ± 1,3 [a,b]	54,8 ± 2,9 [b]	53,9 ± 1,4 [b]
CO_2 (g m^{-2})	1345,3 ± 14,5 [a]	1279,2 ± 2,5 [b]	1276,1 ± 10,5 [b]	1291,4 ± 5,3 [b]
CO_2 (% C total aplicado)	77,4 ± 3,3 [a]	37,6 ± 0,3 [b]	75,2 ± 0,9 [a]	37,9 ± 0,4 [b]
CH_4 (g m-^{2})	6,8 ± 0,8 [a]	6,1 ± 0,3 [a]	7,6 ± 0,5 [a]	6,0 ± 0,1 [a]
CH_4 (%C total aplicado)	1,0 ± 0,2 [a]	0,4 ± 0,1 [b]	1,1 ± 0,1 [a]	0,4 ± 0,1 [b]
C (g m^{-2})	371,4 ± 4,5 [a]	352,9 ± 0,9 [b]	353,1 ± 3,2 [b]	356,2 ± 1,5 [b]
C (% C total aplicado)	78,4 ± 3,1 [a]	38,0 ± 0,2 [b]	76,3 ± 1,0 [a]	38,3 ± 0,4 [b]
PAG (g CO_2-eq. m^{-2})	2626,5 ± 148,2 [a]	2597,9 ± 69,8 [a]	2872,5 ± 135,6 [a]	2694,9 ± 20,9 [a]

Nota: São significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste tukey. N: NH_3 + N_2O. C: CO_2 + CH_4. PAG: potencial de aquecimento global (CO_2 = 1, CH_4 = 28, N_2O direto = 265, N_2O indireto = 1% de NH_3-N volatilizado).

As perdas de N_2O tiveram origem nos processos de nitrificação e desnitrificação, que ocorre quando as condições aeróbicas e anaeróbicas coexistem no chorume (Loyon *et al.*, 2007). As emissões de N_2O observadas no presente estudo parecem ser principalmente provocadas pelo processo de nitrificação, devido à condição aeróbica criada pela troca contínua de ar e baixa profundidade dos recipientes de chorume. A adição de biochar e clinoptilolite sozinho ou combinado levou à retenção de NH_4^+, diminuindo as perdas N_2O até cerca do 50º dia do ensaio. A partir daí até o final do

ensaio foi observado um aumento das emissões N_2O, o que pode estar relacionado com a saturação da capacidade adsorção de NH_4^+ dos aditivos (Clough *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2019). Além disso, não foi observada uma nova redução das emissões de N_2O pela combinação dos dois aditivos. Excluindo diferenças nas taxas e composição de aditivos, os resultados deste estudo são inferiores aos estudos anteriores, onde Brennan *et al.* (2015) relataram que o chorume de bovino que recebeu biochar de pinheiro (12% w/w) reduziu a perda de N_2O em 63%, Pereira *et al.* (2019) referiu que o estrume avícola que recebeu clinoptilolite (2.344 kg m^{-2}) reduziu a perda de N_2O em 34%, e Wang *et al.* (2018) constataram que o estrume de porco que recebeu biochar (10% w/w) misturado com clinoptilolite reduziu a perda de N_2O em cerca de 80%.

As emissões N (NH_3 + N_2O), expressas como g m^{-2} ou em % do N aplicado, não foram significativamente diferentes (p > 0,05) entre os tratamentos com aditivos, sendo significativamente menores (p < 0,05) em cerca de 21% comparativamente ao tratamento Controlo (Tabela 7). As perdas acumuladas de N nos tratamentos Clinoptilolite e Biochar+Clinoptilolite foram reduzidas em cerca de 8% em relação ao tratamento Biochar, contudo não apresentam diferenças significativas (p > 0,05) (Tabela 7).

4.3. Emissões de Carbono

Os fluxos diários de CO_2 e CH_4 dos tratamentos ao longo do ensaio são mostrados na Figura 13 (A e B). Foram observados elevados fluxos de CO_2 nos primeiros 20 dias do ensaio (630 a 1670 mg de CO_2 m^{-2} h^{-1}), seguido de uma pequena redução (640 a 510 mg de CO_2 m^{-2} h^{-1}) até o final do ensaio (Figura 13A). Comparativamente ao tratamento Controlo, os tratamentos com aditivos reduziram significativamente (p < 0,05) os fluxos diários de CO_2, em cerca de 19%, durante os primeiros 13 dias de ensaio. Após este dia e até o final do ensaio, não foram observadas diferenças significativas (p > 0,05) entre todos os tratamentos, incluindo o tratamento Controlo (Figura 13A). As emissões acumuladas de CO_2, expressas em g m^{-2}, dos tratamentos com aditivos foram significativamente menores (p < 0,05) em cerca de 5% quando comparadas com o tratamento Controlo. Quando expressas como % de C aplicado, as emissões de CO_2 dos

tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite foram significativamente menores (p < 0,05) em cerca de 50% do que os tratamentos Controlo e Clinoptilolite (Tabela 7).

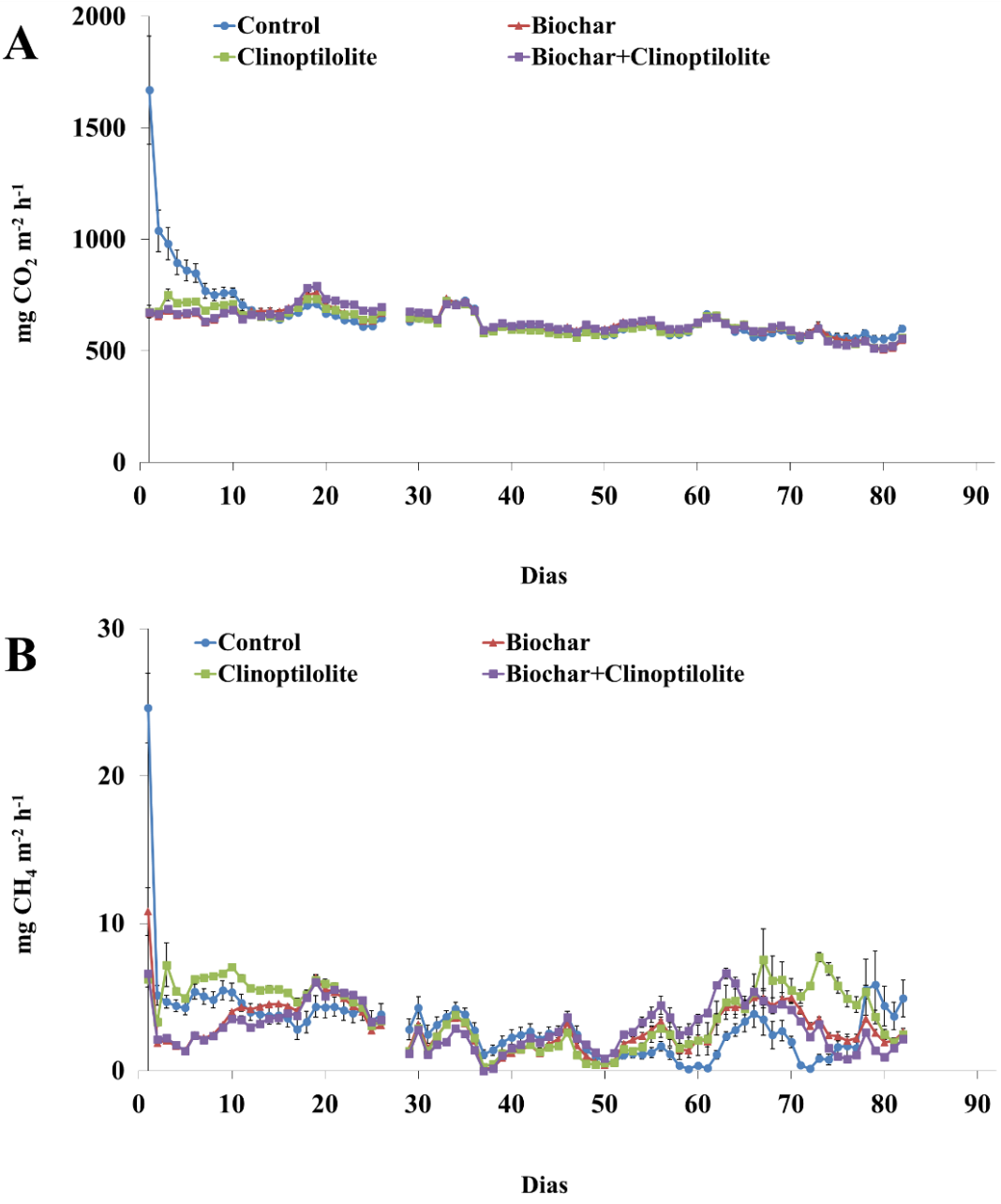


Figura 13 - Fluxos de dióxido de carbono (A) e metano (B) em cada tratamento.

As barras verticais representam o erro padrão da média (n = 3).

As perdas de CO_2 proveem da degradação microbiana da matéria orgânica e da hidrólise da ureia (Pereira *et al.*, 2019). O Biochar diminuiu as emissões de CO_2 em 50%

(expressas em % de C aplicado) enquanto a clinoptilolite parece não ter tido efeito sobre essas perdas (Tabela 7). Em acordo com os nossos resultados, estudos anteriores relataram que a emissão de CO_2 de estrume animal foi reduzida em 34-63% adicionando biochar (10% *w/w*) (Brennan *et al.,* 2015; Wang *et al.*, 2018) enquanto que a aplicação de clinoptilolite (2.344 kg m^{-2}) não teve efeito sobre a emissão de CO_2 (Pereira *et al.*, 2019). Excluindo diferenças entre biochars como matéria-prima, método e pirólise de temperatura, a redução das emissões de CO_2 pode estar relacionada com a adsorção do biochar ou uma redução da disponibilidade de C (Brennan *et al.*, 2015; Kalus *et al.*, 2019).

Em todos os tratamentos, os fluxos diários de CH_4 atingiram o pico (7 a 25 mg CH_4 m^{-2} h^{-1}) no primeiro dia do ensaio, seguido por uma diminuição progressiva (7 a 0 mg CH_4 m^{-2} h^{-1}) entre os dias 2 e 50 e depois aumentaram (0,5 a 8 mg CH_4 m_{-2} h^{-1}) do dia 51 até o final do ensaio (Figura 13B). Comparando-se ao tratamento Controlo, nos primeiros 17 dias do ensaio os fluxos diários CH_4 foram significativamente menores (p < 0,05) em cerca de 30%, nos tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite, mas significativamente maiores (p < 0,05), em cerca de 26%, no tratamento Clinoptilolite (Figura 13B). Em seguida, na maioria das datas de medição, os fluxos diários de CH_4 nos tratamentos foram significativamente reduzidos (p < 0,05) em 9-20% entre os dias 2 e 50 do ensaio (Figura 13B). Do dia 51 até o final do ensaio, os fluxos diários de CH_4 nos tratamentos foram significativamente maiores (p < 0,05) do que no tratamento Controlo com aumentos entre 240 e 380% (Figura 12B). As emissões acumuladas de CH_4, expressas em g m^{-2}, não foram significativamente diferentes (p > 0,05) entre os tratamentos (Tabela 7). Quando expressos em % de C aplicado, as emissões acumuladas CH_4 dos tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite foram significativamente menores (p < 0,05) em cerca de 55% em relação ao tratamento Controlo ou Clinoptilolite (Tabela 7).

O metano é produzido principalmente pela decomposição microbiana da matéria orgânica em condições anaeróbicas (Sommer *et al.*, 2007; Regueiro *et al.*, 2016). O Biochar reduziu a emissão de CH_4 em 55%, enquanto a clinoptilolite parece não ter efeito sobre tal perda (Tabela 7). Estudos anteriores (Awasthi *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018; Mao *et al.*, 2019) relataram que a emissão de CH_4 de estrume animal poderia ser reduzida em 50-95% adicionando biochar e clinoptilolite sozinho ou em combinação (5-

10% *w/w* de cada aditivo), sendo isso explicado pela capacidade de adsorção dos aditivos. No entanto, neste estudo, a adição de clinoptilolite ao chorume de suínos não causou aumento ou redução das emissões de CH_4 porque o ensaio foi feito na fração líquida do chorume.

As emissões de CO_2 + CH_4 (em g m^{-2}) não foram significativamente diferentes ($p > 0,05$) entre os tratamentos (Tabela 7). Entretanto, as perdas acumuladas de C, como % de C aplicado, dos tratamentos Biochar e Biochar+Clinoptilolite foram significativamente menores ($p < 0,05$) em cerca de 50% em relação ao tratamento Controlo ou Clinoptilolite (Tabela 7). As emissões acumuladas expressas como PAG não diferiram significativamente ($p > 0,05$) entre os tratamentos (Tabela 7). Assim, a adição de biochar ou clinoptilolite ao chorume de suínos não causou aumento ou redução da PAG neste estudo.

4.4. Benefícios dos aditivos de armazenamento

Os resultados deste estudo laboratorial mostraram haver vantagem na adição de biochar e clinoptilolite a fim de reduzir as emissões de NH_3 no armazenamento de chorume de suínos, sem aumentar o PAG, evitando também a transferência de poluentes entre as emissões de NH_3 e N_2O. No entanto, não foram obtidas vantagens evidentes com a combinação desses dois aditivos sobre emissões gasosas.

Além dos ganhos na redução dos impactos ambientais na atmosfera durante a fase de armazenamento, o tratamento de chorume por biochar ou clinoptilolite aumentará a disponibilidade de N para as culturas ou, consequentemente, aumentará a produtividade. Acresce ainda que o biochar melhorará as atividades biológicas do solo, retenção de nutrientes, capacidade de retenção de água, aumento do valor do pH e quantidade de matéria orgânica do solo (Nanda *et al.*, 2016), enquanto o clinoptilolite aumentará a retenção de humidade no solo devido ao aumento da área de superfície específica do solo e da capacidade de troca catiónica (Huang *et al.*, 1994).

Embora se deva ter cautela ao extrapolar estudos laboratoriais para condições de campo, a inclusão dos aditivos com o chorume na fase de armazenamento e antes da aplicação do solo representam um método eficiente devido à redução dos impactos ambientais dessas duas etapas da gestão do chorume (armazenamento e aplicação do

solo). Portanto, são necessários estudos integrados para avaliar o impacto do biochar e do clinoptilolite em todas as etapas de gestão do chorume animal, ou seja, entre outros, instalações, armazenamento e aplicação do solo.

5. Conclusões

Os resultados do ensaio mostraram haver vantagem na adição de biochar e clinoptilolite a fim de reduzir as emissões de NH_3 no armazenamento de chorume de suínos, sem aumentar o potencial de aquecimento global, evitando também a transferência de poluentes entre as emissões de NH_3 e N_2O. Não foram obtidas vantagens evidentes com a combinação desses dois aditivos sobre emissões gasosas. Além dos ganhos na redução dos impactos ambientais na atmosfera durante a fase de armazenamento, o tratamento de chorume por biochar ou clinoptilolite aumentará a disponibilidade de azoto para as culturas, consequentemente, aumentará a produtividade.

Os resultados indicaram que a adição de biochar poderia modificar as propriedades físico-químicas da fração líquida.

A adição de biochar não reduziu a *E. coli* durante o ensaio, enquanto a clinoptilolite diminuiu a sua prevalência.

A adição de biochar ou clinoptilolite independentemente reduziu a emissão de NH_3 durante o armazenamento de chorume de suíno, mas nenhuma vantagem foi obtida com a sua combinação.

A adição de biochar reduziu significativamente a emissão de CO_2 e CH_4 em relação à clinoptilolite, quando expressa como % do C total aplicado, porém a emissão N_2O e o potencial para o aquecimento global não diferem entre os aditivos.

Assim, o biochar e a clinoptilolite são recomendados como medida de mitigação para reduzir as emissões gasosas e preservar o valor fertilizante do chorume, não requerendo a modificação da estrutura de armazenamento para a aplicação destes aditivos no chorume animal.

6-BIBLIOGRAFIA

Afrooz, A.R.M.N., Boehm, A.B. (2016). Escherichia coli removal in biochar-modified biofilters: Effects of biofilm. PLoS ONE 11, e0167489.

Anderson C, Peterson M, Frampton, R, Bulman S, Keenan S, Curtin, D. (2018). Rapid increases in soil pH solubilize organic matter,dramatically increase denitrification potential and strongly stimulate microorganisms from the Firmicutes phylum. Christchurch, New Zealand, PeerJ: 6 6090.

Awasthi, M.K., Wang, Q., Ren, X., Zhao, J., Huang, H., Awasthi, S.K., Lahori, A.H., Li, R., Zhou, L., Zhang, Z. (2016). Role of biochar amendment in mitigation of nitrogen loss and greenhouse gas emission during sewage sludge composting. Bioresour. Technol. 219, 270-280.

Ba, S., Qu, Q., Zhang, K., Groot, J.C.J. (2020). Meta-analysis of greenhouse gas and ammonia emissions from dairy manure composting. Biosyst. Eng. 193, 126-137.

Baggs E, Smales C, Bateman E (2010). Changing pH shifts the microbial source as well as the magnitude of N2O emission from soil. Biology and Fertility of Soils. 46(8): 793–805.

Bittman, S., Dedina, M., Howard C.M., Oenema, O., Sutton, M.A., (eds), 2014, Options for Ammonia Mitigation: Guidance from the UNECE Task Force on Reactive Nitrogen, Centre for Ecology and Hydrology, Edinburgh, UK.

Brennan, R.B., Healy, M.G., Fenton, O., Lanigan, G.J. (2015). The effect of chemical amendments used for phosphorus abatement on greenhouse gas and ammonia emissions from dairy cattle slurry: Synergies and pollution swapping. PLoS ONE, 10, e0111965.

Brouček, J., Čermák, B. (2015). Emission of harmful gases from poultry farms and possibilities of their reduction. Ekológia (Bratislava) 34, 89-100.

Burt T (2013). Nitrogen Cycle. Encyclopedia of Ecology. (Second Edition). Durham, UK. Elsevier B.V.: 135–142.

Cai Y, Zheng Y, Bodelier PLE, Conrad R, Jia Z (2016). Conventional methanotrophs are responsible for atmospheric methane oxidation in paddy soils. Nature Communications. 7: 1172.

Caron, V. C.; Graças, J. P.; Castro, P. R.C. (2015). Condicionadores do solo: ácidos húmicos e fúlvicos. Piracicaba: ESALQ.

Chen G, Zhu H, Zhang Y (2003). Soil microbial activities and carbon and nitrogen fixation. Research in Microbiology. 154(6): 393-398.

Clough, T.J., Condron, L.M., Kammann, C., Müller, C. (2013). A review of biochar and soil nitrogen dynamics. Agronomy 3, 275-293.

COM (2014). Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu (COM), Ao Conselho, ao Comité Económico e Social Eurpopeu e ao Comité das Regiões. Para uma economia circular: programa para acabar com os resíduos na Europa.

Cowden C, Shefferson R, Mohan J (2019). Chapter 7- Mycorrhizal mediation of plant and ecosystem responses to soil warming. Ecosystem Consequences of Soil Warming. Athens, GA, United States. Academic Press (pp. 157-173).

Decreto nº 20/2004. Aprova o Protocolo à Convenção de 1979 sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância Relativo à Redução da Acidificação, Eutrofização e Ozono Troposférico, assinado em Gotemburgo em I Série-A, 5457—5518.

Decreto-Lei n.º 214/2008. Aprova o Regime de Exercício Atividade Pecuárias – REAP, em 10 de novembro. I Série, nº218, 7820-7854.

Decreto-Lei n.º 81/2013. Aprova o novo regime do exercício da atividade pecuária – NREAP, de 14 de junho. I Série, nº113, 3304-3329.

Decreto nº 19/2018. Aprova a alteração do texto e dos anexos II a IX e o aditamento dos anexos X e XI ao Protocolo à Convenção de 1979 sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância relativo à Redução da Acidificação, da Eutrofização e do Ozono Troposférico, adotados em Genebra, em 4 de maio de 2012. 29 de junho. Série I, L124: 2652-2822.

Despacho n.º 1230/2018. Aprova o Código de Boas Práticas Agrícolas, de 5 de fevereiro. II Série, nº25, 4132-4170.

Easterbrook, D. J. (2016). Chapter 9—Greenhouse Gases. Em D. J. Easterbrook (Ed.), Evidence-Based Climate Science (Second Edition) (pp. 163–173).

Ehhalt, D., Prather, M., Dentener, F., Derwent, R., Dlugokencky, E., Holland, E., … McFarland, M. (2001). Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases. 50.

Elefsiniotis, P., Wareham, D. G., & Smith, M. O. (2004). Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification. Journal of Biotechnology, 114(3), 289–297.

EMEP-EEA, 2016. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013. EEA Report No 21/2016. European Environment Agency (EEA), Copenhagen, Denmark. https://doi.org/10.2800/247535. http://www.eea.europa.eu/publications/emepeea- guidebook-2016.

Fangueiro, D., Pereira, J., Chadwick, D., Coutinho, J., Moreira, N., Trindade, H. (2008). Laboratory assessment of the effect of cattle slurry pre-treatment on organic N degradation after soil application and N2O and N2 emissions. Nutr. Cycl. Agroecosys. 80, 107-120.

Fangueiro, D., Gusmão, M., Grilo, J., Porfírio, G., Vasconcelos, E., Cabral, F. (2010). Proportion, composition and potential N mineralisation of particle size fractions obtained by mechanical separation of animal slurry. Biosyst. Eng. 106, 333-337.

Fangueiro, D., Lopes, C., Surgy, S., Vasconcelos, E. (2012). Effect of the pig slurry separation techniques on the characteristics and potential availability of N to plants in the resulting liquid and solid fractions. Biosyst. Eng. 113, 187-194.

Faulkner, W., Shaw, B. (2008). Review of ammonia emission factors for United States animal agriculture. Atmospheric Environment 42, 6567-6574.

Figueiredo, H. (2007). Reutilização catalítica de biosorventes suportados em zeólitos (Doctoral dissertation).

Galloway J, Townsend A, Erisman J, Bekunda M, Cai Z, Freney J R, Sutton M A. (2008). Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions. Science, 320(5878), 889–892.

Gregorich, E., Rochette, P., Vandenbygaart, B., Angers, D. (2005). Greenhouse gas contributions of agricultural soils and potential mitigation practices in Eastern Canada. Soil and Tillage Research, 83, 53–72.

Hagemann N, Harter J, Behrens S. (2016). Chapter 7—Elucidating the Impacts of Biochar Applications on Nitrogen Cycling Microbial Communities. Em T. Ralebitso-Senior & C. H. Orr (Eds.), Biochar Application (pp. 163–198).

Hartung, J., Phillips, V.R. (1994). Control of gaseous emissions from livestockbuildings and mature stores. Journal of Agricultural Engineering Research 57, 173-189.

Hill, R.A., Hunt, J., Sanders, E., Tran, M., Burk. G.A., Mlsna, T.E., Fitzkee, N.C. (2019). Effect of biochar on microbial growth: A metabolomics and bacteriological investigation in E. coli. Environ. Sci. Technol. 53, 2635-2646.

Hickman, J. S., & Whitney, D. A. (1988). Soil conditioners. Cooperative Extension Service, Kansas State University.

Hristov, A.N., Hanigan, M., Cole, A., Todd, R., McAllister, T.A., Ndegwa, P.M., Rotz, A. (2011). Review: Ammonia emissions from dairy farms and beef feedlots. Can. J. Anim. Sci. 91, 1-35.

Huang, Z.T., Petrovic, A.M. (1994). Clinoptilolite zeolite influence on nitrate leaching and nitrogen use efficiency in simulated sand based golf greens. J. Environ. Qual. 23, 1190-1194.

IPCC. 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories; Calvo Buendia, E., Tanabe, K., Kranjc, A., Baasansuren, J., Fukuda, M., Ngarize, S., Osako, A., Pyrozhenko, Y., Shermanau, P., Federici, S., Eds.; IPCC: Geneva, Switzerland, 2019; Available online: http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp.

Jahanbakhsh, S., Kabore, K.P., Fravalo, P., Letellier, A., Fairbrother, J.M. (2015). Impact of medicated feed along with clay mineral supplementation on Escherichia coli

resistance to antimicrobial agents in pigs after weaning in field conditions. Res. Vet. Sci. 102, 72-79.

Jensen L, Salo T, Palmason F, Breland T, Henriksen T, Stenberg B, Esala M. (2005). Influence of biochemical quality on C and N mineralisation from a broad variety of plant materials in soil. Plant and Soil, 273(1), 307–326.

Lehmann, J., Joseph, S. (2009). Biochar for Environmental Management. Science and Technology. Londres: Earthscan.

Kalus, K., Koziel, J.A., Opaliński, S. (2019). A review of biochar properties and their utilization in crop agriculture and livestock production. Appl. Sci. 9, 3494.

Kirchmann H, Witter E. (1992). Composition of fresh, aerobic and anaerobic farm animal dungs. Bioresource Technology, 40(2), 137–142.

Kollah B, Ahirwar U, Mohanty S. (2017). Elevated carbon dioxide and temperature alters aggregate specific methane consumption in a tropical vertisol. The Journal of Agricultural Science, 155(8), 1191–1202.

Lefcourt, A.M., Meisinger, J.J. (2001). Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition. J. Dairy Sci. 84, 1814-1821.

LQARS (2006). Manual de fertilização das culturas. Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (LQRS), Lisboa, 282 pp.

Loyon, L., Guiziou, F., Beline, F., Peu, P. (2007). Gaseous emissions (NH3, N2O, CH4 and CO2) from the aerobic treatment of piggery slurry - comparison with a conventional storage system. Biosyst. Eng. 97, 472-480.

Major, J., Steiner, C., Downie, A., Lehmann, J. Biochar Effects on Nutrient Leching. 271 - 292. In Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2009). Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Earthscan. 449p.

Mao, H., Zhang, H.Y., Fu, Q., Zhong, M.Z., Li, R.H., Zhai, B.N., Wang, Z.H., Zhou, L.N. (2019). Effects of four additives in pig manure composting on greenhouse gas emission reduction and bacterial community change. Bioresour. Technol. 292, 121896.

Marques F, Pedroso V, Trindade H, Pereira J. (2018). Impact of vineyard cover cropping on carbon dioxide and nitrous oxide emissions in Portugal. Atmospheric Pollution Research, 9(1), 105–111.

Maurer, D.L, Koziel, J.A., Kalus. K., Anderson, D.S., Opalinski, S. (2017). Pilot-scale testing of non-activated biochar for swine manure treatment and mitigation of ammonia, hydrogen sulfide, odorous volatile organic compounds (VOCs) and greenhouse gas emissions. Sustainability 9, 929.

McCrory, D.F., Hobbs P.J. (2001). Additives to reduce ammonia and odor emissions from livestock wastes: A review. J. Environ. Qual. 30, 345-355.

Mcllroy, J.P., McGeough, K.L., Laughlin, R.J., Carolan, R. (2019). Abatement of ammonia emissions from dairy cow house concrete floor surfaces through additive application. Biosyst. Eng. 188, 320-330.

Medinets, S., Skiba, U., Rennenberg, H., Butterbach-Bahl, K. (2015). A review of soil NO transformation: Associated processes and possible physiological significance on organisms. Soil Biol. Biochem. 80, 92-117.

Ming, D.W., Mumpton, F.A. (1989). Zeolite in soils. In Minerals in Soil Environments. 2nd edn. J B Dixon and S B Weed (eds). SSSA Publisher Inc., Madison, WI, pp. 874-911.

Ming, D. W., Allen, E. R. Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture, and Environmental Soil Remediation. In Bish, D. L., & Ming, D. W. (2001). Natural

zeolites: occurrence, properties, applications. Mineralogical Society of America. 670 p.

Misselbrook, T., Hunt, J., Perazzolo, F., Provolo, G. (2016). Greenhouse gas and ammonia emissions from slurry storage: impacts of temperature and potential mitigation through covering (pig slurry) or acidification (cattle slurry). J. Environ. Qual. 45, 1520-1530.

Moreno-Cornejo J, Zornoza R, Faz A. (2014). Carbon and nitrogen mineralization during decomposition of crop residues in a calcareous soil. Geoderma, s 230–231, 58–63.

Moset, V., Cambra-López, M., Estellés, F., Torres, A.G., Cerisuelo, A. (2012). Evolution of chemical composition and gas emissions from aged pig slurry during outdoor storage with and without prior solid separation. Biosyst. Eng.111, 2-10.

Nanda, S., Dalai, A.K., Berruti, F., Kozinski, J.A. (2016). Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials. Waste Biomass Valori. 7, 201-235.

Naseem S, King A. (2018). Ammonia production in poultry houses can affect health of humans, birds, and the environment—Techniques for its reduction during poultry production. Environmental Science and Pollution Research, 25(16), 15269–15293.

Nóbrega, Í. P. C. (2011). Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo (Doctoral dissertation, ISA/UTL).

Perdigão A, Pereira J, Moreira N, Trindade H, Coutinho J. (2017). Carbon and nitrogen mineralisation from green manures as alternative nitrogen sources in Mediterranean farming. Archives of Agronomy and Soil Science, 63, 1546–1555.

Pereira, J., Fangueiro, D., Misselbrook, T.H., Chadwick, D.R., Coutinho, J., Trindade, H. (2011). Ammonia and greenhouse gas emissions from slatted and solid floors in dairy cattle houses: A scale model study. Biosyst. Eng. 109, 148-157.

Pereira, J.L.S., Ferreira, S., Pinheiro, V., Trindade, H. (2019). Ammonia and greenhouse gas emissions following the application of clinoptilolite on the litter of a breeding hen house. Environ. Sci. Pollut. Res. 2019, 26, 8352-8357.

Pereira, J., Misselbrook, T.H., Chadwick, D.R., Coutinho, J., Trindade, H. (2012). Effects of temperature and dairy cattle excreta characteristics on potential ammonia and greenhouse gas emissions from housing: A laboratory study. Biosyst. Eng. 112, 138-150.

Portaria nº 631/2009. Estabelece as normas regulamentares a que obedece a gestão dos efluentes das atividades pecuárias e as normas regulamentares relativas ao armazenamento, transporte e valorização de outros fertilizantes orgânicos. L. No. I-Série, 111 3580 (2009).

Portejoie, S., Martinez, J., Guiziou, F., Coste, C.M. (2003). Effect of covering pig slurry stores on the ammonia emission processes. Bioresour. Technol. 87, 199-207.

Quéré C, Raupach M, Canadell J, Marland G, Bopp L, Ciais P, Woodward F. (2009). Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. Nature Geoscience, 2(12), 831–836.

Ralebitso-Senior, T. K., & Orr, C. H. (2016). Biochar Application: Essential Soil Microbial Ecology. Elsevier.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 53/2020. Aprova o Plano Nacional Energia e Clima 2030 (PNEC 2030). 133, I Série 2-151 (2020).

Rotz, C.A. (2004). Management to reduce nitrogen losses in animal production. Journal of Animal Science 82, E119-E137.

Sajeev, E.P.M., Winiwarter, W., Amon, B. (2018). Greenhouse gas and ammonia emissions from different stages of liquid manure management chains: abatement options and emission interactions. J. Environ. Qual. 47, 30-41.

Sanderman J, Amundson R. (2003). 8.07—Biogeochemistry of Decomposition and Detrital Processing. Em H. Holland & K. Turekian (Eds.), Treatise on Geochemistry (pp. 249–316).

Santonja, G.G., Georgitzikis, K., Scalet, B.M., Montobbio, P., Roudier, S., Sancho, L.D., 2017. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Intensive Rearing of Poultry or Pigs. Italy, EUR 28674 EN, 858 pp.

Schmidt G A, Ruedy R A, Miller R L, Lacis A A. (2010). Attribution of the present-day total greenhouse effect. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 115(D20).

Silveira, M. L., Alleoni, L. R. F., Chang, A. (2008). Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em latossolos tratados com biossólido. Revista Brasileira Ciências do Solo, 32(3), 1087-1098.

Soares, A.S., Miranda, C., Teixeira, C.A., Coutinho, J., Trindade, H., Coelho A.C. (2019). Impact of different treatments on Escherichia coli during storage of cattle slurry. J. Environ. Manage. 236, 323-327.

Sommer, S.G., Zhang, G., Bannink, A., Chadwick, D., Misselbrook, T., Harrison, R., Hutchings, N., Menzi, H., Monteny, G.J., Ni, J.-Q., Oenema, O. and Webb, J. (2006). Algorithms Determining Ammonia Emission from Buildings Housing Cattle and Pigs and from Manure Stores. Advances in Agronomy, 89, 261-335.

Sommer, S.G., Petersen, S.O., Sorensen, P., Poulsen, H.D., Moller, H.B. (2007). Methane and carbon dioxide emissions and nitrogen turnover during liquid manure storage. Nutr. Cycl. Agroecosyst. 78, 27-36.

Sommer, S.G., Christensen, M.L., Schmidt, T., Jensen, L.S. (2013). Animal Manure Recycling: Treatment and Management. Wiley, UK, 384 pp.

Subba R A, Jha P, Meena B, Biswas A, Lakaria B, Patra A. (2017). Nitrogen Processes in Agroecosystems of India. Em The Indian Nitrogen Assessment (pp. 59–76).

Sundqvist E, Mölder M, Crill P, Kljun N, Lindroth A. (2015). Methane exchange in a boreal forest estimated by gradient method. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 67(1), 26688.

Szerement, J., Ambrozewicz-Nita, A., Kedziora, K., & Piasek, J. (2014). Use of zeolite in agriculture and environmental protection. A short review. 666 p.

Tasca F, Ernani P, Rogeri D, Gatiboni L, Cassol P. (2011). Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 35(2), 493–502.

Tarnocai C, Canadell J, Schuur E, Kuhry P, Mazhitova G, Zimov S. (2009). Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region. Global Biogeochemical Cycles, 23(2).

Topp E, Pattey E. (1997). Soils as sources and sinks for atmospheric methane. Canadian Journal of Soil Science, 77(2), 167–177.

Van der Heyden C, Demeyer P, Volcke E. (2015). Mitigating emissions from pig and poultry housing facilities through air scrubbers and biofilters: State-of-the-art and perspectives. Biosystems Engineering, 134, 74–93.

Van der Heyden C, Brusselman E, Volcke E, Demeyer P. (2016). Continuous measurements of ammonia, nitrous oxide and methane from air scrubbers at pig housing facilities. Journal of Environmental Management, 181, 163–171.

Van Zwieten, L., Singh, B., Joseph, S., Kimber, S., Cowie, A., & Chan, Y. Biochar and Emissions of Non-CO2 Greenhouse Gases from Soil. 227 - 243. In: Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Earthscan. 449 p.

Venterea R, Burger M, Spokas K. (2005). Nitrogen Oxide and Methane Emissions under Varying Tillage and Fertilizer Management. Journal of environmental quality, 34, 1467–1477.

Vitousek P, Cassman K, Cleveland C, Crews T, Field C B, Grimm N B, Sprent J I. (2002). Towards an ecological understanding of biological nitrogen fixation. Em E. Boyer & R. Howarth (Eds.), The Nitrogen Cycle at Regional to Global Scales: 1–45.

Wang, Q., Awasthi, M.K., Ren, X.N., Zhao, J.C., Li, R.H., Wang, Z., Wang, M.J., Chen, H. Y., Zhang, Z.Q. (2018). Combining biochar, zeolite and wood vinegar for composting of pig manure: The effect on greenhouse gas emission and nitrogen conservation. Waste Manag. 74, 221-230.

Ward B. (2008). Nitrification. Em S. Jørgensen & B. Fath (Eds.), Encyclopedia of Ecology: 2511–2518.

Widdison P, Burt T. (2008). Nitrogen Cycle. Em S. Jørgensen & B. Fath (Eds.), Encyclopedia of Ecology: 2526–2533).

Wiesmann U, Choi I, Dombrowski E. (2007). Biological Nutrient Removal. Em Fundamentals of Biological Wastewater Treatment: 223–265.

Ye, Z., Zhu, S., Kai, P., Li, B., Blanes-Vidal, V., Pan, J., Zhang, G. (2011). Key factors driving ammonia emissions from a pig house slurry pit. Biosyst. Eng. 108, 195-203.

Zenteno, M. D. C. (2012). Condicionadores minerais e orgânicos na imobilização de cádmio em solos. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

7-ANEXOS

7.1-Ficha técnica do Biochar.

INFORME DE ENSAYOS Nº: 120314 Rev: 01

CÓDIGO CLIENTE: 000265

TELÉFONO:

FAX:

Descripción: Carbón vegetal
Presentación: Bolsa de plástico de 100 gramos
Fecha recogida: n.a
Muestreo realizado por: n.a

Fecha recepción: 25/05/12
Entrega realizada por: -
Fecha inicio análisis: 25/05/12
Fecha fin análisis: 05/06/12

Código muestra	Referencia Cliente	Parámetro	Resultado	Unidades	Metodología	Valores referencia
1205494	CARBÓN VEGETAL	Humedad	**<0,1**	**%**	PT-FQ-FO-01	
		Densidad aparente	**121,9**	Kg/m³	PT-FQ-FO-04	
		GRANULOMETRÍA			PT-FQ-FO-22	
		Mayor de 300µm	**55,2**	%		
		Entre 200 - 300µm	**36,4**	%		
		Entre 150 - 200µm	**4,1**	%		
		Menor de 150µm	**4,3**	%		
		ELEMENTOS NUTRICIONALES				
		Nitrógeno total	**0,19**	%	PT-FQ-FO-05	
		Nitrógeno amoniacal	**<0,01**	%	PT-FQ-FO-11	
		Nitrógeno nítrico	**0,01**	%	PT-FQ-FO-13	
		Nitrógeno uréico	**<0,01**	%	PT-FQ-FO-15	
		Fósforo total (P_2O_5)	**0,07**	%	PT-FQ-FO-06	
		Potasio total (K_2O)	**1,57**	%	PT-FQ-FO-09	
		Potasio soluble en agua K_2O)	**0,19**	%	PT-FQ-FO-09	
		ANÁLISIS ELEMENTAL Y PODER CALORÍFICO				
		Carbono	**80,6**	%	Analizador elemental	
		Hidrógeno	**0,22**	%	Analizador elemental	
		Azufre	**0,04**	%	Analizador elemental	
		Nitrógeno	**0,19**	%	Analizador elemental	
		Poder calorífico superior	**29.246**	KJ/Kg	Bomba calorimétrica	
		Poder calorífico inferior	**29.199**	KJ/Kg	Bomba calorimétrica	
		METALES PESADOS				
		Cadmio	**1,4**	mg/Kg	PT-FQ-FO-09	
		Cobre	**20,4**	mg/Kg	PT-FQ-FO-09	
		Cromo	**97,3**	mg/Kg	PT-FQ-FO-09	
		Níquel	**2,1**	mg/Kg	PT-FQ-FO-09	
		Plomo	**16,1**	mg/Kg	PT-FQ-FO-09	
		Zinc	**173,0**	mg/Kg	PT-FQ-FO-09	
		Mercurio	**<0,01**	mg/Kg	PT-FQ-FO-10	

OBSERVACIONES: Resultado de poder calorífico superior expresado sobre sustancia húmeda.

Adán Usán Romero: Director Técnico a 05 de Junio de 2012

Los resultados reflejados en el presente informe afectan únicamente a la muestra que ha sido objeto del análisis
Este informe de ensayos no podrá ser reproducido total o parcialmente sin la autorización previa de su emisor

Centro Tecnológico Agropecuario Cinco Villas. Parque Científico Tecnológico Agroalimentario Aula Dei. Polígono Valdeferrín. Centro de Negocios EXION. Locales 5 y 6; 50600 Ejea de los Caballeros Zaragoza. Tfno y Fax 976 667 586 www.ctacincovillas.com
ctacincovillas@ctacincovillas.com

LABORATORIO CERTIFICADO ISO 9001:2008

7.2-Ficha técnica do Clinoptilolite.

ZeoCat
Soluciones ecológicas con zeolita natural

Technical Data Sheet

Zeolita Natural **NUTRI®**

Clinoptilolite 1g568

PRODUCT IDENTIFICATION	
Product Name	Zeolita Natural NUTRI – Clinoptilolita 1g568
Description	Clinoptilolite of sedimentary origin
Particle sizes available	<425 microns, <700 microns
Chemical name	Hydrated calcium potassium magnesium aluminosilicate.
CAS number	12173-10-3

MINERALOGICAL CHARACTERISTICS	
Principal Components	Clinoptilolite 88 - 95% (XRD Analysis)
Other Components	Montmorillonite 2-5%, Feldspars, 3-5%, Muscovite 0-3%, Cristobalite 0-2%
Colour	Ivory
Density of solid rock	2000 - 2400 kg/m^3
MOHS Hardness	2,0 – 3,0

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS		
Chemical Composition	SiO_2 : 65 - 72 % Al_2O_3 : 10 - 12 % K_2O : 2,3 – 3,5 % CaO : 2,5 - 3,7% MgO : 0,9 - 1,2% Na_2O : 0,3 – 0,65 % Fe_2O_3 : 0,8 - 1,9 % TiO_2 : 0 - 0,10 %	Heavy Metals: As <7 ppm Cd <1 ppm Pb <30 ppm Hg <0,1 ppm
Cation exchange capacity (CIC)	1,5 a 1,9 meq/g	
Apparent Porosity	45 - 50 %	
Specific Surface Area (BET Method)	70 – 80 m^2/g	
pH (10% in water)	7 - 8	
Thermal Stability	< 450 ºC	
Chemical Stability (pH)	3 < pH < 11	
Bulk Density of powder	0,65 – 0,85 g/cm^3	

Product Presentation	
Packaging	25kg PP sacks. Pallets of 40 sacks (1000 kg per pallet), 1000kg Bigbags.

Recommended applications
Animal feed additive - conforms with EU directive 70/524/EEC (1g568).

Zeocat Soluciones Ecológicas S.L.U.
C/Matagalls, 5
08461 Sant Esteve de Palautordera
Barcelona, España.

Tel: (0034) 93 848 2594
e-mail: zeocat@zeocat.es
www.zeolitanatural.com
www.zeocat.es