

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

**ESTRATÉGIAS PARA MITIGAR AS EMISSÕES DE NH₃,
N₂O E CH₄ EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE
DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS**

TESE DE DOUTORADO

Diego Antonio Giacomini

Santa Maria, RS, Brasil

2017

**ESTRATÉGIAS PARA MITIGAR AS EMISSÕES DE NH₃,
N₂O E CH₄ EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE
DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS**

por

Diego Antonio Giacomini

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de
Pós-Graduação em Ciência do Solo da
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
Como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Celso Aita

Santa Maria, RS, Brasil

2017

GIACOMINI, DIEGO ANTONIO
ESTRATÉGIAS PARA MITIGAR AS EMISSÕES DE NH₃, N₂O E CH₄
EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE DEJETOS LÍQUIDOS DE
SUÍNOS / DIEGO ANTONIO GIACOMINI.- 2017.
82 p.; 30 cm

Orientador: CELSO AITA
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Ciência do Solo, RS, 2017

1. amônia 2. xisto retornado 3. dicianodiamida 4. óxido
nitroso 5. compostagem I. AITA, CELSO II. Título.

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**ESTRATÉGIAS PARA MITIGAR AS EMISSÕES DE NH₃, N₂O E
CH₄ EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE DEJETOS
LÍQUIDOS DE SUÍNOS**

elaborada por
Diego Antonio Giacomini

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciência do Solo

COMISSÃO EXAMINADORA:

Celso Aita, Dr.
(Presidente/Orientador)

Janquieli Schirmann, Dr. (UFSM)

Stefen Barbosa Pujol, Dr. (UFSM)

Ezequiel Cesar Carvalho Miola, Dr. (FURG)

Alexandre Doneda, Dr. (COTRIJAL)

Santa Maria, 27 de outubro de 2017.

***"Noventa por cento do sucesso se baseia simplesmente em
insistir."***

(Woody Allen)

***" Acredito muito na sorte e descobro que, quanto mais trabalho,
mais sorte tenho."***

(Stephen Leacock)

**DEDICO em especial para Lauri e Izabel, meus queridos pais e
exemplo de vida para mim.**

**OFEREÇO à minha esposa Camila, às minhas filhas Érica e Brenda
e meu irmão Douglas, pessoas especiais em minha vida.**

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo a Deus pelo dom da vida.

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

À minha amada esposa Camila pelo companheirismo, amizade e por me acompanhar na construção e realização de meus sonhos. Por todo seu apoio, carinho, dedicação. Às nossas lindas filhas Érica e Brenda, princesas que iluminam e alegram nossos dias.

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

Ao professor Sandro Giacomini pelas orientações e sugestões.

Aos amigos e pós-graduandos do LABCEN, Stefen Pujol, Rogério Gonzatto, Alexandre Doneda, Rafael Cantú, Fernanda, Ezequiel (Keko), Mariangela, Guilherme, Janqui, pela amizade, ajuda apoio e momentos de boas risadas. Todos vocês de alguma forma ajudaram para que este trabalho fosse realizado. À todos os colegas do PPGCS.

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

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

Aos pesquisadores, da Embrapa Clima Temperado, Carlos Augusto Posser Silveira e Rosane Martinazzo pela parceria na realização do trabalho.

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

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À FAPERGS, pelo auxílio financeiro concedido para a execução desse trabalho.

Agradeço as demais pessoas que, mesmo aqui não citadas, auxiliaram e contribuíram de alguma forma na realização desse trabalho.

Enfim, agradeço a todos que me apoiaram e estiveram ao meu lado nessa jornada.

Meus sinceros sentimentos de gratidão a todos vocês!

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

ESTRATÉGIAS PARA MITIGAR AS EMISSÕES DE NH₃, N₂O E CH₄ EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS

AUTOR: DIEGO ANTONIO GIACOMINI

ORIENTADOR: CELSO AITA

Data e local da defesa: Santa Maria, 27 de outubro de 2017.

As perdas gasosas de carbono (C) e de nitrogênio (N) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), principalmente por volatilização de amônia (NH₃), emissão de óxido nitroso (N₂O) e metano (CH₄), têm implicações ambientais e econômicas importantes, necessitando de alternativas tecnológicas para sua mitigação. O objetivo do presente trabalho foi avaliar estratégias para mitigar as perdas gasosas de C e N durante o processo de compostagem automatizada de DLS. Para isso, foram conduzidos dois experimentos. O primeiro, em escala piloto e com duração de 21 dias, consistiu em avaliar a eficiência de três aditivos (zeólita, biocarvão e xisto retornado - XR) na mitigação da volatilização de NH₃. Foram realizadas três aplicações de aditivos aos DLS na dose de 20% (m/v), sobre um substrato constituído pela mistura de serragem e maravalha, com revolvimento em cada adição, além de três revolvimentos adicionais. O segundo experimento foi conduzido em plataforma de compostagem automatizada com 245 dias de duração, com o objetivo de avaliar o efeito da adição do XR e do inibidor de nitrificação dicianodiamida (DCD) aos DLS sobre as emissões de NH₃, CH₄ e N₂O. Foram avaliados três tratamentos (DLS, DLS + XR e DLS + XR + DCD), cada um instalado em leiras individuais contendo 1.250 kg da mistura de serragem e maravalha como substrato. Durante a compostagem foram realizadas 15 adições de DLS em cada leira, totalizando 10.150 L de DLS. Nas leiras com aditivos foram adicionados 825 kg de XR e 16,5 kg de DCD, distribuídos nas 15 aplicações de DLS. Nos dois experimentos, a adição de XR aos DLS reduziu as emissões de NH₃ em 36%. A adição da DCD aos DLS só foi efetiva na redução das emissões de N₂O durante os 53 primeiros dias de compostagem, aumentando as emissões a partir daí. Ao final do experimento, a emissão acumulada de N₂O aumentou em 120% com o uso da DCD. Com a adição de XR aos DLS houve uma redução na emissão de CH₄ entre 64 e 74 %, provavelmente em função da redução do pH do composto.

Palavras-chave: amônia, xisto retornado, dicianodiamida, óxido nitroso.

ABSTRACT

Thesis of Doctor's Degree
Post-Graduation in Soil Science Program
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

STRATEGIES FOR MITIGATING NH₃, N₂O AND CH₄ EMISSIONS IN AUTOMATED COMPOSTING OF PIG SLURRY

Author: Diego Antonio Giacomini

Advisor: Celso Aita

Date and Defense's Place: Santa Maria, December 27th, 2017

Gaseous losses during composting of pig slurry (PS), mainly due to volatilization of ammonia (NH₃), emission of nitrous oxide (N₂O) and methane (CH₄) have important environmental and economic implications, requiring technological alternatives for their mitigation. The objective in the study was to evaluate strategies to reduce gaseous nitrogen (N) and carbon (C) losses during the automated composting of PS. Two experiments were performed: the first in pilot scale with duration of 21 days, to select the most efficient additive in the NH₃ mitigation for later use, which evaluated the use of zeolite, biochar and retorted shale (RS) in the 20% dose, to PS, on a substrate consisting of sawdust and shavings, with three applications of PS + additives followed by stirring, in addition to three additional treatments; and another in 245 days automated composting platform consisting of three treatments: PS, PS + RS and PS + RS + dicyandiamide (DCD), this one in line contained 1.250 kg of substrate. And 10.150 L of DLS, 825 kg of RS and 16,5 kg of DCD were added at substrate, divided into 15 applications in respective treatments. The reduction in NH₃ emissions was of 36% when evaluated with XR use, in both experiments. The addition of DCD to DLS was only effective in reducing N₂O emissions during the first 53 days of composting, increasing emissions thereafter. At the end of the experiment, the cumulative emission of N₂O increased by 120% with the use of DCD. The addition of XR in DLS there was a reduction in CH₄ emission between 64 and 74%, probably as a function of the reduction of the pH of the compound.

Keywords: ammonia, retorted shale, dicyanodiamide, nitrous oxide.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 01:** Visão geral da leira de compostagem e o revolvedor vertical de compostagem.....**24**
- Figura 2.** A) Fluxo de NH_3 durante a compostagem dos dejetos líquidos de suínos (DLS) com a adição de estilbita, xisto retornado (XR) e biocarvão. B) Temperatura média diária no ambiente e pH no composto. As barras verticais indicam o desvio padrão.....**29**
- Figura 3.** Emissões acumuladas de NH_3 durante a fase inicial de compostagem dos dejetos líquidos de suínos (DLS) com a adição de estilbita, xisto retornado e biocarvão. A barra representa a diferença mínima significativa (Tukey 5%).....**31**
- Figura 4.** Fluxo (A) e emissão acumulada (B) de amônia (NH_3) em compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos. DLS = dejetos líquidos de suínos; XR = xisto retornado. Barras de erro indicam o desvio padrão.....**33**
- Figura 5.** Teores de N-NH_4^+ durante compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem a adição de xisto retornado (XR). Barras indicam o desvio padrão.....**34**
- Figura 6.** (A) pH do composto durante compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem a adição de xisto retornado (XR). Barras indicam o desvio padrão. (B) Temperatura do interior das leiras durante compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem a adição de xisto retornado (XR) e temperatura média ambiente.....**35**

CAPÍTULO II

- Figura 1.** Ilustração do sistema de distribuição de dejetos, através do revolvedor vertical de compostagem.....**49**
- Figura 2.** Temperatura das leiras e do ambiente durante o período de compostagem.....**55**
- Figura 3.** Umidade das leiras em cada tratamento durante o período de compostagem. As barras de erro indicam os desvios padrões.....**58**

Figura 4. Variação no pH das leiras durante compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos. As barras indicam o desvio padrão.....	60
Figura 5. Fluxos de N-N ₂ O (a) e emissão acumulada de N-N ₂ O (b) para a atmosfera durante o período de compostagem dos dejetos líquidos de suínos. A barra de erro indica a diferença mínima significativa pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).....	62
Figura 6. Teores de N-NH ₄ ⁺ (a), N-NO ₃ ⁻ (b) e N-NO ₂ ⁻ (c) nas leiras durante o período de compostagem. As barras indicam o desvio padrão.....	64
Figura 7. Fluxos de C-CH ₄ (a) e emissão acumulada de C-CH ₄ (b) para a atmosfera durante o período de compostagem dos dejetos líquidos de suínos. A barra de erro indica a diferença mínima significativa pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).....	67

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

- Tabela 1.** Data de adição dos dejetos líquidos de suínos (DLS), taxa de aplicação e características dos DLS utilizados na compostagem.....23
- Tabela 2.** Cronograma de aplicação dos dejetos líquidos de suínos (DLS) durante o processo de compostagem automatizada, quantidade de dejetos aplicados em cada leira e caracterização dos dejetos.....25

CAPÍTULO II

- Tabela 1.** Aplicações de DLS durante a compostagem, volume de DLS aplicado em cada leira, valores de pH e teores de matéria seca (MS), nitrogênio amoniacal (NA) e nitrogênio total (NT) dos DLS utilizados durante o período de compostagem..50
- Tabela 2.** Quantidades adicionadas de carbono (C) e nitrogênio (N) com os dejetos líquidos de suíno (DLS) e substrato e quantidades de C e N perdidas nas formas de CH₄ e N₂O.....70

Sumário

1. INTRODUÇÃO GERAL	12
1.1 Hipóteses	16
1.2 Objetivos	17
1.2.1 Objetivo geral.....	17
1.2.2 Objetivos específicos	17
2. CAPÍTULO 1 – EMISSÃO DE NH₃ EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS	18
2.1 Resumo	18
2.2 Abstract	19
2.3 Introdução	19
2.4 Material e métodos	22
2.4.1 Experimentos realizados	22
2.4.2 Análises físicas e químicas.....	26
2.4.3 Avaliação da volatilização de amônia (NH ₃)	26
2.5 Resultados e discussão	27
2.5.1 Experimento I – Escala Piloto	27
2.5.2 Experimento II: Compostagem automatizada	32
2.6 Conclusão	40
2.7 Referências bibliográficas	40
3. CAPÍTULO 2- EMISSÕES DE N₂O E CH₄ EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS	45
3.1 Resumo	45
3.2 Abstract	45
3.3 Introdução	46
3.4 Material e métodos	49
3.4.1 pH do composto:.....	52
3.4.2 Nitrogênio mineral e total nos DLS e no composto:.....	52
3.4.3 Temperatura das leiras.....	53
3.4.4 Emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE).....	53
3.5 Resultados e discussão	54
3.5.1 Variação da temperatura, umidade e pH durante a compostagem... 54	
3.5.2 Emissão de óxido nitroso.....	61
3.5.3 Emissão de metano	66
3.6 Conclusões	71
3.7 Referências bibliográficas	71
4. CONCLUSÃO GERAL	75
5. DISCUSSÃO GERAL E SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS	75
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO GERAL

O aumento populacional em nível mundial implica na necessidade em aumentar a produção de alimentos visando atender a demanda. O desafio à comunidade científica envolvida na agropecuária consiste em buscar alternativas sustentáveis para atender essa demanda e que, ao mesmo tempo, permitam mitigar os impactos negativos dos sistemas agropecuários sobre o ambiente. Nesse contexto, merece destaque a suinocultura, como fornecedora de alimentos e empregos. A suinocultura da região sul do Brasil representa aproximadamente 66% dos abates do rebanho brasileiro (IBGE, 2015).

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

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

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

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

Diversos autores atribuem ao processo de compostagem as seguintes vantagens como tecnologia de manejo e tratamento dos dejetos líquidos de suínos: a) conversão dos dejetos líquidos em uma matriz sólida, a qual pode ser facilmente exportada de áreas com elevada densidade de suínos e concentração de dejetos para áreas menos impactadas (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006); b) concentração dos nutrientes no composto, agregando maior valor ao produto final para uso como fertilizante (DAI PRA, 2006); c) sanitização dos dejetos, pela redução da população de microrganismos patogênicos em função das elevadas temperaturas durante a fase termofílica da compostagem (ROS et al., 2006; DAI PRA et al., 2009). Além disso, se as pilhas de compostagem forem adequadamente revolvidas, poderá ocorrer também a redução na produção de gases de efeito estufa (GEE),

principalmente CH_4 , relativamente às lagoas anaeróbicas (VANOTTI et al., 2008), e de H_2S , um dos responsáveis pelos maus odores dos dejetos de suínos (SARDÁ, 2009).

No Brasil, a Embrapa Suínos e Aves de Concórdia/SC iniciou as pesquisas com o desenvolvimento de unidades automatizadas de compostagem, onde a aplicação dos dejetos sobre as leiras e o revolvimento são operações realizadas simultaneamente e de maneira automatizada por uma máquina desenvolvida para esse fim (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006).

Apesar das inúmeras vantagens atribuídas ao processo de compostagem automatizada, nota-se que as mesmas ainda carecem de um respaldo maior da pesquisa, sobretudo para as condições do Rio Grande do Sul, onde o processo apresenta tendência de expansão a curto e médio prazo. Para isso, é indispensável ampliar a base de conhecimento em diversos pontos fundamentais da compostagem automatizada dos dejetos líquidos de suínos, com destaque para os seguintes: a) potencial poluidor do ambiente pela compostagem, relativo às emissões gasosas de amônia (NH_3), óxido nitroso (N_2O) e metano (CH_4); b) perda de N por volatilização de NH_3 e desnitrificação e seleção de aditivos para mitigar tais perdas e preservar o potencial fertilizante nitrogenado do composto; c) balanço de carbono e água durante o processo de compostagem; d) valor agrônômico do composto com e sem aditivo e emissão de GEE após o seu uso agrícola como fertilizante.

Algumas estratégias para reduzir a volatilização de NH_3 em compostagem vêm sendo estudadas, com destaque para: a) acidificação dos dejetos (JENSEN, et al., 2003; DONEDA, 2014), visando a redução do pH desses e, conseqüentemente, das leiras de compostagem; b) utilização de magnésio e fosfato como aditivos a fim de precipitar, juntamente com o N amoniacal, a estruvita (LEE et al., 2009; REN et al., 2010; FUKUMOTO et al., 2011); c) adição de gesso (TUBAIL et al., 2008) e de zeólitas (BERNAL et al., 1993; MALEKIAN et al., 2011; GIACOMINI et al., 2014), além de métodos físicos como a cobertura (JIANG et al., 2013) e a diminuição das taxas de aeração das leiras de compostagem.

A zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas encontrados em rochas sedimentares,

formadas por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , cujos anéis, ao se unirem, compõem um sistema de canais e cavidades (BERNARDI & MONTE, 2009). Esses aluminossilicatos possuem propriedades importantes, incluindo elevada capacidade de troca catiônica (CTC), propriedades catalíticas e alto grau de hidratação (JHA & HAYASHI, 2009). As zeólitas podem reduzir as perdas por volatilização de NH_3 quando adicionadas aos dejetos durante sua compostagem (BERNAL et al., 1993; BAUTISTA et al., 2011; GIACOMINI et al., 2014), controlando a retenção e liberação do cátion (NH_4^+), que é precursor da amônia (NH_3). O princípio de ação das zeólitas na conservação do amônio está relacionado a sua alta CTC, o que reduz a concentração deste cátion na solução.

Recentemente, tem sido demonstrada também a elevada capacidade do biocarvão (“biochar”), que é um subproduto da pirólise de biomassa vegetal a alta temperatura, em adsorver amônio (TAGHIZADEH-TOOSI et al., 2012). Estes mesmos autores verificaram que o amônio adsorvido é prontamente biodisponível após a adição do biocarvão no solo. Quando compostado juntamente com esterco de aves, o biochar reduziu as perdas de N por volatilização de amônia (STEINER et al., 2010), além de proporcionar um elevado grau de polimerização das substâncias húmicas, refletindo a intensa humificação do composto (DIAS et al., 2010). Num dos poucos trabalhos em que o biochar foi compostado juntamente com dejetos de suínos, em escala piloto, ele reduziu as emissões de N_2O , especialmente nos estágios finais da compostagem (WANG et al., 2013).

Outra alternativa, ainda não avaliada pela pesquisa, mas com potencial para mitigar as emissões de amônia durante a compostagem dos DLS envolve o uso de xisto retornado (XR), o qual resulta do tratamento térmico a altas temperaturas desta rocha betuminosa sedimentar para a extração de óleo. Pelo fato de apresentar porosidade elevada (PIMENTEL et al., 2006) e pH baixo pode-se formular a hipótese de que o XR contribua para reter o N amoniacal dos DLS durante a sua compostagem, reduzindo as emissões de NH_3 para a atmosfera.

Além da perda de N por volatilização de NH_3 durante a compostagem, também podem ocorrer emissões de óxido nitroso (N_2O), um potente gás de

efeito estufa (GEE), produzido durante os processos microbianos da nitrificação e da desnitrificação (ANGNES et al., 2013). Além de possuir um potencial de aquecimento global (PAG) aproximadamente 300 vezes superior ao do CO_2 (IPCC, 2007), o N_2O é o principal responsável pela depleção da camada de ozônio (PORTMANN et al., 2012). Uma estratégia que vem sendo empregada para mitigar as emissões de N_2O do solo após a adição de N amoniacal, consiste em retardar a oxidação desta forma de N, através do uso de produtos para inibir a nitrificação, com destaque para a dicianodiamida (DCD). Ao adicionarem DCD aos dejetos de suínos, Aita et al. (2014) constataram que o produto reduziu as emissões de N_2O em 28 % quando os dejetos foram aplicados na superfície do solo em sistema de plantio direto (SPD) e em 66 % quando os mesmos foram injetados.

Em um dos poucos estudos em que a DCD foi utilizada em compostagem de dejetos de suínos (LUO et al., 2013), o produto reduziu a emissão de N_2O em até 35 %, mostrando ser uma alternativa promissora para preservar o N dos dejetos e para reduzir o impacto ambiental negativo da compostagem. Todavia, o trabalho foi realizado com dejetos sólidos de suínos e em condições de laboratório. É preciso avaliar a eficiência deste inibidor de nitrificação em mitigar as emissões de N pela desnitrificação durante a compostagem em escala real.

O presente trabalho de Tese insere-se nesse contexto e visa avaliar o efeito de aditivos aos DLS sobre as emissões gasosas de NH_3 , N_2O e CH_4 e, com isso, facilitar a difusão da compostagem automatizada como tecnologia de tratamento dos dejetos gerados na suinocultura.

1.1 Hipóteses

- a) A adição da zeólita estilbita, de biocarvão e do xisto retornado diminui as perdas de nitrogênio por volatilização de NH_3 durante a compostagem automatizada de DLS.

- b) O xisto retornado reduz a emissão de CH_4 e, quando associado ao inibidor de nitrificação DCD, reduz as emissões de N_2O em compostagem automatizada de DLS.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar estratégias para mitigar as perdas gasosas de nitrogênio (NH_3 e N_2O) e carbono (CH_4) durante o processo de compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos.

1.2.2 Objetivos específicos

Verificar, em escala de protótipo, a eficiência da zeólita estilbita, do xisto retornado e do biocarvão como aditivos para reduzir a volatilização de amônia (NH_3) na compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), visando selecionar o aditivo mais eficiente para o uso posterior em plataforma de compostagem automatizada.

Avaliar o efeito do uso combinado do aditivo selecionado e da DCD sobre as emissões de óxido nitroso (N_2O) e metano (CH_4) durante o processo de compostagem automatizada dos DLS.

2. CAPÍTULO 1 – EMISSÃO DE NH₃ EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS

2.1 Resumo

As perdas gasosas de nitrogênio (N) durante a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), principalmente por volatilização de amônia (NH₃), têm implicações ambientais e econômicas importantes, necessitando de alternativas técnicas para sua mitigação. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a capacidade da zeólita estilbita, do biocarvão e do xisto retornado (XR) como aditivos para mitigar as perdas de N por volatilização de amônia na compostagem de DLS. Para isso, foram conduzidos dois experimentos. O primeiro foi conduzido em escala piloto com duração de 21 dias, no qual avaliou-se a eficiência da adição de zeólita, biocarvão e XR ao DLS na redução da volatilização de NH₃. A dose usada de cada aditivo foi de 20% (massa/volume) e o substrato utilizado foi uma mistura de serragem e maravalha. Durante os 21 dias foram realizadas três aplicações de DLS + aditivos, seguidas de revolvimentos imediatos, além de três revolvimentos adicionais. O segundo experimento foi realizado em plataforma de compostagem automatizada com 245 dias de duração, onde os tratamentos foram aplicados em leiras contendo 1.250 kg (base seca) de substrato (maravalha + serragem). Os tratamentos avaliados consistiram na aplicação exclusiva de DLS em uma das leiras, totalizando 15 aplicações (10.150 L de DLS), enquanto na outra leira cada adição de dejetos era acompanhada da adição de XR, totalizando 825 kg de XR. Em ambos os experimentos, a adição de XR aos DLS reduziu as emissões de NH₃ em 36%, em relação ao tratamento apenas com DLS, evidenciando o potencial deste aditivo em mitigar as perdas de N por esta via durante a compostagem dos DLS.

Palavras chave: zeólita, biocarvão, xisto retornado, nitrogênio.

Emission of NH₃ in automated composting system of pig slurry

2.2 Abstract

Gaseous nitrogen losses (N) during composting of pig slurry (PS), mainly due to volatilization of ammonia (NH_3), have important environmental and economic implications, necessitating technical alternatives for their mitigation. The objective in the present work was to evaluate the ability of stilbite zeolite, biocarbon and retorted shale (RS) as additives to mitigate losses of N by ammonia volatilization in PS composting. For this, two experiments were conducted. The first one was conducted on a pilot scale with 21 days of duration, in which the efficiency of the addition of zeolite, biochar and RS to the PS was evaluated in the reduction of volatilization of NH_3 . The used dose of each additive was 20% and the substrate used was a mixture of sawdust and shavings. During the 21 days, three applications of DLS + additives were carried out, followed by immediate mixed, besides three additional mixes. The second experiment was carried during 245 day in composting platform, where the treatments were applied to a bed containing 1250 kg (dry base) of substrate (shavings + sawdust). The treatments evaluated consisted of the exclusive application of PS in one of the lines, totaling 15 applications (10,150 L of PS), while in the other line each addition of wastes was accompanied by the addition of RS, totaling 825 kg of RS. In both experiments, the addition of RS to the PS reduced the NH_3 emissions by 36% compared to the PS treatment, increased the potential of this additive to mitigate N losses through PS composting.

Keywords: zeolite, biochar, retorted oil shale, nitrogen.

2.3 INTRODUÇÃO

Além de ser uma alternativa ao manejo usual dos dejetos em esterqueiras, bioesterqueiras e decantadores, a compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS), também constitui um método de tratamento dos DLS (OLIVEIRA & HIGARASHI, 2006). A compostagem promove a melhoria das características físicas dos DLS, ao convertê-los em uma matriz sólida, que facilita o armazenamento e o transporte a outras áreas, além de agregar valor ao produto final (DAI PRA et al., 2009). Além disso, a compostagem promove a

estabilização do carbono orgânico e a eliminação de microrganismos potencialmente patogênicos dos dejetos, gerando um produto final mais seguro e estável (BERNAL et al., 2009). Portanto, a compostagem dos DLS apresenta benefícios sanitários, econômicos e ambientais à sociedade.

O sistema de compostagem automatizada, recentemente introduzido no Brasil, possibilita a aplicação frequente dos dejetos nas leiras de compostagem e o seu revolvimento mecânico (OLIVEIRA & HIGARASCHI, 2006). Esse método reduz a necessidade de mão de obra, além de possibilitar maior volume de aplicação dos dejetos em comparação à compostagem tradicional, onde apenas uma adição de dejetos é realizada no início do processo.

Apesar das diversas vantagens que a compostagem automatizada de dejetos de animais apresenta, ainda há fatores que limitam o alcance da máxima eficiência econômica e ambiental desse processo. Um desses fatores é a perda de nitrogênio (N) na forma gasosa de amônia (NH_3), que é considerada como uma das mais importantes vias de perda de N durante o processo de compostagem de dejetos de suínos (JIANG et al., 2011; GIACOMINI et al., 2014). As perdas de N através desse processo físico-químico variam na faixa de 9,6 a 46% (FUKUMOTO et al., 2003; MORAD et al., 2005; JIANG et al., 2011, GIACOMINI et al., 2014), reduzindo o potencial fertilizante do composto e aumentando a poluição ambiental.

Durante o processo de compostagem, a volatilização de amônia é favorecida pelo alto conteúdo de N amoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) presente nos dejetos, pelo aumento da temperatura devido a atividade microbiana e pelo aumento do pH devido a decomposição de ácidos orgânicos (CHEN et al., 2017; FUKUMOTO et al., 2003). A temperatura elevada inibe o processo de nitrificação, favorecendo a emissão de amônia (PAGANS et al., 2006; JIANG et al., 2013). Já o pH elevado desloca o equilíbrio da reação entre o N amoniacal, para a forma gasosa de NH_3 , que é volátil (PAGANS et al., 2006).

Diversas estratégias de mitigação das emissões de NH_3 durante a compostagem de dejetos vêm sendo estudadas. Entre elas estão a adição aos dejetos de gesso (TUBAIL et al., 2008), de zeólitas naturais (MALEKIAN et al., 2011; GIACOMINI et al., 2014) de magnésio e fosfato (REN et al., 2010;

FUKUMOTO et al., 2011, JIANG et al., 2016), a acidificação dos dejetos (DONEDA, 2014), e o uso de métodos físicos (JIANG et al., 2013).

A adição de zeólitas durante a compostagem de dejetos de animais pode reduzir de 20 a 92% a perda de N por volatilização de NH_3 (LEFCOURT & MEISINGER, 2001; LI et al., 2008; BAUTISTA et al., 2011; GIACOMINI et al., 2014). Essa variação observada na eficiência está relacionada à quantidade de zeólita adicionada durante a compostagem e também as suas características, como granulometria e pureza. A elevada eficiência na redução da volatilização de amônia deve-se à grande afinidade e seletividade da zeólita pelo íon amônio, devido suas propriedades adsorptivas e alta capacidade de troca de cátions (MUMPTON & FISHMAN, 1977). A utilização das zeólitas na compostagem de dejetos aumenta o valor fertilizante do composto além de agregar características desejáveis, pois promove liberação lenta do N durante a mineralização do composto (KITHONE et al., 1999).

Outro aditivo utilizado na compostagem de dejetos de animais é o biocarvão ("biochar"), que é um composto estável de carbono, formado a partir do processo de pirólise, que promove a degradação de materiais orgânicos em condições de alta temperatura (300-900°C) e sem oxigênio (CHA et al., 2016). As propriedades sortivas do biocarvão provém de sua elevada área de superfície, porosidade e capacidade de troca de cátions (CTC). Dessa forma, o biocarvão pode adsorver o íon NH_4^+ em sua superfície ou o gás NH_3 no seu espaço poroso, reduzindo a quantidade de NH_3 volatilizada (AGYARKO-MINTAH et al., 2017). Reduções de 9 a 64% na volatilização de NH_3 foram observadas após a adição de biochar na compostagem de dejetos (STEINER et al., 2010; CHEN et al., 2017; AGYARKO-MINTAH et al., 2017). A amplitude de variação nos resultados pode estar relacionada a fatores que influenciam nas características do biocarvão, como o material utilizado na sua produção (CHEN et al., 2017; AGYARKO-MINTAH et al., 2017), além da temperatura e da velocidade de pirólise do material orgânico (BRUUN et al., 2012).

Outro produto promissor que ainda não foi avaliado pela pesquisa e que apresenta potencial para mitigar as emissões de NH_3 durante a compostagem é o xisto retornado (XR), que constitui um subproduto do tratamento térmico a altas temperaturas de rochas oleíferas (folhetos betuminosos) para a extração

de óleo. As características do XR quanto à presença de maior superfície específica, CTC e porosidade (PIMENTEL et al., 2006) são similares a do biocarvão e, por isso, pode-se inferir que o XR apresente potencial para uso na redução das perdas de N por volatilização de NH_3 .

No Brasil, ainda há carência de estudos que visem a quantificação e a mitigação das perdas de N durante a compostagem, sobretudo no processo de compostagem automatizada, onde são realizadas adições frequentes de dejetos, com o concomitante revolvimento das pilhas. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da zeólita estilbita, do biocarvão e do xisto retortado em mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 na compostagem de dejetos líquidos de suínos, tanto em escala piloto como em escala real, em sistema automatizado.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Experimentos realizados

2.4.1.1 Experimento I – Escala Piloto

A fase inicial de compostagem dos DLS foi simulada durante 21 dias (01/06/2014 a 21/06/2014) em vasos de policloreto de vinil (PVC) com 0,24 m de diâmetro e 0,20 m de altura, com o fundo fechado. No interior dos vasos foi adicionado, como substrato da compostagem, 1 kg da mistura de maravalha e serragem (C/N = 180), nas seguintes granulometrias, em relação à massa total de substrato: >4 mm (22%), 4 a 2 mm (29%), 2 a 1 mm (23%) e <1 mm (26%). Os DLS foram coletados em esterqueira anaeróbica, sendo oriundos de animais em fase de terminação e constituídos pela mistura de fezes, urina, sobras de alimentação e de água dos bebedouros. Os DLS foram analisados conforme metodologia descrita por TEDESCO et al. (1995) e suas principais características encontram-se na Tabela 1.

Três aditivos foram selecionados para avaliação da sua eficiência na mitigação da volatilização de NH_3 , sendo eles: a zeólita estilbita, o xisto retortado (XR) e o biocarvão. Os aditivos foram triturados na granulometria

entre 0,2 a 1,0 mm e foram adicionados sobre o substrato juntamente com os dejetos. A dose utilizada de cada aditivo foi de 20% em relação ao volume de DLS aplicado.

O experimento foi composto pelos seguintes tratamentos, com três repetições: T1 – Dejetos líquidos de suínos (DLS); T2 – DLS + estilbita; T3 – DLS + xisto retortado (XR); T4 – DLS + biocarvão. Os dejetos e os aditivos foram aplicados semanalmente sobre o substrato, totalizando três aplicações. Cada aplicação de DLS no substrato era seguida de revolvimento simultâneo e manual, simulando o sistema de compostagem automatizada. A quantidade de DLS e aditivos aplicados semanalmente foram de 1,0 L e 200 g vaso⁻¹, respectivamente, totalizando 3 L de DLS e 600 g de aditivo por vaso ao final do experimento. Revolvimentos adicionais para oxigenação do sistema foram realizados sempre três dias após cada aplicação dos DLS e dos aditivos.

Tabela 1. Data de adição dos dejetos líquidos de suínos (DLS), taxa de aplicação e características dos DLS utilizados na compostagem

Aplicação de DLS		MS ¹	NA ²	NT ³	pH
Data	Taxa				
	L kg ⁻¹ substrato	-%-	-----kg m ⁻³ ----		
Início	1,00	4,69	2,85	4,43	7,14
7° dia	1,00	4,38	3,22	4,44	6,79
14° dia	1,00	3,15	3,16	4,34	6,74

¹MS = matéria seca; ² NA = nitrogênio amoniacal; ³ NT = nitrogênio total;

2.4.1.2 Experimento II – Compostagem automatizada

O experimento II foi conduzido durante 245 dias (de 13/10/2014 a 09/06/2015) em uma plataforma de compostagem, situada junto ao Setor de Suinocultura do Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). A edificação possui uma área de 157,5 m², com leiras de alvenaria medindo 1,10 m de largura, 1,50 m de altura e 15 m de comprimento, separadas entre si por muretas em alvenaria. Sobre as muretas, existem trilhos em ferro, por onde se desloca mecanicamente o "Revolvedor Vertical de

Compostagem", o qual possui três helicoides verticais e apresenta uma largura efetiva de trabalho de 1,0 m (Figura 01).

Figura 01: Visão geral da leira de compostagem e o revolvedor vertical de compostagem



Os dois tratamentos avaliados foram: Compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) sem XR (T1) e compostagem de DLS com XR (T2), cuja granulometria variou entre 0,2 a 1,0 mm. O XR foi obtido na Unidade de Industrialização do Xisto (Petrobras-SIX), em São Mateus do Sul, PR. Os DLS foram obtidos de animais em fase de terminação, criados no sistema convencional, com confinamento total até o momento do abate. Cada tratamento foi alocado em uma leira da plataforma de compostagem, que continha 1.250 kg (matéria seca) de substrato, constituído da mistura de maravalha (30 %) e serragem (70 %) e com relação C/N de 185/1. A leira de compostagem possuía 5 m de comprimento e foi dividida em três parcelas de 1,0 m, as quais representaram cada repetição dos tratamentos avaliados. Uma distância de 1,0 m na extremidade de cada leira foi considerada como bordadura.

Os DLS e o XR foram aplicados semanalmente sobre a superfície das leiras, sendo que dose de XR foi de 55 kg a cada aplicação de DLS nas leiras de compostagem. Após 15 aplicações de DLS (T1) e de DLS + XR (T2), a quantidade total aplicada de DLS nas leiras foi de 10.150 litros enquanto a quantidade de XR foi 825 kg. Ao final do experimento (245 dias) a taxa de aplicação de DLS foi de 8,45 L kg⁻¹ de substrato (Tabela 2). Além do revolvimento feito no momento de cada aplicação dos DLS e do XR, foi realizado um revolvimento adicional entre aplicações subsequentes, visando manter o sistema aerado, além de facilitar a evaporação de água.

Tabela 2. Cronograma de aplicação dos dejetos líquidos de suínos (DLS) durante o processo de compostagem automatizada, quantidade de dejetos aplicados em cada leira e caracterização dos dejetos

Data	Dias	DLS	pH	MS	NA	NT	C/N
		--- L ---		-- % --	----- kg m ⁻³ -----		
09/10/14	1	1100	6,7	4,53	2,44	4,44	11,41
16/10/14	7	1107	6,9	3,88	2,95	4,48	11,28
23/10/14	14	1173	6,5	2,78	2,15	3,21	10,54
30/10/14	21	800	6,8	3,38	2,09	2,81	10,95
06/11/14	28	400	7,1	1,19	1,42	2,97	11,82
13/11/14	35	533	6,5	1,23	1,95	3,09	10,51
20/11/14	42	480	6,8	1,61	1,95	2,65	11,98
27/11/14	49	747	6,7	1,84	1,98	2,48	9,33
11/12/14	63	707	6,8	3,26	2,70	3,91	10,83
18/12/14	70	387	7,1	3,91	2,63	4,19	9,03
24/12/14	77	480	7,2	3,67	2,58	4,17	9,52
08/01/15	92	480	7,2	3,01	2,50	3,83	9,12
22/01/15	107	533	6,6	2,56	1,67	2,72	9,97
05/02/15	122	467	6,9	2,07	1,59	2,75	8,73
19/02/15	137	760	7,3	2,91	1,66	2,62	10,78
Total		10.153	-	-	22,42	34,78	-

MS: teores de matéria seca; NA: nitrogênio amoniacal; NT: nitrogênio total; C/N: relação Carbono/Nitrogênio

2.4.2 Análises físicas e químicas

Os teores de amônio (NH_4^+) e nitrito (NO_2^-) + nitrato (NO_3^-) do composto foram analisados após a agitação por 5 min da mistura de 5 g do composto (úmido) com 80 ml de KCl 1M em agitador horizontal (TEDESCO et al., 1995). O N mineral dos extratos foi determinado em destilador de arraste de vapor semimicro-Kjeldhal. A determinação do teor de N total foi realizada em amostras do composto úmido, peneiradas em duas frações (>4 mm e <4 mm). Uma grama de cada amostra foi submetida à oxidação úmida em bloco digestor, na presença de ácido sulfúrico concentrado e mistura de digestão. Após a digestão cada amostra foi destilada em destilador de arraste de vapor semimicro-Kjeldhal e o destilado foi titulado com H_2SO_4 diluído (TEDESCO et al., 1995). A determinação da matéria seca dos DLS e do composto foi realizada após a secagem em estufa a 65°C até massa constante. A leitura do pH foi realizada após agitação durante 30 minutos de 10 g do composto e 120 ml de água destilada.

2.4.3 Avaliação da volatilização de amônia (NH_3)

Nos dois experimentos, a avaliação das perdas de N por volatilização de NH_3 foi realizada conforme metodologia proposta por Nömmik (1973), com algumas adaptações. Câmaras de PVC, com diâmetro de 24 cm e altura de 20,5 cm, continham em seu interior duas esponjas com densidade 28 e espessura de 2 cm, com o mesmo formato e dimensões das câmaras. A esponja inferior foi colocada a uma altura de 10 cm da superfície da massa do composto, captando a NH_3 emitida das pilhas de compostagem. A esponja superior foi disposta a uma altura de 12 cm acima da esponja inferior, impedindo a entrada de NH_3 do exterior. As câmaras foram encaixadas sobre os vasos de compostagem no experimento I e sobre bases de metal no experimento II, as quais estavam localizadas na superfície das leiras de compostagem. Tanto os vasos quanto as bases possuíam uma canaleta lateral

(3 cm de largura e 2 cm de altura) na extremidade superior, a qual era preenchida com água durante cada período de avaliação, garantindo a completa vedação do sistema coletor de NH_3 .

As esponjas foram embebidas em 140 mL de uma solução constituída pela mistura de 5% de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 4% de glicerina. As esponjas inferiores eram substituídas em cada coleta, sendo transportadas até o laboratório no interior de sacos plásticos, onde eram lavadas por cinco vezes com KCl 1 mol L^{-1} até completar o volume de 1000 mL. Dessa solução foi retirada uma alíquota para determinação do teor de amônia em analisador de fluxo contínuo (SAN plus, Skalar, Breda, Holanda), com determinação colorimétrica em 660 nm.

O fluxo de N- NH_3 ($F_{N-\text{NH}_3}$) para a atmosfera em cada intervalo de coleta foi calculado a partir da seguinte equação:

$$F_{N-\text{NH}_3} = \frac{QC}{t}$$

onde: $F_{N-\text{NH}_3}$ é o fluxo de N- NH_3 em miligramas $\text{m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ no intervalo de tempo t e QC é a quantidade de N- NH_3 (mg) captada pela esponja inferior no intervalo de tempo t .

Para obter a quantidade de N- NH_3 emitida entre duas coletas, multiplicou-se o $F_{N-\text{NH}_3}$ pelo tempo em horas decorrido entre essas coletas. Os valores cumulativos de N- NH_3 , em cada tratamento, representam a soma das quantidades de N- NH_3 de cada coleta. Os resultados foram submetidos à análise da variância (ANOVA) e a comparação das médias foi realizada pelo teste de Tukey a 5%, no programa SISVARS (Versão 5.3).

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

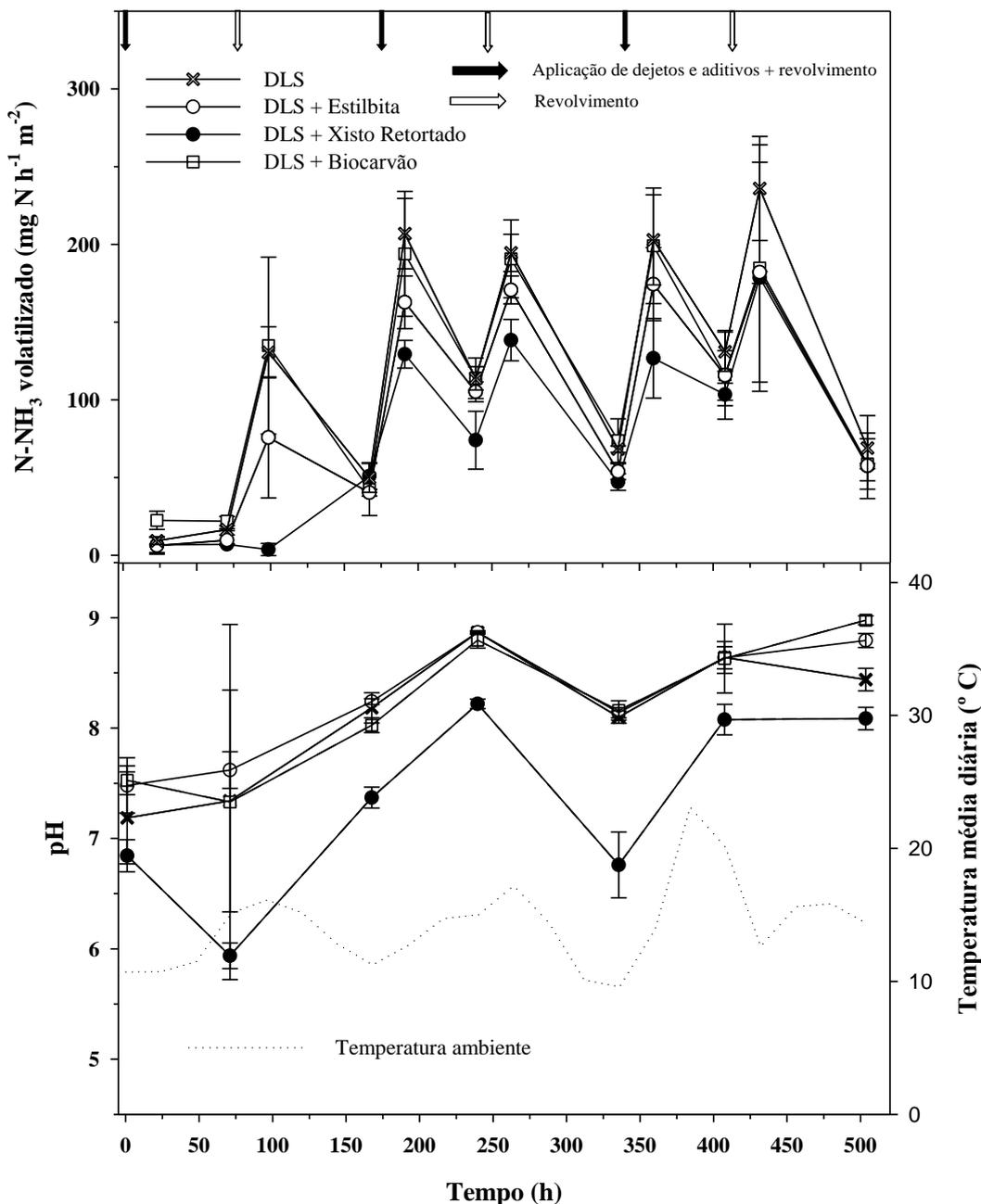
2.5.1 Experimento I – Escala Piloto

A volatilização de NH_3 foi baixa nas primeiras 50 horas após a aplicação dos dejetos nos três tratamentos e aumentou somente após o primeiro revolvimento realizado (Figura 2a). A baixa volatilização de NH_3 observada nas

primeiras horas após a aplicação dos dejetos também foi observada por Giacomini et al. (2014), sendo atribuída à absorção pelo substrato da fração líquida dos dejetos, a qual é rica em N amoniacal. A retenção do N amoniacal dos DLS no substrato reduz a concentração do N na fase aquosa do composto, reduzindo o potencial de perda de N por volatilização de NH_3 (HAO; BENKE, 2008). Além disso, nesse período inicial, o pH do composto dos tratamentos com DLS, DLS + estilbita e DLS + biocarvão foi próximo a 7 (Figura 2b), reduzindo o potencial de volatilização de amônia (BERNAL et al., 2009). O tratamento com menores valores iniciais de de pH e com menores fluxos de NH_3 , após o primeiro revolvimento, foi aquele com adição de XR aos DLS.

O aumento nos fluxos de NH_3 durante o período de compostagem esteve relacionado com as aplicações de DLS e com os revolvimentos realizados (Figura 2A). Aproximadamente 70% do N total dos DLS já estavam na forma amoniacal quando da sua aplicação (Tabela 1), o que aumenta o potencial de volatilização de NH_3 . Além disso, a adição de DLS ao substrato disponibiliza carbono e nitrogênio à população microbiana, a qual mineraliza o nitrogênio ligado a compostos orgânicos lábeis dos DLS, o que aumenta a concentração de N amoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) na fase aquosa do composto (BERNAL et al., 2009). A relação entre o íon NH_4^+ e o gás NH_3 é influenciada principalmente pelo pH (KIRCHMANN; WITTER, 1988), sendo que em valores de pH acima de 7,5 predomina a forma gasosa do N (BERNAL et al., 2009). O pH dos compostos dos tratamentos DLS, DLS + Estilbita e DLS + Biocarvão foi maior que 7,3 já na primeira adição de dejetos e atingiu valores próximos a 8,7 na avaliação realizada 230 horas após o início do experimento, favorecendo a volatilização de NH_3 .

Figura 2. A) Fluxo de NH_3 durante a compostagem dos dejetos líquidos de suínos (DLS) com a adição de estilbita, xisto retornado (XR) e biocarvão. B) Temperatura média diária no ambiente e pH no composto. As barras verticais indicam o desvio padrão.

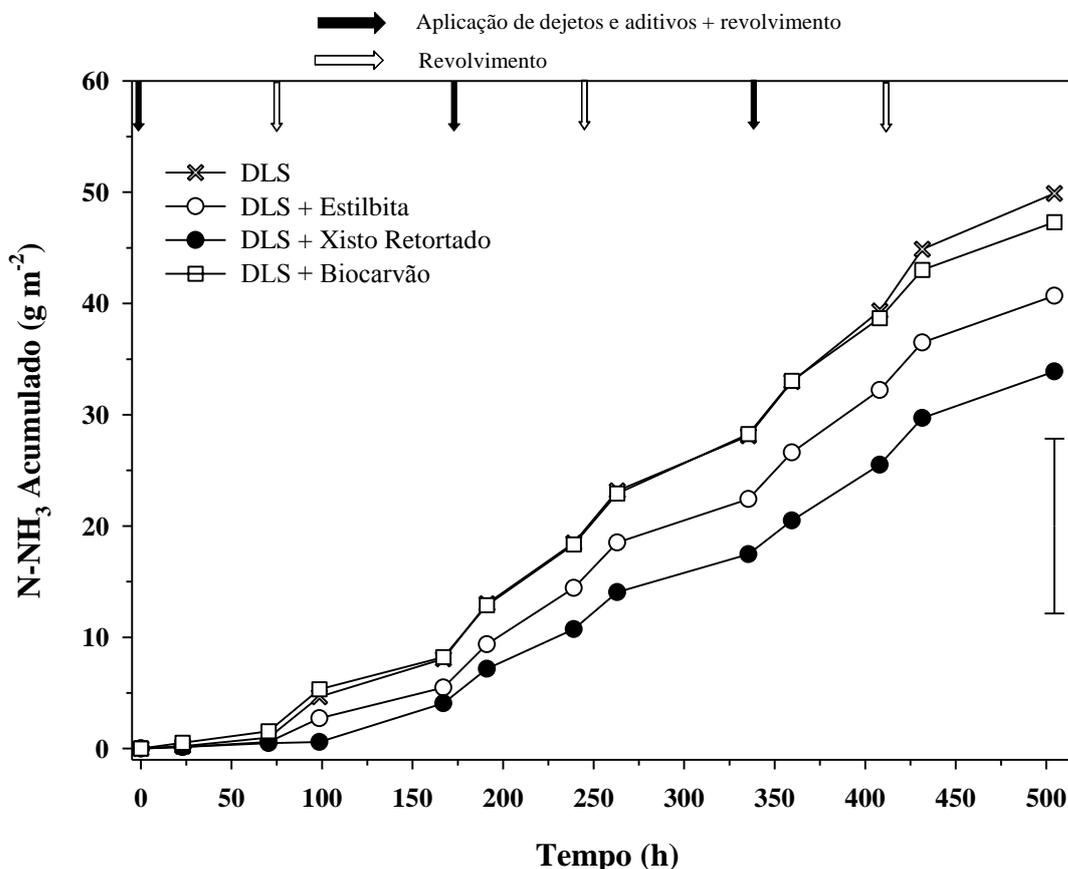


O aumento nas emissões de NH_3 ocorridas em cada revolvimento está relacionado, principalmente, ao aumento da areação da mistura de DLS e substrato, o que facilita e a evaporação da água e, juntamente com ela, do gás

NH_3 presente no interior da massa que está sendo submetida à compostagem. Apesar da aeração ser considerada um fator promotor de perdas de N através da volatilização de NH_3 (ZHANG et al., 2016), a sua utilização é importante pois aumenta a decomposição de compostos orgânicos lábeis, favorecendo a humificação e a estabilidade do composto final (NADA, 2015).

As emissões acumuladas de NH_3 diferiram entre os tratamentos ao final do experimento (Figura 3). A pilha em que o XR foi adicionado aos DLS foi aquela com menor quantidade de N perdida na forma de NH_3 , sendo 36 % inferior ao composto de DLS. A maior eficiência apresentada pelo XR em mitigar a volatilização de NH_3 durante o processo de compostagem, em relação ao biocarvão e à estilbita, pode estar associada ao baixo pH do composto com o referido aditivo, já que durante todo o período os valores de pH do tratamento DLS + XR se mantiveram abaixo dos demais tratamentos (Figura 2B). Esse efeito do XR sobre o pH está relacionado ao próprio pH do XR, que foi de apenas 3,5. Menores valores de pH e a relação inversa entre esta variável e volatilização de NH_3 , também foram observados por CHEN et al. (2010) durante a compostagem de dejetos de suínos com “biochar”. Segundo os autores, o “biochar” pode reter o gás NH_3 em sua estrutura e inibir a dissolução da NH_3 na solução aquosa do composto e, conseqüentemente, a formação do íon OH^- . Além disso, o “biochar” adsorve o íon NH_4^+ em sua área superficial e reduz a possibilidade de conversão deste íon para NH_3 (AGYARKO-MINTAH et al., 2017). Esses mesmos mecanismos observados no “biochar” também podem ter sido promovidos pelo XR, pois ele também apresenta grande área superficial, presença de grupos funcionais e elevada porosidade (PIMENTEL et al., 2006; CHA et al., 2016).

Figura 3. Emissões acumuladas de NH_3 durante a fase inicial de compostagem dos dejetos líquidos de suínos (DLS) com a adição de estilbita, xisto retortado e biocarvão. A barra representa a diferença mínima significativa (Tukey 5%).



A menor efetividade do biocarvão em reduzir a volatilização de NH_3 pode estar relacionada às propriedades físicas e químicas do biocarvão utilizado no presente trabalho. Chen et al. (2017) observaram variação de 9,2 a 24,8% na redução da volatilização de NH_3 ao utilizarem diferentes tipos de biochar. O processo de queima envolvido no tipo de pirólise, a temperatura, o tempo de retenção, a adição de oxigênio e também o tipo e granulometria da biomassa utilizada para produção do biocarvão têm influência direta sobre suas propriedades físicas e químicas (MORALES, 2010) e, conseqüentemente, sobre o potencial deste material orgânico em adsorver o NH_4^+ dos DLS e reduzir a volatilização de NH_3 .

A quantidade de NH_3 volatilizada no tratamento DLS + estilbita não diferiu do tratamento contendo apenas DLS, sem aditivos, apesar do valor encontrado ter sido 26% menor (Figura 3). Os resultados do presente estudo

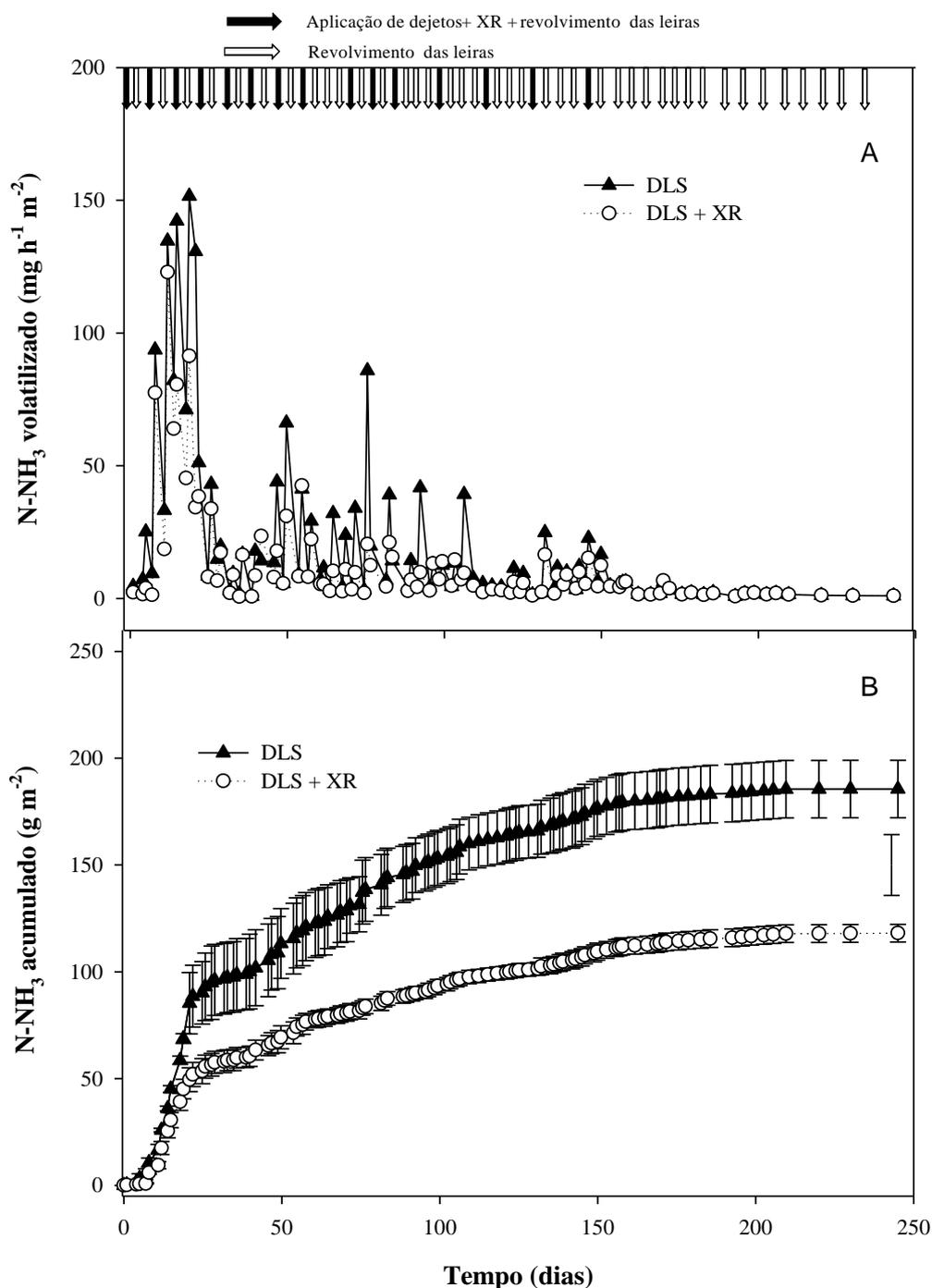
diferem daqueles encontrados por GIACOMINI et al. (2014), em que a adição de estilbita durante a compostagem de DLS, na proporção de 20% (massa/volume), reduziu as emissões médias acumuladas de NH_3 em 35%. Segundo esses autores, as características da zeolita utilizada, com destaque para a pureza e a granulometria, afetam diretamente a capacidade de sorção do NH_4^+ dos dejetos, com reflexos na sua eficiência em reduzir as perdas de N por volatilização.

É importante salientar que o presente trabalho foi conduzido em escala piloto, em vasos de PVC, onde as variações de temperatura e aeração diferem de um processo de compostagem em escala real. Nesse sentido, o experimento II foi realizado em uma plataforma de compostagem, utilizando como aditivo o XR, o qual apresentou a melhor eficiência em reduzir a volatilização de NH_3 no experimento I.

2.5.2 Experimento II: Compostagem automatizada

Confirmando os resultados observados no experimento I, em escala de protótipo, a volatilização de NH_3 na plataforma de compostagem também foi baixa após a primeira aplicação de DLS, seguida de revolvimento das pilhas, (Figura 4A). A absorção da fração líquida dos dejetos pelo substrato, durante a sua impregnação no início do processo de compostagem, justifica este resultado, estando em acordo com outros estudos (GIACOMINI et al., 2014; DONEDA, 2014). Além disso, nessa fase inicial da compostagem o pH (Figura 6A), a temperatura (Figura 6B) e os teores de NH_4^+ (Figura 5) do composto estavam baixos, desfavorecendo o processo físico-químico de volatilização de NH_3 .

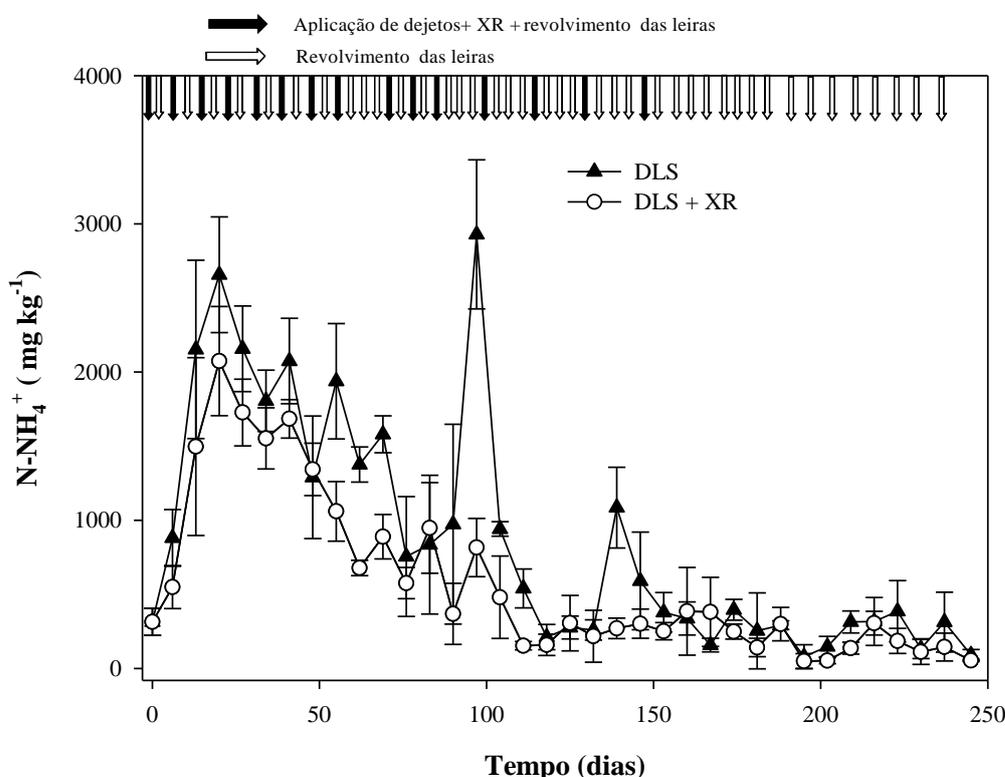
Figura 4. Fluxo (A) e emissão acumulada (B) de amônia (NH_3) em compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos. DLS = dejetos líquidos de suínos; XR = xisto retornado. Barras de erro indicam o desvio padrão.



Os maiores fluxos de NH_3 ocorreram nos primeiros 25 dias de compostagem (Figura 4A), com valores médios de 66 e 42 $\text{mg N-NH}_3 \text{ h}^{-1} \text{m}^{-2}$

nos tratamentos DLS e DLS + XR, respectivamente. Os maiores fluxos de amônia na fase inicial da compostagem podem ser atribuídos à adição de doses elevadas de DLS, as quais foram superiores a $1.000 \text{ L leira}^{-1}$ (Tabela 2). A adição de N amoniacal e de compostos orgânicos com os DLS promoveu o aumento nos teores de N amoniacal do composto (Figura 5), confirmando resultados de outros autores (CHEN et al., 2017; PAGANS et al., 2006).

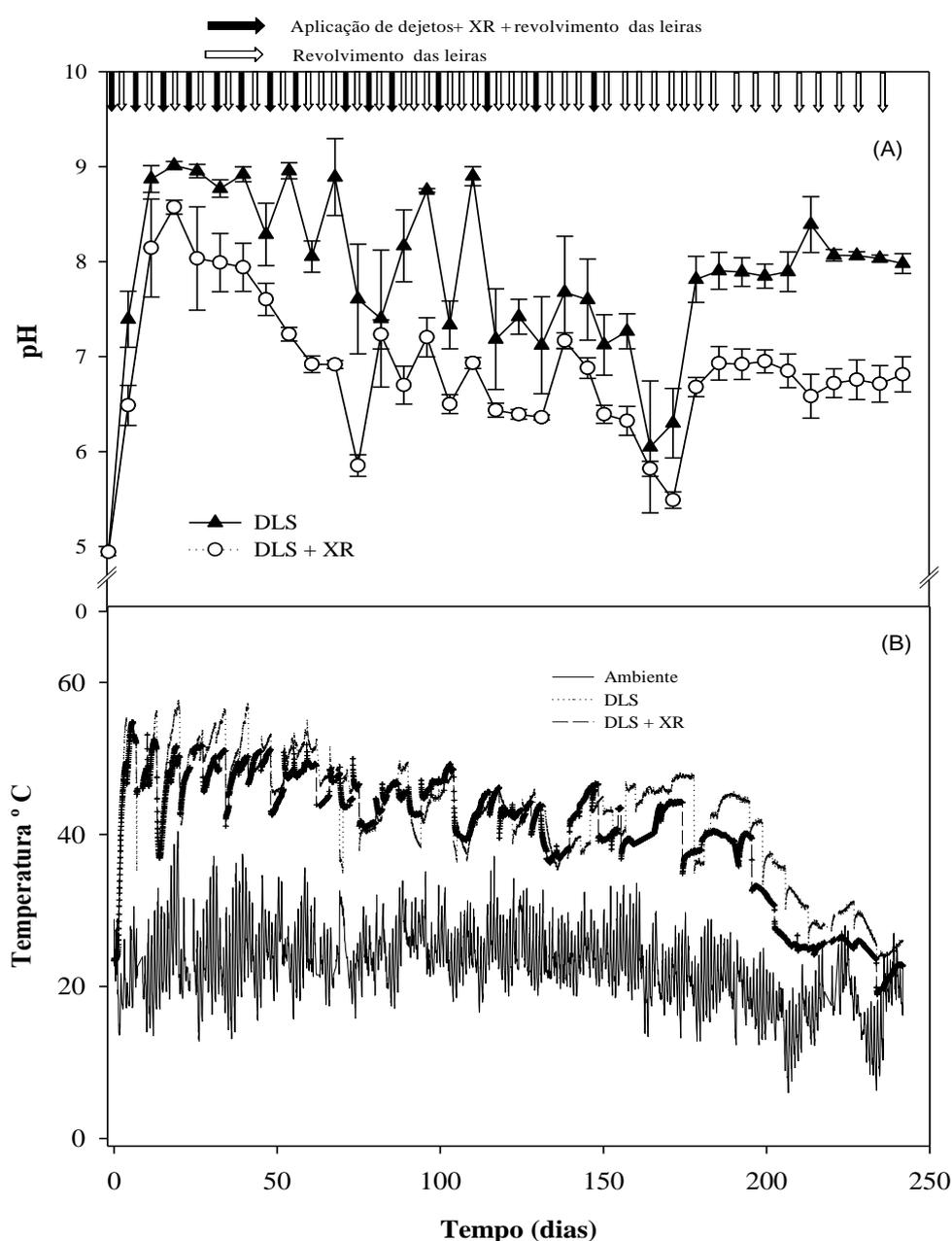
Figura 5. Teores de N-NH_4^+ durante compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem a adição de xisto retornado (XR). Barras indicam o desvio padrão.



A volatilização de NH_3 durante a compostagem de dejetos está diretamente relacionada à disponibilidade de N amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), conforme demonstrado por Liang et al. (2006). Além disso, o aumento do pH e da temperatura das leiras de compostagem podem ter contribuído para os maiores fluxos de NH_3 na fase inicial do processo, já que estes dois fatores são considerados como os principais controladores da volatilização de NH_3 durante a compostagem (PAGANS et al., 2006). O pH do composto aumentou nos

primeiros 25 dias, atingindo valores de 9,0 no tratamento DLS e de 8,0 no tratamento DLS + XR (Figura 6a). Já a temperatura média dos dois tratamentos nesse período atingiu valores superiores a 50°C (Figura 6b).

Figura 6. (A) pH do composto durante compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem a adição de xisto retortado (XR). Barras indicam o desvio padrão. (B) Temperatura do interior das leiras durante compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) com e sem a adição de xisto retortado (XR) e temperatura média ambiente.



O rápido aumento da temperatura das pilhas de compostagem resulta da liberação de calor pela atividade da população microbiana envolvida na degradação de compostos orgânicos facilmente oxidáveis, tanto dos dejetos como do substrato utilizado (SANTOS et al., 2016; FUKUMOTO et al., 2003). A temperatura elevada reduz a solubilidade da NH_3 na água e aumenta suas taxas de difusão no composto, aumentando o fluxo de NH_3 para a atmosfera (HAO e BENKE, 2008). Normalmente, há uma relação direta entre o aumento da temperatura e a quantidade de NH_3 volatilizada durante a compostagem de resíduos orgânicos (PAGANS et al., 2006). Já o aumento do pH pode ser resultado da degradação de ácidos orgânicos e da transformação, via mineralização microbiana, de proteínas, aminoácidos e peptídeos até NH_3 (CHEN et al., 2017; BUSTAMANTE et al., 2008). O pH regula o equilíbrio entre a forma iônica (NH_4^+) e a forma gasosa (NH_3) (KIRCHMANN e WITTER, 1988), sendo que o aumento do pH favorece a conversão do íon NH_4^+ para NH_3 (COURT et al., 1964).

O fluxo de NH_3 diminuiu após 25 dias de compostagem, atingindo valores médios de $12 \text{ mg N h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ no tratamento DLS e de $7 \text{ mg N h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ no tratamento DLS + XR. De maneira geral, a redução no fluxo de NH_3 esteve relacionada à diminuição nos teores de N-NH_4^+ (Figura 5), no pH (Figura 6a) e na temperatura (Figura 6b), em função da diminuição na frequência de aplicação dos dejetos nas pilhas de compostagem. Segundo HAO e BENKE (2008) a redução nos teores de NH_4^+ durante a compostagem pode estar relacionada a 5 fatores: (1) volatilização de NH_3 , (2) adsorção do NH_4^+ pelo substrato, (3) imobilização pelos microrganismos, (4) nitrificação para NO_3^- e (5) lixiviação e escoamento. É provável que a nitrificação tenha sido inibida quando a temperatura das pilhas de compostagem atingiu valores superiores a 40°C (TIQUIA; TAM, 2000). Nesse período também não foi observada a formação de chorume durante a compostagem, indicando a elevada capacidade do substrato em reter a fração líquida dos DLS e o NH_4^+ contido nos mesmos. Assim, a imobilização microbiana do N amoniacal dos DLS, que pode ter sido favorecida pela elevada relação C/N do substrato (BERNAL et al., 1993), deve ter sido uma causa importante da redução na concentração do NH_4^+ . Todavia, a causa principal da redução observada nos teores de NH_4^+

durante a compostagem dos DLS deve ter sido a volatilização de NH_3 (TIQUIA ; TAM, 2000; HAO; BENKE, 2008).

No período entre 25 e 175 dias, houve uma redução gradativa no pH dos compostos, embora tenham ocorrido algumas oscilações nesse atributo (Figura 6a). Observa-se também que no tratamento DLS os valores de pH superaram os valores observados no tratamento DLS + XR e foram superiores a 7,0 na maioria das amostragens realizadas (Figura 6a). A redução no pH durante o processo de compostagem também foi observada em outros estudos (CHEN et al., 2017; LUO et al., 2013) e pode estar relacionada à produção e acúmulo de ácidos orgânicos com baixo peso molecular (BUSTAMANTE et al., 2008), produzidos durante a fermentação da matéria orgânica (SUNDBERG, 2005). Apesar dos revolvimentos realizados, é provável que, entre os revolvimentos, tenham surgido no interior das pilhas microsítios anaeróbicos, propícios à ocorrência de processos fermentativos. Esse provável ciclo de produção microbiana de ácidos orgânicos e de decomposição aeróbica dos mesmos (BECK-FRIIS et al., 2003) após cada revolvimento pode explicar as oscilações observadas nos valores de pH durante a compostagem. Além disso, essa oscilação também pode ter sido provocada pela adição frequente de DLS com valores de pH entre 6,5 e 7,3 (Tabela 2). A temperatura dos compostos se manteve na faixa de 38 a 58°C durante os primeiros 175 dias de compostagem. As oscilações na temperatura durante o processo de compostagem são resultado do balanço térmico entre a geração de calor pela atividade microbiana e as perdas de calor, por convecção, condução, evaporação e radiação (SANTOS et al., 2016). O revolvimento das pilhas pode tanto promover perdas de calor e redução da temperatura do material sendo compostado, como aumentar a temperatura, através da geração de calor quando material pouco degradado, presente na parte externa da leira, é incorporado na parte central da leira, onde a atividade microbiana é mais intensa (SANTOS et al., 2016).

Aos 160 dias, 25 dias após a última adição de DLS nas leiras, as taxas de volatilização de NH_3 retornaram aos níveis observados no início do experimento, (Figura 4a), coincidindo com a redução nos teores de NH_4^+ (Figura 4) e da temperatura do composto (Figura 6b). Na fase final de

compostagem a atividade dos microrganismos decompositores no interior das leiras diminui, com a temperatura aproximando-se da temperatura ambiente (SANTOS et al., 2016). Nessa etapa, a matéria orgânica já está estabilizada e o nitrogênio está ligado a moléculas orgânicas complexas, reduzindo as perdas de N por volatilização de NH_3 (PAGANS et al., 2006).

Os maiores picos de volatilização de NH_3 foram observados no tratamento DLS (Figura 4A), que também apresentou maiores teores de N- NH_4^+ (Figura 5), temperaturas mais elevadas (Figura 6b) e maior pH (Figura 6a) que o tratamento DLS + XR. As características do xisto retornado, associando elevada superfície específica, presença de grupos funcionais e grande porosidade (PIMENTEL et al., 2006) podem ter agido conjuntamente, protegendo o N amoniacal dos dejetos da volatilização de NH_3 . Em estudo com adição de "biochar" na compostagem de cama de aviário, o qual apresenta características estruturais similares ao xisto retornado (Cha et al., 2016), a redução ocorrida na volatilização de NH_3 foi de 64% (STEINER et al., 2010). A adsorção do NH_4^+ na superfície do "biochar" e a retenção do gás NH_3 no interior do seu espaço poroso têm sido definidos como os principais fatores que contribuem para a redução da volatilização de NH_3 (CHEN et al., 2017; AGYARKO-MINTAH et al., 2017).

A ocorrência de ligações químicas entre íons presentes no XR, com destaque para formas de enxofre (S) (CHAVES; VASCONCELOS, 2006), também podem ter favorecido a adsorção da forma iônica (NH_4^+) nas leiras de compostagem. Esses resultados evidenciam o potencial do xisto retornado em reduzir a poluição ambiental durante a compostagem automatizada dos DLS, relativamente às emissões de NH_3 para a atmosfera. A temperatura mais elevada da leira de compostagem do tratamento DLS (Figura 6b) deve estar relacionada a maior facilidade de degradação dos DLS e do substrato do que o tratamento com adição de XR (DLS + XR). A presença do xisto retornado no composto pode ter promovido maior proteção física e química da matéria orgânica (DOUMER et al., 2011; LEÃO et al., 2014), reduzindo sua degradação pela população microbiana, conforme indicam os menores valores de temperatura com o referido aditivo (Figura 6b). Apesar do XR ter reduzido as temperaturas, os valores foram sempre superiores a 40°C durante os primeiros

135 dias de compostagem, período em que foram feitas aplicações de DLS. Os menores valores de pH observados no tratamento DLS + XR também foram observados em estudos que avaliaram a compostagem de dejetos com "biochar" (CHEN et al., 2010; 2017) e estão relacionados à retenção do N amoniacal dos dejetos pelo xisto retornado, conforme já explicado no Experimento I.

As emissões acumuladas de NH_3 apresentaram um aumento linear nos primeiros 25 dias de compostagem (Figura 4B), em função dos maiores fluxos iniciais desse gás, favorecidos pelas temperaturas mais elevadas e pela maior elevação no pH (HAO; BENKE, 2008). Após esse período, a emissão acumulada de NH_3 aumentou gradativamente até atingir o valor máximo, aos 150 dias. As maiores perdas de N por volatilização de NH_3 foram observadas no tratamento DLS, o qual superou o tratamento DLS + XR em 193 g m^{-2} (1,6 vezes). O xisto retornado reduziu a volatilização de NH_3 em 36% em relação ao tratamento DLS.

As perdas cumuladas de N por volatilização de NH_3 foram baixas durante a compostagem automatizada dos DLS sem o uso de XR, correspondendo a apenas 4,22 e 2,72 % das quantidades de N amoniacal e N total adicionadas com os DLS, respectivamente. Com a adição de XR, essas perdas foram ainda menores (2,76 % do N amoniacal e 1,79 % do N total). Em outros estudos envolvendo a compostagem de dejetos de suínos, as perdas de N por volatilização de NH_3 foram maiores, ficando na faixa de 9,6 a 46% do N total adicionado (FUKUMOTO et al., 2003; MORAD et al., 2005; JIANG et al., 2011, GIACOMINI et al., 2014). Diferenças nas características dos dejetos e nas condições em que foram conduzidos os trabalhos podem explicar tais diferenças. O método proposto por NÖMMIK (1973) foi utilizado no presente estudo para avaliar a volatilização de NH_3 , o mesmo subestima as perdas através do processo citado acima, já que as câmaras limitam a circulação de ar no seu interior.

Nesse sentido, a adição frequente dos dejetos sobre o substrato compostado com simultâneo revolvimento promovido pelo sistema automatizado de compostagem possibilita a utilização de maior volume de dejetos sem promover maiores perdas de N por volatilização.

2.6 CONCLUSÃO

A adição de xisto retornado em compostagem de dejetos líquidos de suínos, tanto em escala de protótipo quanto de plataforma de compostagem automatizada, reduziu as perdas de N por volatilização de amônia.

2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGYARKO-MINTAH, E.; COWIE, A.; ZWIETEN, L. V.; SINGH, B. P.; SMILLIE, R.; HARDEN, S.; FORNASIER, F. Biochar lowers ammonia emission and improves nitrogen retention in poultry litter composting. **Waste Management** 61 (2017) 129–137.
- AKANBI, W.B.; TOGUN, A.O. The influence of maize–stover compost and nitrogen fertilizer on growth, yield and nutrient uptake of amaranth. **Scientia horticultrae**, v.93, p.1-8, 2002.
- BAUTISTA, J.M.; KIM, H.; AHN, D.-H.; ZHANG, R.; OH, Y.-S. Changes in physicochemical properties and gaseous emissions of composting swine manure amended with alum and zeolite. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.28, p.189-194, 2011.
- BECK-FRIIS, B.; SMÅRS, S.; JÖNSSON, H.; EKLIND, Y.; KIRCHMANN, H. Composting of Source-Separated Household Organics At Different Oxygen Levels: Gaining an Understanding of the Emission Dynamics. **Compost Science & Utilization**, 11:1, 41-50, 2003.
- BERNAL, M. P.; LOPEZ-REAL, J. M. & SCOTT, K. M. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. **Bioresource Technology** 43 (1993) 35-39.
- BRUUN, E. W.; AMBUS, P.; EGSGAARD, H.; HAUGGAARD-NIELSEN, H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology & Biochemistry** 46 (2012) 73-79.

- BUSTAMANTE, M. A.; PAREDES, C.; MARHUENDA-EGEA, F.C.; PÉREZ-ESPINOSA, A.; BERNAL, M.P.; MORAL, R. Co-composting of distillery wastes with animal manures: Carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability. **Chemosphere** 72 (2008) 551–557.
- CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; RYU, C.; JEON, J-K.; SHIN, M-C.; PARK, Y-K. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 40 (2016) 1–15.
- CHAVES, L; VASCONCELOS, A. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 1, mar. 2006.
- CHEN, Y-X.; HUANG, X-D.; HANB, Z-Y.; HUANG, X.; HU, B.; SHI, D-Z.; WU, W-X. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting. **Chemosphere** 78 (2010) 1177–1181.
- CHEN, W.; LIAO, X.; WU, Y.; LIANG, J. B.; MI, J.; HUANG, J.; ZHANG, H.; WU, Y.; QIAO, Z.; LI, X.; WANG, Y. Effects of different types of biochar on methane and ammonia mitigation during layer manure composting. **Waste Management** 61 (2017) 506–515.
- COURT, M. N.; STEPHEN, R. C.; WAIDJ, J. S. Toxicity as a cause of the inefficiency of urea as a fertilizer. **Journal of Soil Science**. Vol. 15. N. 1.1964.
- DAI PRÁ, M. A. et al. Compostagem como alternativa para gestão ambiental na produção de suínos. Porto Alegre: **Evangraf**, 2009.144p.
- DONEDA, A. **A acidificação de dejetos líquidos de suínos afeta as emissões de amônia e gases de efeito estufa no processo de compostagem automatizada**. Tese (Doutorado). PPGCS / Universidade Federal de Santa Maria, 2014.
- DOUMER, M. E.; GIACOMINI, S.J.; SILVEIRA, C. A. P.; Weiler, D.A. ; Bastos, L.M. ; Freitas, L.L. . Atividade microbiana e enzimática em solo após a aplicação de xisto retortado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** (Online), v. 46, p. 1538-1546, 2011.

- FUKUMOTO Y, SUZUKI K, KURODA K, WAKI M, YASUDA T. Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH₃, N₂O and NO during swine manure composting. **Bioresour Technol.** v. 102 n.2 p.1468-1474. 2011.
- GIACOMINI, D. A.; AITA, C.; PUJOL, S. B.; GIACOMINI, S. J.; DONEDA, A.; CANTÚ, R. R.; DESSBESELL, A.; LÜDTKE, R. C.; SILVEIRA, C. A. P. Mitigação das emissões de amônia por zeólitas naturais durante a compostagem de dejetos de suínos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 49, n. 7, p. 521-530, julho. 2014.
- HAO, X. & BENKE, M. B. Nitrogen transformation and losses during composting and mitigation strategies. **Dynamic soli, dynamic plant.** 2008.
- JIANG, T; MAA, X; TANG, Q. et al. Combined use of nitrification inhibitor and struvite crystallization to reduce the NH₃ and N₂O emissions during composting. **Bioresour. Technol.** 2016.
- JIANG, T.; SCHUCHARDT, F.; LI, G. X.; GUO, R. & ZHAO, Y. Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting. **J. Environ. Sci.**, 23:1754-1760, 2011.
- JIANG, T., SCHUCHARDT, F., LI, G. X. et al. Gaseous emission during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. **Chemosphere**, 90, 1545–1551. 2013.
- KITHOME, M.; PAUL, J. W.; BOMKE, A. A. Reducing Nitrogen Losses during Simulated Composting of Poultry Manure using Adsorbents or Chemical Amendments. **Waste Management.** 1999.
- KIRCHMANN, H.; and WITTER, E. Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition. **Plant and Soil** 115, 35-41, 1989.
- LEÃO, R. E.; GIACOMINI, S. J.; REDIN, M.; SOUZA, E. L.; SILVEIRA, C. A. P. A adição de xisto retornado aumenta a retenção do carbono de resíduos vegetais no solo. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.49, n.10, p.818-822, out. 2014.
- LEFCOURT, A. M. & MEISINGER, J. J. Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition. **J Dairy science**, 84:1814-1821, 2001.

- LIANG, Y.; LEONARD, J. J.; FEDDES, J. J. R.; MCGILL, W. B. Influence of carbon and buffer amendment on ammonia volatilization in composting. **Bioresource Technol.**, 97:748-761, 2006.
- LUO, Y.; LI, G.; LUO, W.; SCHUCHARDT, F.; JIANG, T.; XU, D. Effect of phosphogypsum and dicyandiamide as additives on NH₃, N₂O and CH₄ emissions during composting. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25(7) p. 1338–1345, 2013.
- MALEKIAN, R., ABEDI-KOUPAI J., ESLAMIAN S, S. et al. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. **Applied Clay Science**, 51, 323–329. 2011.
- MORALES, M. Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado. 2010. 75 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, São Paulo. 2010.
- MORAND, P.; PERES, G.; ROBIN, P.; YULIPRIYANTO, H.; & BARON, S. Gaseous emissions from composting bark/manure mixtures. **Compost Science & Utilization**, (2005), Vol. 13, No. 1, 14-26.
- MUMPTON, F. A.; AND FISHMAN, P. H. The application of natural zeolites in animal science and aquaculture. **Journal of animal science**, Vol. 45, No. 5 (1977).
- NADA, W. M. Stability and maturity of maize stalks compost as affected by aeration rate, C/N ratio and moisture content. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, 15 (3), 751-764, 2015.
- NÖMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest. **Plant and Soil.**, 39: 309-318, 1973.
- OLIVEIRA, P. A. V. de & HIGARASHI, M. M. **Unidade de compostagem para o tratamento dos dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA-CNPQA, 2006.39p.
- PAGANS, E.; BARRENA, R.; FONT, X. & SÁNCHEZ, A. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. **Chemosphere**, 62:1534-1542, 2006.
- PIMENTEL, P.M. et al. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**. v. 52, p.194-199, 2006.

- REN, F.; SCHUCHARDT, Y.J.; SHEN, G.X.; LI, C.P. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk. **Waste Management**, v.30 n.5, p. 885–892. 2010.
- SANTOS, A.; BUSTAMANTE, M.A.; TORTOSA, G.; MORAL, R.; BERNAL. M.P. Gaseous emissions and process development during composting of pig slurry: the influence of the proportion of cotton gin waste. **Journal of Cleaner Production** 112, 81-90, 2016.
- STEINER, C.; DAS, K.C.; MELEAR, N.; LAKLY, D. Reducing Nitrogen Loss during Poultry Litter Composting Using Biochar. **Journal of Environmental Quality**, V. 39:1236–1242 – 2010.
- SUNDBERG, C. Improving compost process efficiency by controlling aeration, temperature and pH. **Acta Universitatis Agriculturae Sueciae**, 2005:103.
- TEDESCO, M.J et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).
- TIQUIA, S.M. and TAM, N.F.Y. Fate of nitrogen during composting of chicken litter. **Environmental Pollution**, 110, 535-54, 2000.
- TUBAIL, K.; CHEN, L.; MICHEL Jr, F. C.; KEENER, H. M.; RIGOT, J. F.; KLINGMAN, M.; KOST, D.; DICK, W. A. Gypsum additions reduce ammonia nitrogen losses during composting of dairy manure and biosolids. **Compost Science & Utilization**, 16: 285-293. 2008.
- ZHANG, H.; LI, G.; GU, J.; WANG, G.; LI, Y.; ZHANG, D. Influence of aeration on volatile sulfur compounds (VSCs) and NH₃ emissions during aerobic composting of kitchen waste. **Waste Management**, 58, 369–375, 2016.

3. CAPÍTULO 2- EMISSÕES DE N₂O E CH₄ EM COMPOSTAGEM AUTOMATIZADA DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS

3.1 Resumo

A compostagem dos dejetos líquidos de suínos (DLS) é considerada como uma alternativa capaz de minimizar os impactos ambientais negativos da suinocultura. Entretanto, durante a compostagem, principalmente no processo automatizado, podem ocorrer emissões para a atmosfera de gases de efeito estufa (GEE), com destaque para o óxido nitroso (N₂O) e o metano (CH₄). Com o objetivo de avaliar o efeito da adição do inibidor de nitrificação dicianodiamida (DCD) e do xisto retornado (XR) aos DLS durante a sua compostagem automatizada sobre a emissão destes dois GEE, conduziu-se este trabalho. Para isso, foi realizado um experimento durante 245 dias em plataforma de compostagem automatizada, avaliando-se três tratamentos, com três repetições: DLS, DLS + XR e DLS + XR + DCD. Em leiras contendo a mistura de serragem e maravalha (1.250 kg leira⁻¹) como substrato foram realizadas e 15 aplicações de DLS, totalizando 10.150 L de DLS, 825 kg de XR e 16,5 kg de DCD. O uso combinado de XR e DCD não foi eficiente na mitigação da emissão de N₂O em sistema de compostagem automatizado de dejetos líquidos de suínos. A adição XR durante a compostagem reduziu entre 64 e 74 % as emissões de CH₄ para a atmosfera.

Palavras chave: oxido nitroso, metano, nitrogênio, compostagem.

Effect of the use of dicyandiamide and retorted oil shale in automated composting of pig slurry on N₂O and CH₄ emissions

3.2 Abstract

Composting of pig slurry (PS) is an alternative to minimize the environmental impacts of swine farms. However, during the composting process, mainly automated, losses of gases harmful to the atmosphere occur, among them nitrous oxide (N₂O) and methane (CH₄). In this context, the objective of the present work is to evaluate the effect of the combined use of retorted shale (RS) and dicyandiamide (DCD) in automated composting pig

slurry on the emission of N_2O and CH_4 . For this, an experiment was carried out on an automated composting platform for 245 days, consisting of three treatments: PS, PS + RS and PS + RS + DCD. Each line contained 1.250 kg (substrate) in the sawdust and shavings mixture and 10.150 L of DLS, 825 kg of RS and 16,5 kg of DCD were added, divided into 15 applications in each respective treatment. The use of DCD caused a 120% increase in N_2O emissions at the end of the experiment. Probably, due to the accumulation of NH_4^+ in the compound and, consequently, NO_3^- . RS treatments promoted a reduction in CH_4 emission between 64 and 74%, probably related to the pH reduction effect promoted by RS.

Keywords: nitrous oxide, methane, nitrogen, composting.

3.3 INTRODUÇÃO

Os abates de suínos da região Sul do Brasil correspondem a 66,8 % dos abates realizados em nível nacional (IBGE, 2017). Uma das características marcantes da suinocultura dessa região é que os animais são criados em sistema de confinamento total em todas as etapas do ciclo produtivo, o que resulta na produção de grande volume de dejetos líquidos, os quais são constituídos, principalmente, pelas fezes, urina e pela água de lavagem das instalações. Pelo fato de apresentarem na sua composição macronutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), além de diversos micronutrientes (SCHERER et al., 2010; CASSOL et al., 2013), os dejetos podem suprir parcial ou integralmente a demanda de nutrientes das culturas.

Apesar desse valor fertilizante dos dejetos líquidos de suínos (DLS), o relevo acidentado da maioria das regiões dedicadas à suinocultura na região Sul e o elevado volume de dejetos gerados determinam que a aplicação dos DLS seja feita sucessivamente nas áreas próximas aos criatórios, além do resultar no extravasamento de DLS das esterqueiras anaeróbicas onde os mesmos são armazenados (GIACOMINI; AITA, 2006). Aplicações excessivas de DLS podem provocar o acúmulo de metais pesados no solo, como o cobre e o zinco (MKHABELA et al., 2009; DE CONTI et al., 2016), além da eutrofização

de mananciais e da contaminação do ar, através de emissões gasosas de amônia (NH_3), N_2O e CH_4 (AITA et al. 2014).

Uma das alternativas promissoras para mitigar estes impactos ambientais negativos da suinocultura no meio rural consiste na compostagem dos DLS, transformando-os em uma matriz sólida ao utilizar como substrato materiais com elevada relação carbono/nitrogênio (C/N) (CHIUCHETA; OLIVEIRA, 2002) O composto resultante deste processo pode ser facilmente transportado e aplicado em regiões menos impactadas pelas aplicações sucessivas e frequentes de DLS (NUNES, 2003).

Embora a compostagem de dejetos de animais apresente inúmeras vantagens, ainda existem fatores que limitam a sua utilização, como a possibilidade de aumentarem as emissões de GEE e a volatilização de NH_3 . As perdas gasosas durante o processo de compostagem ocorrem principalmente na forma de vapor de água, amônia (NH_3), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) nitrogênio molecular (N_2) e óxido nitroso (N_2O). Além da contaminação do ar, as perdas de N reduzem o potencial fertilizante do composto.

Além do N_2O ser um potente GEE, com potencial de aquecimento global (PAG) 298 vezes superior ao do dióxido de carbono (CO_2) (IPCC, 2007), ele também é um dos principais responsáveis pela depleção da camada de ozônio (PORTMANN et al., 2012). A produção de N_2O pode ocorrer durante os processos microbianos de nitrificação e de desnitrificação sendo que, em leiras de compostagem, as emissões desse GEE podem representar até 10 % das perdas totais de N (ANGNES et al., 2013; TSUTSUI et al., 2013).

O uso de inibidores de nitrificação, com destaque para a dicianodiamida (DCD), vem sendo avaliado como uma alternativa para reduzir a produção de N_2O durante a compostagem (JIANG et al., 2016). A ação do referido inibidor consiste em inibir a ação da enzima amônia monooxigenase, retardando a oxidação bacteriana da amônia (NH_3) até nitrito (NO_2^-), na primeira etapa da nitrificação (SINGH et al., 2008).

No estudo realizado por Luo et al. (2013) houve redução de até 35 % nas emissões de N_2O com o uso da DCD durante a compostagem de dejetos de suínos, evidenciando o potencial desse inibidor de nitrificação em reduzir a emissão desse poluente durante a compostagem, além de preservar o N no

composto. No trabalho de Jiang et al. (2016) a DCD foi mais eficiente na mitigação das emissões de N_2O durante a compostagem de dejetos de suínos quando associada o uso de fósforo (P) e magnésio (Mg). Essa associação reduziu em 77 % a emissão de N_2O após 28 dias de compostagem. Embora esses estudos indiquem que a DCD pode ser uma alternativa para reduzir a produção e emissão de N_2O durante a compostagem dos DLS é importante destacar que eles foram conduzidos em laboratório, em condições controladas e, com apenas uma adição de DLS no início do processo de compostagem. Essa tecnologia deve ser testada quanto a sua eficiência em escala real, sobretudo no processo de compostagem automatizada, onde são efetuadas diversas adições periódicas de DLS ao substrato, até iniciar a etapa de maturação do composto.

A redução do pH dos DLS é outra alternativa para mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 durante a sua compostagem, conforme demonstrado por Doneda (2014) ao acidificar os DLS com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4). O xisto retornado (XR), que resulta do tratamento térmico a altas temperaturas desta rocha betuminosa sedimentar para a extração de óleo, caracteriza-se por apresentar baixo pH, além de possuir uma elevada área superficial específica (ASE), em torno de $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (MIOTTO; MACHADO, 2006; PIENTEL et al., 2006). Portanto, em razão do baixo pH e das suas características estruturais, a adição de XR aos DLS durante a compostagem deve contribuir para reduzir a perda do N amoniacal dos DLS, através da volatilização de NH_3 . Por outro lado, essa maior retenção de N amoniacal pode favorecer a produção de N_2O através da nitrificação e da desnitrificação (JIANG et al., 2016). Essa redução do pH também deve inibir a ação das bactérias metanogênicas, conforme observou Doneda (2014), onde a emissão de CH_4 na leira de compostagem do tratamento com acidificação dos DLS foi 65% inferior ao tratamento sem acidificação. O impacto da adição de XR aos DLS, quando estes são adicionados nas leiras de compostagem, sobre as emissões gasosas de N_2O e CH_4 ainda não é conhecido. Assim, o presente trabalho foi conduzido com o objetivo de avaliar o efeito da adição de XR e DCD em compostagem automatizada de DLS, sobre as emissões de N_2O e CH_4 , dois importantes gases de efeito estufa.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido durante 245 dias (09/10/2014 a 09/06/2015) em uma plataforma de compostagem construída junto ao setor de Suinocultura do Departamento de Zootecnia na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). A plataforma possui uma área de 157,5 m² (10,5 m de largura e 15,0 m de comprimento), com cobertura de telhas em aluzinco e piso em concreto. As leiras de compostagem, com 1,1 m de largura, 1,5 m de altura e 5,0 m de comprimento, foram separadas entre si por muretas em alvenaria (Figura 1; capítulo 1). Sobre as muretas existem trilhos metálicos para o deslocamento do revolvedor vertical de compostagem, o qual distribui os dejetos através de sete tubulações localizadas na sua porção frontal (Figura 1), ao mesmo tempo em que revolve o material das leiras à medida que se desloca sobre os trilhos. Esse deslocamento é possível em função da presença de quatro rodas no equipamento, enquanto o revolvimento das leiras é realizado através de três helicóides verticais. A condução dos dejetos da esterqueira até o equipamento é realizada através de uma mangueira, com auxílio de uma bomba hidráulica de recalque.

Figura 1. Ilustração do sistema de distribuição de dejetos, através do revolvedor vertical de compostagem.



O substrato utilizado na compostagem foi constituído pela mistura de serragem e maravalha, cuja massa da mistura ficou distribuída nas granulometrias >4 mm (23,5 %), 4 a 2 mm (27,5 %), 2 a 1 mm (19,5 %) e <1 mm (29,5 %). Em cada leira foi adicionado 1.250 kg de substrato, em base seca (65°C). Os DLS (mistura de fezes, urina, sobras de água e alimentação, etc.) foram provenientes de animais em fase de terminação, no sistema intensivo de criação. Os dejetos foram armazenados em esterqueira anaeróbica durante 15 dias, até serem transportados em caminhão pipa até caixas de polietileno com capacidade de 8.000 L, onde permaneceram durante, no máximo 25 dias, até serem aplicados nas leiras. Os DLS foram analisados conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) e suas principais características encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Aplicações de DLS durante a compostagem, volume de DLS aplicado em cada leira, valores de pH, teores de matéria seca (MS), nitrogênio amoniacal (NA) e nitrogênio total (NT) dos DLS utilizados durante o período de compostagem

Aplicações de DLS	Volume de DLS	pH	MS	NA	NT	C/N
Data (dias)	- L leira ⁻¹ -		--- % ---	----- kg m ⁻³ -----		
09/10/14 (1) ¹	1100	6,66	4,53	2,44	4,44	11,41
16/10/14 (7)	1107	6,91	3,88	2,95	4,48	11,28
23/10/14 (14)	1173	6,50	2,78	2,15	3,21	10,54
30/10/14 (21)	800	6,80	3,38	2,09	2,81	10,95
06/11/14 (28)	400	7,11	1,19	1,42	2,97	11,82
13/11/14 (35)	533	6,49	1,23	1,95	3,09	10,51
20/11/14 (42)	480	6,80	1,61	1,95	2,65	11,98
27/11/14 (49)	747	6,75	1,84	1,98	2,48	9,33
11/12/14 (63)	707	6,76	3,26	2,70	3,91	10,83
18/12/14 (70)	387	7,05	3,91	2,63	4,19	9,03
24/12/14 (76)	480	7,18	3,67	2,58	4,17	9,52

08/01/15 (91)	480	7,18	3,01	2,50	3,83	9,12
22/01/15 (105)	533	6,64	2,56	1,67	2,72	9,97
05/02/15 (119)	467	6,87	2,07	1,59	2,75	8,73
19/02/15 (133)	760	7,30	2,91	1,66	2,62	10,78
10.153	-	-	-	-	-	-
8,46						

¹ Números entre parêntesis se referem ao número de dias após o início da compostagem; ² Taxa de aplicação expressa em L de dejetos kg⁻¹ de substrato inicial

Os tratamentos avaliados constaram da adição ao substrato (serragem + maravalha) somente dos dejetos líquidos de suínos (DLS) (T1), dos DLS e xisto retortado (DLS + XR) (T2) e dos DLS, XR e do inibidor de nitrificação dicianodiamida (DLS + XR + DCD) (T3). O Xisto Retortado (XR) foi obtido na Unidade de Industrialização do Xisto (Petrobras-SIX), em São Mateus do Sul, PR, e apresentou granulometria entre 0,2 a 1,0 mm. Este co-produto é pesquisado no âmbito do Projeto Xisto Agrícola pela Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS, com o objetivo de identificar potencialidades para a sua inserção no sistema produtivo agropecuário. Cada tratamento foi alocado em uma leira de compostagem com 5,0 m de comprimento, sendo que a leira foi dividida em 3 parcelas com 1,0 m, representado as 3 repetições. As duas extremidades da leira, com 1,0 m de comprimento, foram consideradas como bordaduras.

As doses de XR e DCD aplicadas foram sempre as mesmas, independente do volume de dejetos aplicados nas leiras (Tabela 1). Assim, cada aplicação de dejetos correspondeu a uma aplicação de 55 kg de XR e 1,1 kg de DCD por leira, totalizando 825 kg de XR e 16,5 kg de DCD nas 15 aplicações de dejetos realizadas. As aplicações de DLS nas leiras foram efetuadas com o revolvedor vertical de compostagem (Figura 1), enquanto os aditivos XR e a DCD foram adicionados manualmente na superfície das leiras, no momento da aplicação dos DLS. A aplicação dos dejetos e dos aditivos nas leiras foi realizada semanalmente nas primeiras 8 semanas, sendo que o revolvimento das leiras foi realizado simultaneamente às aplicações dos DLS.

Além disso, no terceiro dia após cada aplicação de DLS e dos aditivos, efetuou-se um revolvimento complementar, para facilitar a aeração e a evaporação da água das leiras. Após a 8ª aplicação constatou-se excesso de umidade nas leiras com XR, e a aplicação de DLS e aditivos foi espaçada para 15 dias, mantendo os revolvimentos nesse período, em todos tratamentos. Entre da 9ª e a 11ª aplicação, os dejetos foram aplicados a cada 15 dias a fim de evitar a formação de chorume. Nas semanas em que não houve aplicação de DLS, realizaram-se dois revolvimentos. A partir da 20ª semana, quando foi realizada a última aplicação de DLS e aditivos (15ª aplicação), realizou-se um revolvimento por semana até a estabilização e maturação do composto, conforme indicado pela temperatura das leiras.

Para o cálculo do balanço de água, carbono (C) e nitrogênio (N) durante a compostagem foram coletadas e analisadas amostras de DLS em cada aplicação realizada e também do composto final em cada tratamento. Além das amostras de DLS também foram coletadas amostras do material sendo compostado em cada leira. Essas coletas foram realizadas sempre no dia anterior a cada revolvimento complementar, a uma profundidade de aproximadamente 40 cm da superfície de cada leira.

Logo após a coleta das amostras, as mesmas foram levadas até o laboratório para as seguintes determinações analíticas:

3.4.1 pH do composto:

A leitura de pH foi realizada em pHmetro após a agitação da mistura de 10 g de composto com 120 ml de água destilada, durante 30 minutos.

3.4.2 Nitrogênio mineral e total nos DLS e no composto:

A avaliação dos teores de amônio (NH_4^+) e nitrito + nitrato ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$) no material orgânico em processo de compostagem foi feita após a extração de 5 g de composto úmido com 80 ml de KCl 1M, através da agitação, durante 5 min, em agitador horizontal. O N mineral dos extratos foi determinado por

destilação, em destilador de arraste de vapor semimicro-Kjeldhal, e posterior titulação com H_2SO_4 diluído (TEDESCO, et al., 1995). Para a determinação do teor de N total, as amostras foram secas em estufa a 65°C , até massa constante, moídas e submetidas à combustão seca em Autoanalisador Elementar (Flash EA 1112).

A determinação dos teores de N amoniacal dos DLS, foi realizada por destilação em destilador de arraste de vapor semimicro-Kjeldhal e posterior titulação (TEDESCO, et al., 1995) do extrato resultante da adição de aproximadamente 2 g de DLS em tubos de destilação, aferindo-se o volume até 20 ml com água destilada. Para a determinação de N total pesou-se 1 g de amostra que foi submetida a oxidação úmida, na presença de ácido sulfúrico concentrado e mistura de digestão. Em sequência o N total do extrato resultante foi destilado da mesma forma como descrito para o N amoniacal.

3.4.3 Temperatura das leiras

O acompanhamento da temperatura das leiras e do ambiente foi realizado continuamente durante a compostagem, através de sondas termopares tipo K, acopladas a um data logger e inseridas a uma profundidade 0,4 m e representativa da leira.

3.4.4 Emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE).

As emissões de N_2O e CH_4 durante a condução do experimento foram avaliadas em câmaras estáticas, metálicas, com dimensões de 0,3 m de largura, 0,4 m de comprimento e 0,2 m de altura. As câmaras foram colocadas na superfície das leiras a uma profundidade de 0,15 m, sendo que cada repetição recebeu uma câmara. Na parte superior da câmara existiam duas saídas, uma para a coleta dos gases e outra onde um termohigrômetro era acoplado para o acompanhamento da temperatura e umidade relativa do ar, internas e externas à câmara.

As coletas de gases foram realizadas com seringas de polipropileno de 20 mL nos tempos de 0, 3, 6 e 9 minutos após a colocação das câmaras sobre a leira. Os gases coletados nas seringas foram transferidos para exetainers para posterior análise por cromatografia gasosa (cromatógrafo GC-2014, modelo Greenhouse). As coletas dos gases eram realizadas antes e após cada aplicação de DLS e dos aditivos e após cada revolvimento complementar das leiras, totalizando 4 coletas semanais.

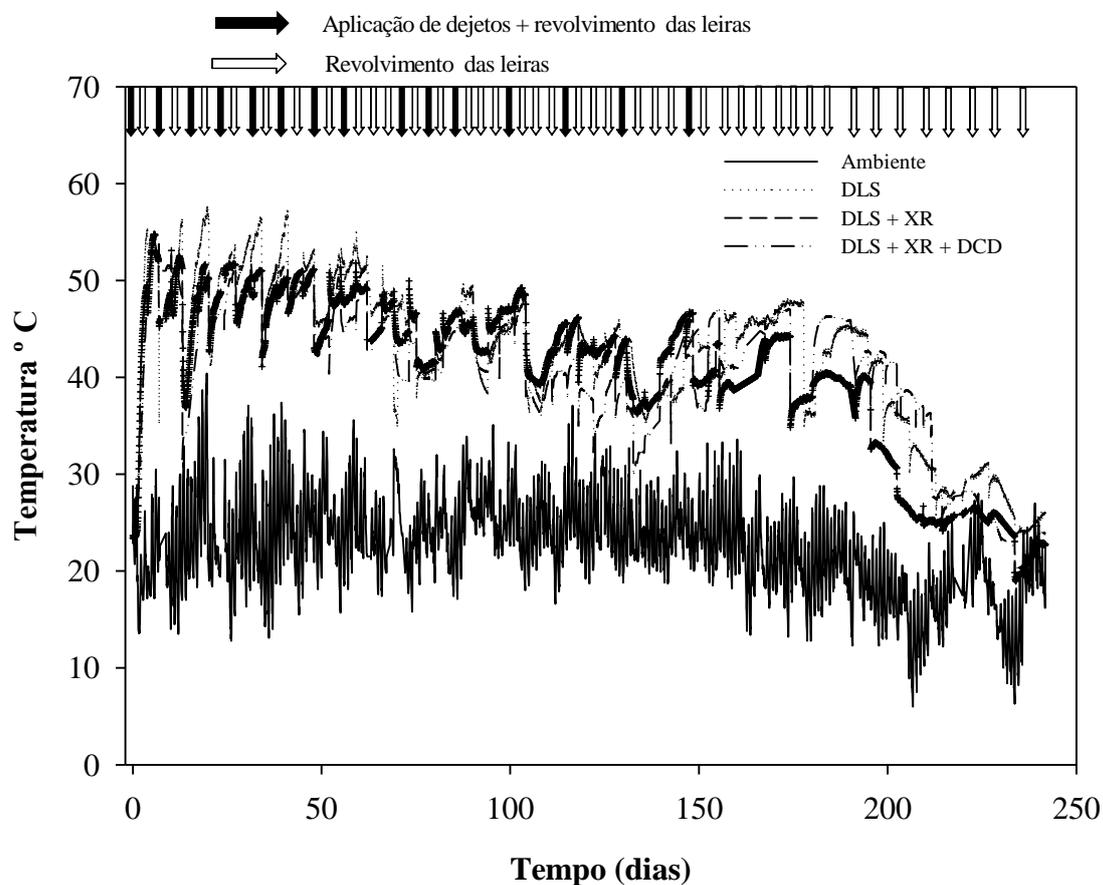
Os resultados foram submetidos à análise da variância (ANOVA) e comparados pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$) no programa SISVAR (Versão 5.3).

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Variação da temperatura, umidade e pH durante a compostagem

A partir da primeira aplicação de DLS, a temperatura das leiras já atingiu valores próximos a 55°C, superando, em média, a temperatura ambiente em 30°C (Figura 2). Esse aumento rápido da temperatura logo nos primeiros dias após a aplicação dos DLS está relacionado à adição de compostos orgânicos de fácil degradabilidade, tanto através dos DLS como do próprio material utilizado como substrato (BERNAL et al., 2009). A disponibilidade de carbono lábil e energia estimula a população microbiana decompositora, cuja atividade respiratória resulta na liberação de calor (BERTOLDI et al., 1983).

Figura 2. Temperatura das leiras e do ambiente durante o período de compostagem.



Durante os primeiros 60 dias, a temperatura das leiras variou de 23 a 60 °C, com valor médio de 50°C (Figura 5). Nesse período foram observadas as maiores oscilações nos valores de temperatura, com aumento após cada adição de DLS e redução brusca após cada revolvimento. Essa cinética na temperatura pode ser explicada em razão do aumento na produção de calor pela atividade microbiana no interior das leiras após cada adição de DLS e da liberação deste calor acumulado, quando estas eram submetidas ao revolvimento adicional. A magnitude destas oscilações diminuiu ao longo do tempo, como resultado da redução na disponibilidade de C e de energia. Isso explica também a redução gradativa observada na temperatura das leiras de compostagem.

No período entre 60 e 137 dias a temperatura média das leiras oscilou entre 35 e 52°C, com valor médio de 43°C, superando a temperatura média do ar em 19 °C. Já entre 137 dias, quando cessaram as aplicações de DLS, e 190 dias houve pouca variação na temperatura média das leiras. Após esse período ocorreu uma redução brusca na temperatura média das leiras, a qual atingiu 26°C aos 215 dias. Após 230 dias de compostagem, não foi detectada mais variação significativa entre a temperatura média das leiras e do ar (Figura 1), o que pode ser atribuído à exaustão da fonte de energia à população microbiana, indicando a maturidade (humificação) do composto (BERNAL et al., 2009).

Valores de temperatura superiores a 40°C durante a compostagem indicam a fase termofílica do processo (ZHU et al., 2004; BUSTAMATE et al., 2008), em que os microrganismos atuam na degradação de compostos orgânicos de estrutura complexa (BERNAL et al., 2009). No estudo de Tomati et al. (1995), 70% da lignina foi degradada até o final da fase termofílica, sendo que a degradação desse componente durante a fase de maturação foi negligível. A fase termofílica é considerada como de grande importância durante a compostagem, pois ela afeta tanto a velocidade de estabilização do composto como a sanitização do material orgânico que está sendo compostado. Embora autores como Zhu et al. (2004) e Bustamate et al. (2008) relatem que a fase termofílica da compostagem ocorra em temperaturas superiores a 40°C, Sharma et al. (1997) consideram que a sanitização do composto acontece apenas quando a temperatura for superior a 55°C. Como os dejetos de suínos apresentam uma grande diversidade de organismos potencialmente patogênicos, como *Escherichia coli*, *Salmonella sp.*, *Taenia saginata* e *Ascaris lumbricoides* (SÁ et al., 2014), a questão que permanece em aberto no presente estudo é como o processo automatizado de compostagem utilizado afetou a população destes organismos. Isso porque, contrariamente ao processo tradicional de compostagem, no processo automatizado ocorreram várias adições de DLS e também revolvimentos frequentes das leiras (Tabela 1), com reflexos sobre a temperatura das leiras. Na figura 1 se observa que apenas a leira do tratamento com DLS e sem aditivos apresentou valores superiores a 55°C e em apenas seis momentos, durante os primeiros 45 dias de compostagem. Portanto, é importante investigar em trabalhos futuros a

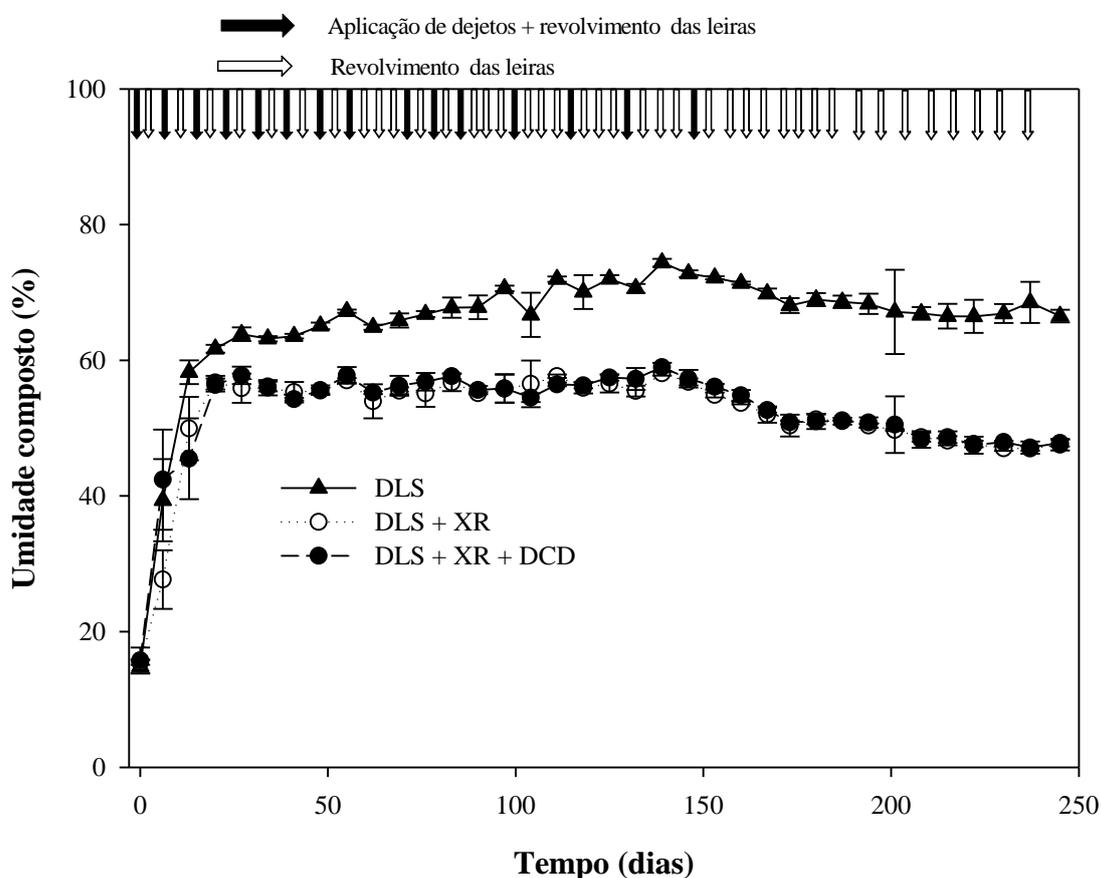
dinâmica da população de microrganismos patogênicos durante a compostagem automatizada. Além do efeito da temperatura na sanitização do composto, também é importante conhecer o comportamento dos patogênicos a medida que vai ocorrendo a exaustão do substrato na fase de maturação do composto.

De maneira geral, a temperatura das duas leiras com adição de XR aos DLS (DLS + XR e DLS + XR + DCD) foi inferior à temperatura da leira com uso exclusivo de dejetos (DLS). Na média de todo o período de compostagem, a redução da temperatura, proporcionada pela adição de XR, foi de 4°C. Esse efeito do XR na redução da decomposição do carbono (C) também foi observado por Doumer et al. (2011), porém em amostras de solo. É provável que o XR atue protegendo física e quimicamente o C orgânico do material sendo compostado, reduzindo a disponibilidade deste elemento aos microrganismos heterotróficos. A adição de biochar durante a compostagem de resíduos orgânicos adsorveu em sua estrutura carbono orgânico dissolvido, reduzindo a mineralização do C (AGYARKO-MINTAH et al., 2017).. Por apresentar características estruturais similares ao biochar (CHA et al., 2016), é provável que XR tenha promovido na compostagem o mesmo efeito observado por Doumer et al. (2011) no solo. Além disso, o XR reduziu a umidade do composto (Figura 2), o que pode ter proporcionado condições menos favoráveis à atividade microbiana do que no tratamento com aplicação apenas dos DLS (T1).

A adição de DCD aos DLS, juntamente com XR, durante a compostagem não afetou a temperatura, com exceção do período entre 110 a 150 dias, em que a temperatura da leira do tratamento DLS + XR + DCD foi 4 °C inferior à média dos outros dois tratamentos. As avaliações realizadas no presente estudo não permitem apontar os fatores que determinaram esse efeito da DCD sobre a temperatura, o qual necessita ser confirmado em estudos futuros. Segundo Amberger (2008) a DCD tem apenas efeito bacteriostático sobre as nitrificadoras, não afetando a população do demais procaríotos do solo e, por isso, não é de esperar que o produto tenha afetado negativamente o processo microbiano de decomposição do material orgânico durante a compostagem.

Quando à umidade das leiras, ela foi, em média, 27 % menor nos dois tratamentos com XR (Figura 3). A adição de XR aos DLS deve ter facilitado a aeração das leiras e, com isso, ter aumentado também a evaporação da água. Esse efeito também foi observado por Steiner et al. (2010) quando adicionaram biochar à compostagem de cama de aviário. A elevada capacidade do XR em absorver a fração líquida dos DLS também pode ter contribuído à redução da umidade das leiras.

Figura 3. Umidade das leiras em cada tratamento durante o período de compostagem. As barras de erro indicam os desvios padrões.

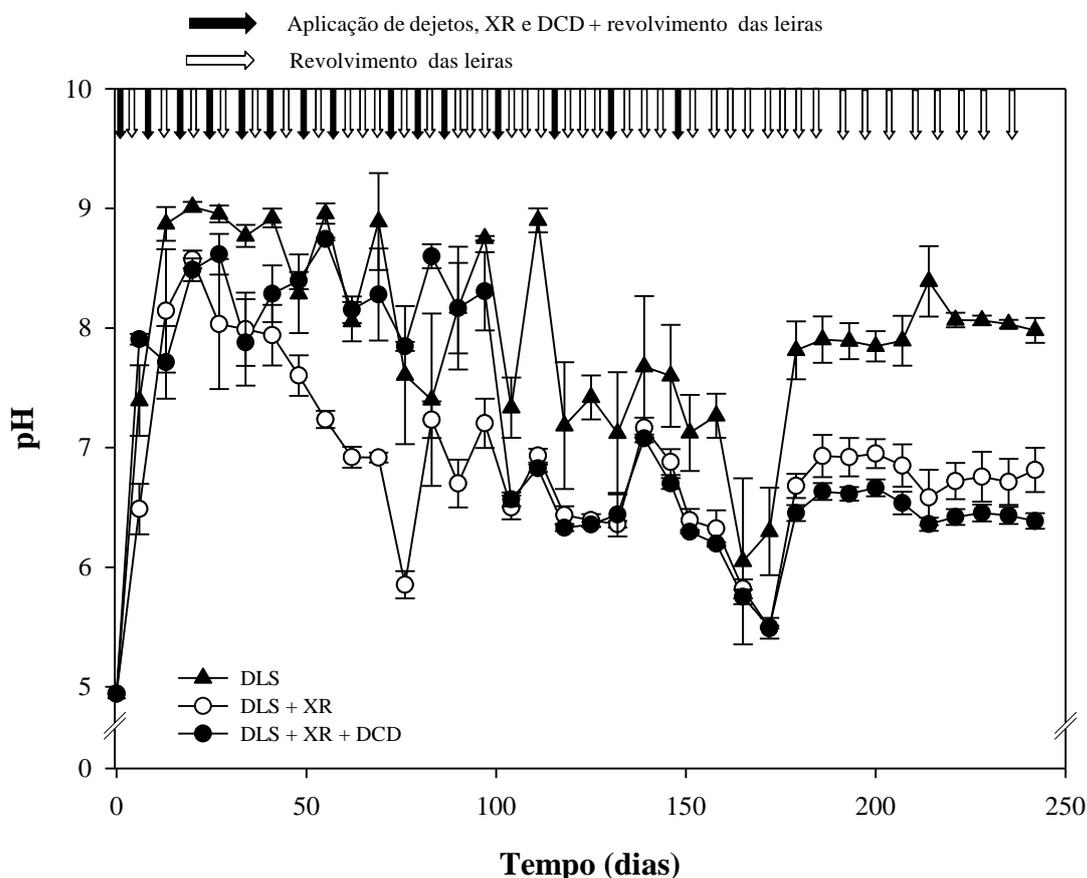


O pH inicial médio das leiras de compostagem foi de aproximadamente 4,9 (Figura 4). Observa-se que com a aplicação de DLS o pH aumentou rapidamente, atingindo, após a terceira adição de dejetos (21 dias), valores próximos a 8,6 nos tratamentos com aplicação de XR e XR + DCD e a 9,2 no tratamento com aplicação apenas de DLS. Esse efeito dos DLS no aumento do pH do material orgânico das leiras parece não estar ligado apenas ao pH dos

próprios dejetos, já que durante as três aplicações iniciais o pH dos DLS variou de 6,5 a 6,9 (Tabela 1). A formação de íons hidroxila (OH^-) durante a mineralização do N orgânico dos dejetos também deve ter contribuído a esse efeito observado no pH (CACERES et al., 2006).

Após esse aumento inicial, foram observadas grandes oscilações nos valores de pH, principalmente até os 110 dias de compostagem, em que o pH variou de 7,3 a 9,0 no tratamento DLS, de 6,5 a 8,6 no tratamento DLS + XR e de 6,6 a 8,7 no tratamento DLS + XR + DCD. Essa grande variação no pH das leiras pode ser atribuída às adições frequentes de DLS, seguidas de revolvimentos. A introdução de O_2 nas leiras, através dos revolvimentos, juntamente com a mistura dos DLS do exterior para o interior das leiras, podem ter estimulado a degradação microbiana de compostos orgânicos, resultando na produção de CO_2 que, ao se dissolver na fase líquida do composto, forma bicarbonato (HCO_3^-) e o íon H^+ , reduzindo o pH (CACERES et al., 2006). Além disso, a decomposição microbiana dos constituintes orgânicos mais lábeis dos DLS resulta na produção de ácidos orgânicos e na consequente redução do pH do composto (HUANG et al., 2004). Nas cinco avaliações realizadas após cessarem as adições de DLS e de aditivos nas leiras ocorreu uma tendência de redução no pH das mesmas, o qual atingiu, aos 170 dias, valores de 6,3 no tratamento DLS e 5,5 na média dos tratamentos com XR. Porém, na amostragem seguinte, o pH aumentou novamente, atingindo valores próximos a 6,8 nos tratamentos com XR e 7,6 no tratamento DLS, permanecendo relativamente constantes até o final do experimento. Essa estabilização do pH ao final da compostagem é um indicativo da fase de cura ou maturação do composto (CACERES et al., 2006).

Figura 4. Variação no pH das leiras durante compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos. As barras indicam o desvio padrão.



A adição do XR aos DLS reduziu o pH da leira do tratamento DLS + XR na maioria das avaliações realizadas, mas principalmente entre 45 e 110 dias (Figura 3), onde o pH foi, em média, 0,8 unidades menor do que no tratamento DLS. Esse resultado pode ser atribuído ao pH ácido do XR e também ao fato do XR ter reduzido a presença de NH_3 na leira (Figura 4 do capítulo 1). A redução do pH durante a compostagem também é relatada em outros estudos, porém com o uso de biochar (CHEN et al., 2010). Para esses autores, o biochar pode reter o gás NH_3 em sua estrutura, inibindo a sua dissolução na solução aquosa do composto e, por consequência, a formação do íon OH^- . Além disso, o biochar adsorve o íon NH_4^+ em sua área superficial, reduzindo a sua dissociação a NH_3 (AGYARKO-MINTAH et al., 2017). É provável que esses mesmos mecanismos tenham ocorrido com o uso do XR no presente estudo, reduzindo o pH do composto.

Na presença da DCD (DLS + XR + DCD), o pH apresentou um comportamento distinto daquele observado sem a DCD (DLS + XR), principalmente nos primeiros 100 dias de compostagem, onde o pH médio com DCD superou aquele da leira sem DCD em aproximadamente 0,9 unidades. Esse efeito da DCD no pH, compensando em parte o poder acidificante do XR, pode estar relacionado ao efeito inibitório da DCD sobre o processo microbiano de nitrificação, mantendo o N amoniacal na forma de NH_4^+ (LUO et al., 2013), conforme será apresentado no próximo ítem.

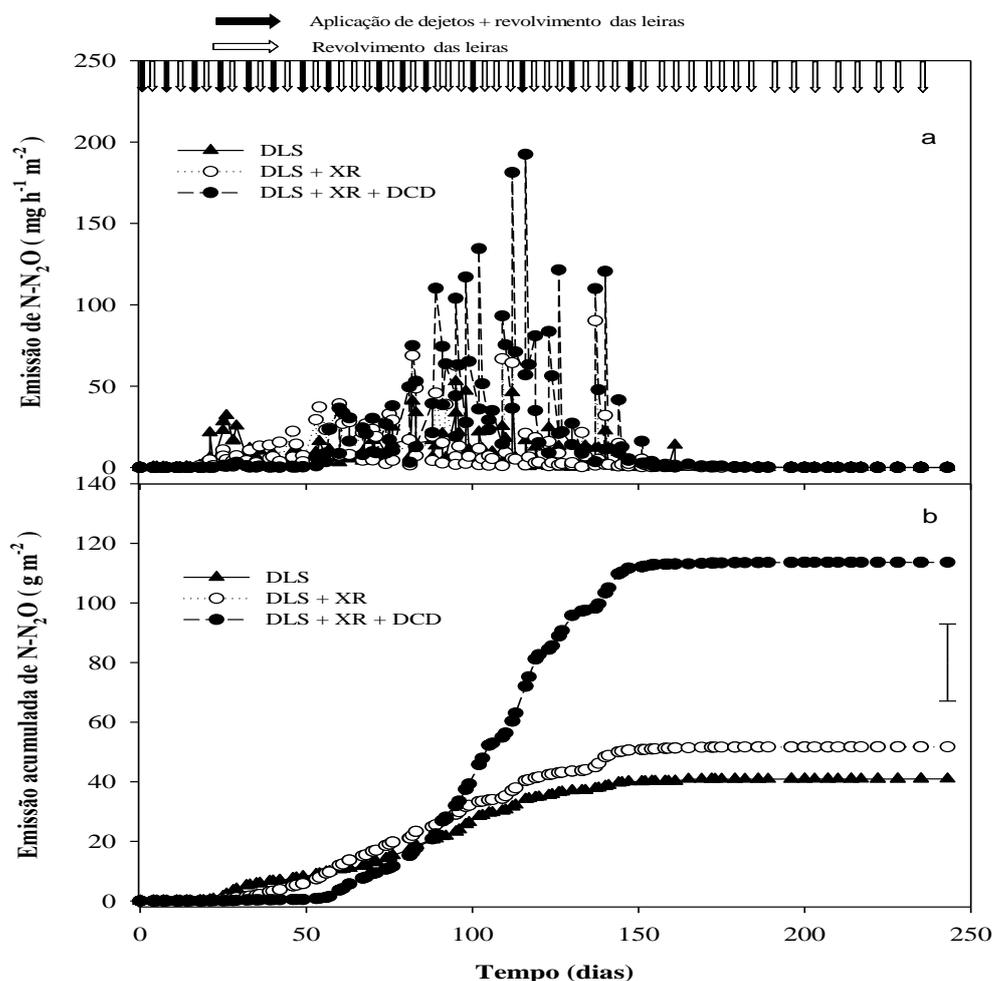
Na média de todo o período experimental, o pH da leira com XR foi inferior (6,8) ao pH das leiras com DLS (7,8) e com adição de DCD (7,1). Considerando apenas o período após cessarem as adições de DLS (137 a 245 dias), observa-se que o efeito do XR na redução do pH é ainda mais pronunciado, sendo que ao final da compostagem o pH da leira do tratamento DLS foi próximo a 8,0, enquanto o pH médio das duas leiras com adição de XR foi de 6,5. Esses resultados evidenciam que, mesmo cessando a adição do XR nas leiras, o seu efeito na redução do pH persistiu.

3.5.2 Emissão de óxido nitroso

A produção de óxido nitroso (N_2O) durante o processo de compostagem pode ocorrer através dos processos microbianos de nitrificação e desnitrificação, dependendo da disponibilidade de O_2 . Na primeira etapa da nitrificação, o N_2O pode ser produzido através da degradação química da hidroxilamina (NH_2OH) (JIANG et al., 2016). Ainda durante a nitrificação, algumas bactérias podem reduzir o nitrito (NO_2^-) até N_2O quando a disponibilidade de O_2 é reduzida, num processo denominado de nitrificação desnitrificante. Já em condições de anaerobiose, algumas bactérias anaeróbicas facultativas podem reduzir o nitrato (NO_3^-) até N_2 através da desnitrificação (EL KADER et al., 2007; JIANG et al., 2011; TSUTSUI et al., 2013;), sendo o N_2O um intermediário desse processo. Como resultado destes processos microbianos, 0,4 a 9,9 % do N total pode ser perdido via N_2O durante a compostagem de dejetos de animais (TSUTSUI et al., 2015).

A ocorrência dos processos de nitrificação e desnitrificação foi evidenciada por Tsutsui et al. (2013) durante a compostagem de dejetos de bovinos. Ao compostarem dejetos de suínos, Jiang et al. (2011) constataram que a emissão de N_2O observada no início do processo provavelmente tenha ocorrido via nitrificação, já que o conteúdo de NO_2^-/NO_3^- dos materiais compostados não era suficiente para explicar as altas emissões iniciais de N_2O da compostagem. Conforme El Kader et al. (2007), a disponibilidade de oxigênio, a temperatura e o pH são os principais fatores que afetam a produção de N_2O , durante a nitrificação e a desnitrificação.

Figura 5. Fluxos de $N-N_2O$ (a) e emissão acumulada de $N-N_2O$ (b) para a atmosfera durante o período de compostagem dos dejetos líquidos de suínos. A barra de erro indica a diferença mínima significativa pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

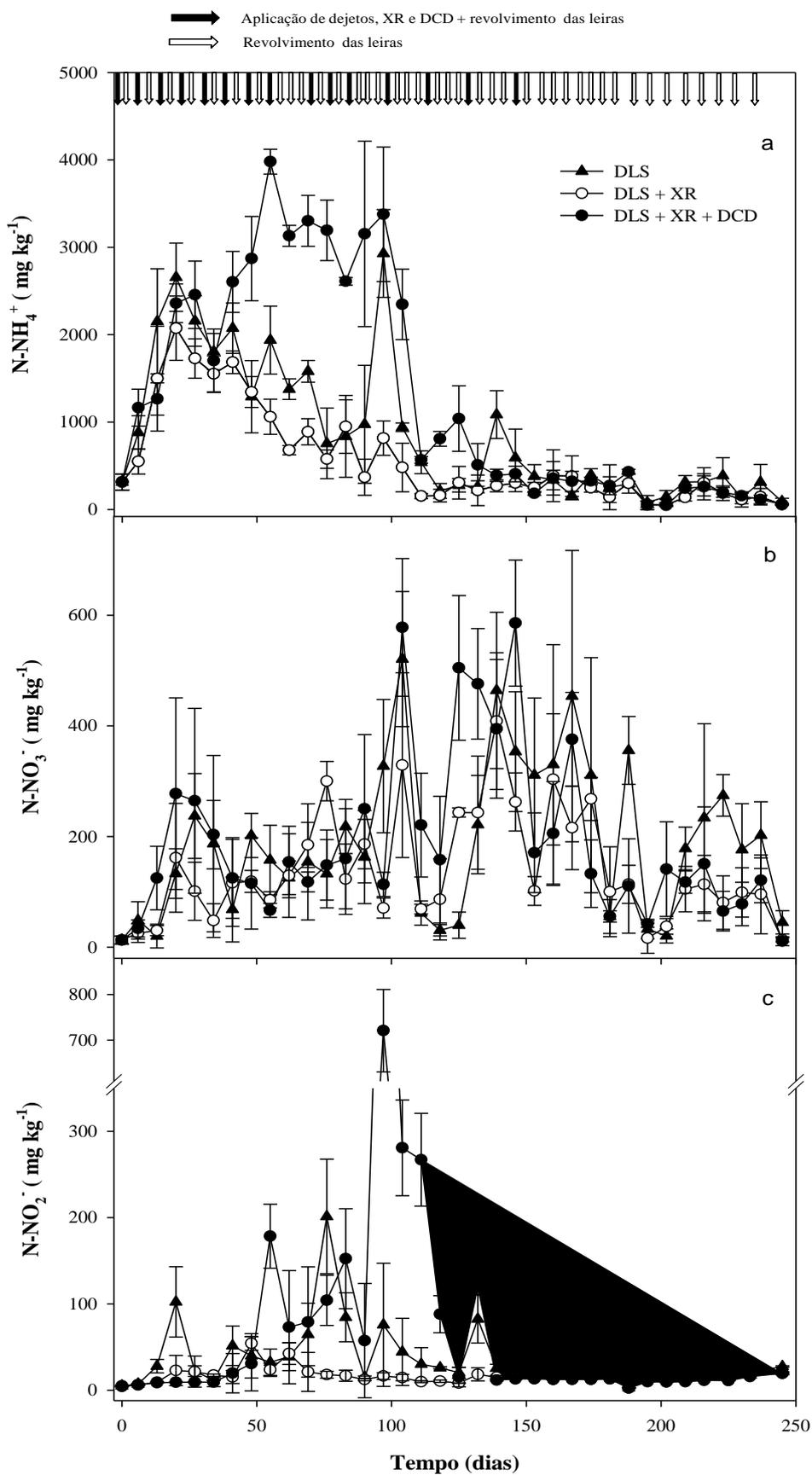


No presente estudo, as emissões de N_2O foram baixas em todos os tratamentos no início do experimento, até o 25º dia (Figura 5), provavelmente em função dos baixos teores de NO_3^- nas leiras de compostagem (Figura 6b). A alta atividade microbiana de heterotróficos na fase inicial da compostagem deve ter limitado a disponibilidade de O_2 às bactérias nitrificadoras, as quais são estritamente aeróbicas. A partir do 25º dia, as adições frequentes de N amoniacal através dos dejetos proporcionaram o acúmulo de NH_4^+ (Figura 6a) e NO_3^- (Figura 6b) no composto, o que resultou no aumento nas emissões de N_2O , com exceção no tratamento com a presença do inibidor de nitrificação (DCD).

Na figura 4a se observa que, com exceção do período entre 20 e 30 dias, em que os fluxos de N_2O foram maiores no tratamento com uso exclusivo de dejetos (DLS), na maioria das demais avaliações realizadas até cessarem as aplicações de DLS nas leiras, aos 137 dias de compostagem, a adição de XR resultou em maiores fluxos de N_2O . Esse efeito do XR, aumentando a produção e emissão de N_2O , deve estar relacionado ao fato do aditivo ter preservado maiores quantidade de N amoniacal nas leiras (Figura 6a), o que disponibilizou maior quantidade de substrato às bactérias nitrificadoras e desnitrificadoras, responsáveis pela produção dessa forma gasosa de N.

O uso da DCD inibiu a nitrificação até o 53º dia de experimento, conforme indicado pela manutenção do N na forma amoniacal. Após esse período, mesmo com novas aplicações de DCD, começaram a aumentar as emissões de N_2O , que se manteve com picos mais acentuados que os demais tratamentos até 140 dias. A partir de 50 dias, as aplicações de dejetos e materiais foram espaçadas em intervalos de 15 dias, o que deve ter adaptado a população microbiana a degradar a molécula orgânica da DCD, resultando na perda da sua eficiência. Além disso, de acordo com Luo et al. (2013) e Jiang et al. (2016), durante a fase termofílica, acima de 45°C, (Figura 1) ocorre uma rápida degradação da molécula da DCD. Observa-se que com a redução na frequência de uso da DCD, aumentaram os teores de NO_3^- (Figura 6b) e de NO_2^- (Figura 6c), o que explica o aumento observado nas emissões de N_2O .

Figura 6. Teores de N-NH_4^+ (a), N-NO_3^- (b) e N-NO_2^- (c) nas leiras durante o período de compostagem. As barras indicam o desvio padrão.



Um aspecto a destacar é que os maiores picos nas emissões de N_2O ocorreram, geralmente, após os revolvimentos realizados. Esse padrão de emissão também foi observado em outros estudos (EL KADER et al., 2007; JIANG et al., 2011; JIANG et al., 2016), sendo atribuído à desnitrificação do NO_3^- , cuja transferência de regiões aeróbicas para regiões anaeróbicas, no interior da leira, é facilitada pelo revolvimento das leiras.

Após cessarem as aplicações de dejetos ocorreu uma redução nas emissões de N_2O , embora os teores de NO_3^- se mantiveram elevados. Era esperado que esse comportamento culminasse com alta emissão de N_2O , o que não foi observado. Provavelmente, nesse período, possa ter ocorrido a desnitrificação completa até N_2 , a qual não foi avaliada no presente trabalho. Em um sistema de compostagem de DLS, Angnes et al. (2013) encontraram correlação significativa entre as perdas de N não contabilizadas com genes envolvidos na desnitrificação completa, evidenciando a formação de N_2 . Outra possibilidade é que, com a falta de aporte de C prontamente disponível através dos DLS, tenha ocorrido a exaustão de substrato à síntese celular e produção de energia por parte das bactérias desnitrificadoras, resultando no acúmulo de NO_3^- na pilha de compostagem.

Até os 100 dias de compostagem, a emissão acumulada de N_2O não diferiu entre os tratamentos (Figura 4b). No entanto, a partir dos 100 dias, a emissão do tratamento com DLS + XR + DCD foi significativamente maior que os tratamentos DLS + XR e DLS, sendo que ao final da compostagem o tratamento com DCD emitiu $113,6 \text{ g N-N}_2\text{O m}^{-2}$ (146 %) mais do que a média dos tratamentos sem DCD. As maiores emissões de N_2O no tratamento com DCD podem ser explicadas pelas maiores quantidades de NO_3^-/NO_2^- encontradas na leira que recebeu o inibidor de nitrificação. Esse efeito da DCD, contrário ao esperado, precisa ser confirmado em trabalhos futuros, procurando identificar as causas da perda de eficiência do inibidor ao longo do processo de compostagem.

A proporção do N total adicionado, via substrato e DLS, e que foi emitida na forma de $N-N_2O$ foi pequena, variando de 0,55% no tratamento DLS a 1,09 % no tratamento DLS + XR + DCD (Tabela 2). Provavelmente, a maioria do N

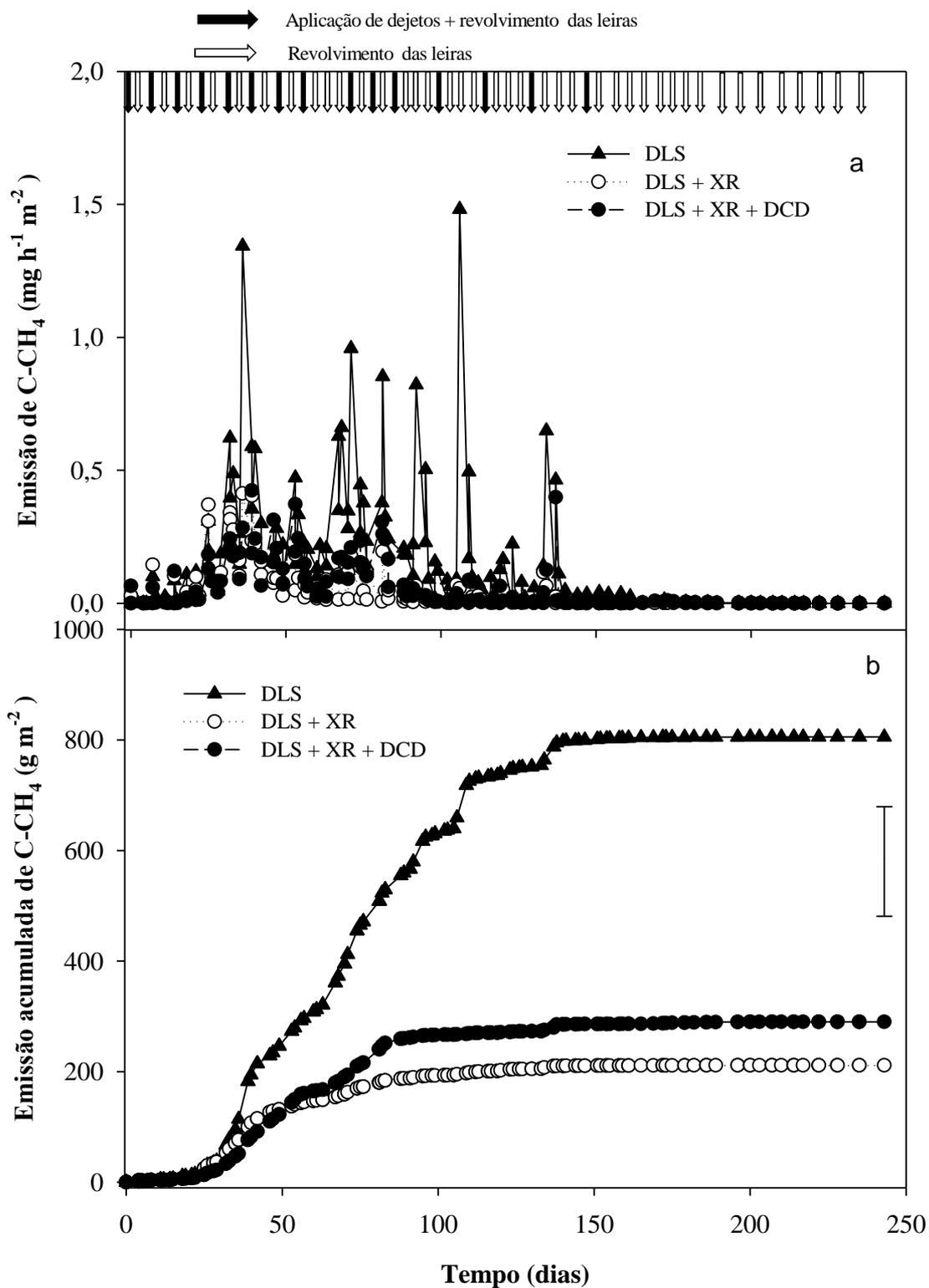
tenha sido perdida na forma de N_2 , via desnitrificação completa, conforme sugerem os resultados de Angnes et al. (2013).

3.5.3 Emissão de metano

Os fluxos de CH_4 foram baixos na fase inicial da compostagem e aumentaram a partir do primeiro mês, sendo que os maiores picos desse GEE ocorreram na leira do tratamento com aplicação exclusiva de DLS e até os 137 dias (Figura 6a). Como a produção de CH_4 por bactérias metanogênicas é um processo estritamente anaeróbico, o aumento dos fluxos desse gás a partir de 30 dias indica que o revolvimento periódico das leiras não foi capaz de manter o sistema em condições totalmente aeróbicas. A produção de CH_4 é um processo microbiano complexo, resultante da ação interativa de vários grupos microbianos (Jiang et al., 2013), e a detecção desse gás já nos primeiros 40 dias pode indicar que a sua origem foi o próprio CH_4 presente nos próprios DLS no momento da sua adição nas leiras. Com a evolução da compostagem, a adição frequente de C solúvel com os DLS, aliada ao consumo de O_2 pela ação de microrganismos heterotróficos, criou as condições para o aumento na produção de CH_4 em microsítios anaeróbicos das leiras e na sua emissão para a atmosfera.

A adição do XR aos DLS em cada aplicação realizada até os 137 dias de compostagem reduziu os fluxos de C- CH_4 (Figura 6a), sendo que ao final do período (245 dias) a emissão acumulada de C- CH_4 (Figura 6b) na leira com DLS foi 3,5 vezes maior do que a média das leiras com uso XR. Esse efeito do XR na redução desse GEE é de grande importância ambiental, uma vez que ele apresenta um potencial de aquecimento global (PAG) cerca de 25 vezes superior ao do CO_2 (Jiang et al., 2011). A razão mais provável para essa redução na emissão acumulada de C- CH_4 provocada pelo XR deve estar relacionada à redução do pH, provocada pelo XR (Figura 4), o que deve ter inibido a ação das bactérias metanogênicas.

Figura 7. Fluxos de C-CH₄ (a) e emissão acumulada de C-CH₄ (b) para a atmosfera durante o período de compostagem dos dejetos líquidos de suínos. A barra de erro indica a diferença mínima significativa pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).



No presente trabalho, no período entre 30 e 150 dias de compostagem, onde ocorreram as maiores emissões de CH_4 (Figura 7a), o pH no interior da leira do tratamento com adição de XR (DLS + XR) oscilou entre 6,0 e 7,8, sendo 1,1 unidades menor do que o pH da leira com aplicação apenas de dejetos (DLS) (Figura 4). Porém, conforme resultados de Liu et al. (2008), o pH mais favorável à produção de CH_4 situa-se na faixa de 7,1 a 7,2. O fato do uso de XR + DCD ter preservado maior quantidade de N amoniacal (Figura 5a) também pode ter contribuído para o resultado observado, uma vez que teores elevados de nitrogênio amoniacal podem afetar negativamente a metanogênese (SUNG; LIU, 2003; LUO et al., 2013).

Apesar das maiores doses de dejetos terem sido aplicadas durante os primeiros 30 dias (Quadro 1) o teor de sólidos totais dos dejetos era baixo, o que pode explicar os baixos fluxos de CH_4 nesse período. Além disso, a produção de CH_4 ocorre sob condições estritamente anaeróbicas e através da ação interativa de diversos grupos bacterianos, o que pode explicar essa fase lag observada na emissão de CH_4 . Com o aumento dos teores de sólidos totais nos DLS adicionados entre 30 e 150 dias, observou-se aumento nos fluxos de CH_4 , cuja produção deve ter sido favorecida também pelo aumento no teor de umidade das pilhas de compostagem (Figura 3) o que, provavelmente, criou condições anaeróbicas, favoráveis à ação das bactérias metanogênicas. Em outros estudos, a diminuição da concentração de oxigênio, criando sítios de anaerobiose no interior das pilhas, na fase inicial de compostagem, também aumentou a produção e emissão de CH_4 (Fukumoto et al., 2003; Shen et al., 2011; Jiang et al., 2013).

Os maiores picos de emissão de CH_4 ocorreram após as aplicações de DLS, com revolvimento simultâneo das leiras (Figura 6a). Com a aplicação de DLS ocorre o incremento de umidade e C disponível para as bactérias metanogênicas no interior das leiras. Além disso, o revolvimento favorece a liberação do CH_4 no interior das leiras de compostagem (Chiumenti et al., 2007). Cabe destacar que, além do CH_4 produzido pela ação conjunta de diversos grupos bacterianos no interior das pilhas de compostagem, parte do CH_4 emitido poderia estar dissolvido nos próprios DLS, conforme tem sido

observado em alguns estudos de campo, onde ocorrem picos elevados de CH₄ logo após a aplicação de DLS (SHERLOCK et al., 2002).

O fato de terem cessado as aplicações de DLS e, portanto, a redução na disponibilidade de substrato a todos os grupos bacterianos envolvidos na metanogênese, justifica as baixas emissões de CH₄ detectadas após 150 dias e até o final do experimento nos três tratamentos. Embora a umidade das leiras tenha sido elevada, proporcionado um ambiente anaeróbico favorável à metanogênese, esse processo deve ter sido limitado pela falta de substrato disponível, ratificando resultados de outros autores (JIANG et al., 2011; JIANG et al., 2013).

A emissão acumulada de C-CH₄ ao final da compostagem variou de 211 g m⁻² na leira com DLS e XR a 805 g m⁻² na leira com DLS (Figura 6b), o que corresponde a 0,15 e 0,62 % da quantidade total de C adicionada nas leiras, respectivamente (Tabela 2). Esse fator de emissão de CH₄ para a compostagem de DLS sem uso de XR é próximo daquele encontrado por Luo et al. (2013) e Jiang et al. (2013).

Tabela 2. Quantidades adicionadas de carbono (C) e nitrogênio (N) com os dejetos líquidos de suíno (DLS) e substrato e quantidades de C e N perdidas nas formas de CH₄ e N₂O

Tratamento	C adicionado Total		N adicionado total		C emitido	N emitido	C total final	N total final
	DLS	Substrato + Aditivos*	DLS	Substrato + Aditivos**	C-CH ₄	N-N ₂ O		
	-----kg leira ⁻¹ -----		-----		--kg leira ⁻¹ --	--g leira ⁻¹ ---	-----kg leira ⁻¹ ---	
DLS	114,5	531	34,7	2,8	4,0	204,7	83,0	15,1
DLS + XR	114,5	597,6	34,7	6,1	1,1	258,4	195,4	17,2
DLS + XR + DCD	114,5	602,4	34,7	17,2	1,4	568,1	195,1	18,6

* Quantidade de C adicionada pelo Xisto Retortado (XR) e Dicianodiamida (DCD): 66,6 e 4,8 kg leira⁻¹, respectivamente.

** Quantidade de N adicionada pelo XR e DCD: 3,3 e 11,1 kg leira⁻¹, respectivamente.

3.6 CONCLUSÕES

O uso combinado de xisto retornado e dicianodiamida não foi eficiente na mitigação da emissão de óxido nitroso em sistema de compostagem automatizado de dejetos de suínos.

A adição xisto retornado durante a compostagem reduziu as emissões de metano para a atmosfera.

3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBERGER, A. Research on dicyandiamide as a nitrification inhibitor and future outlook, **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 20:19-20, 1933-1955, 2008.
- ANGNES, G.; NICOLOSO, R. S.; SILVA, M. L. B. da; OLIVEIRA, P. A. V. de; HIGARASHI, M. M.; MEZZARI, M. P. & MILLER, P. R. M. Correlation denitrifying catabolic genes with N₂O and N₂ emissions from swine slurry composting. **Bioresource Technol.**, 140:368-375, 2013.
- BERG, W.; BRUNSCH, R. & PAZSICZKI, I. Greenhouse gas emissions from covered slurry compared with uncovered during storage. **Agr.Ecosyst.Environ.**, 112:129-134, 2006.
- CASSOL, P.C. et al. Disponibilidade de macronutrientes e rendimento de milho em Latossolo fertilizado com dejetos de suíno. **R. Bras. Ciência. Solo**, 36:1911-1923, 2013.
- CHAVES, L; VASCONCELOS, A. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. Revista Brasileira de **Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 1, mar. 2006.
- CHIUMENTI, A.; BORSO, F. D.; RODAR, T. & CHIUMENTI, R. Swine manure composting by means of experimental turning equipment. **Waste Manage.**, 27:1774-1782, 2007.

- DE CONTI, L. et al. Soil solution concentrations and chemical species of copper and zinc in a soil with a history of pig slurry application and plant. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 216, p. 374-386, 2016.
- EL KADER, N. A.; ROBIN, P.; PAILLAT, J.-M & LETERME, P. Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting. **Bioresource Technol.**, 98:2619-2628, 2007.
- FUKUMOTO, Y.; OSADA, T.; HANAJIMA, D. & HAGA, K. Patterns and quantities of NH₃, N₂O and CH₄ emissions during swine manure composting without forced aeration-effect of compost pile scale. **Bioresource Technol.**, 89:109-114, 2003.
- GIACOMINI, S. J.; AITA, C. Uso de dejetos de animais em sistemas agrícolas. In: ALVES, B. J. R. et al. (ed). Manejo de sistemas agrícolas: impacto no seqüestro de C e nas emissões de gases de efeito estufa. Porto Alegre: **Genesis**, 2006. cap. 8, p. 171-199.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo Agropecuário. Produção da pecuária municipal 2010. Disponível em www.ibge.gov.br , acesso em 10 de março de 2012.
- Inter-governmental Panel on Climate Change (IPCC)**, 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fourth Assessment Report of the IPCC, Geneva, Switzerland, 104 p.
- JIANG, T.; MAA, X.; TANG, Q. et al. Combined use of nitrification inhibitor and struvite crystallization to reduce the NH₃ and N₂O emissions during composting. **Bioresour. Technol.** 2016.
- JIANG, T.; SCHUCHARDT, F.; LI, G. X.; GUO, R. & ZHAO, Y. Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting. **J. Environ. Sci.**, 23:1754-1760, 2011.
- JIANG, T.; SCHUCHARDT, F.; LI, G. X.; GUO, R. & LUO, Y. M. Gaseous emissions during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. **Chemosphere**, 90:1545-1551, 2013.
- KADER, N. A. E.; ROBIN, P.; PAILLAT, J.; LETERME, P. Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting. **Bioresource Technology**, 98: 2619-2628. 2007.

- LUO, Y.; LI, G.; LUO, W.; SCHUCHARDT, F.; JIANG, T. & XU, D. Effect of phosphogypsum and dicyandiamide as additives on NH₃, N₂O and CH₄ emissions during composting. **J. Environ. Sci.**, 25:1338–1345, 2013.
- LIU, C.-f.; YUAN, X.-z.; ZENG, G.-m.; LI, W.-w.; LI, J. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Bioresource Technol.**, 99:882-888, 2008.
- MIOTTO, D. M. M.; MACHADO, N. R. C. F. Utilização de xisto retornado como matéria-prima em síntese de zeólitas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 28, n. 1, p. 39-45, jan/jun. 2006.
- MKHABELA, M.S.; GORDON, R.; BURTON, D.; SMITH, E.; MADANI, A. The impact of management practices and meteorological conditions on ammonia and nitrous oxide emissions following application of hog slurry to forage grass in Nova Scotia. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 130: 41-49, 2009.
- MOSET, V.; CERISUELO, A.; SUTARYO, S. & MOLLER, H. B. Process performance of anaerobic co-digestion of raw and acidified pig slurry. **Water Res.**, 46:5019-5027, 2012.
- OTTOSEN, L. D. M.; POULSEN, H. V.; NIELSEN, D. A.; FINSTER, K.; NIELSEN, L. P. & REVSBECH, N. P. Observations on microbial activity in acidified pig slurry. **Biosystems Eng.**, 102:291-297, 2009.
- PARK, K.-H.; JEON, J. H.; JEON, K. H.; KWAG, J. H. & CHOI, D. Y. Low greenhouse gas emissions during composting of solid swine manure. **Anim. Feed Sci. Tech.**, 166-167:550-556, 2011.
- PEREIRA, H. S.; VITTI, G. C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, v. 22, n. 2, p. 317-322, abr./jun. 2004.
- PETERSEN, S. O.; ANDERSEN, A. J. & ERIKSEN, J. Effects of cattle slurry acidification on ammonia and methane evolution during storage. **J. Environ. Qual.**, 41:88-94, 2012.
- PIMENTEL, P.M. et al. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**. v. 52, p.194-199, 2006.
- PORTMANN, R. W.; DANIEL, J. S.; RAVISHANKARA, A. R. Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases.

- Philosophical Transport the Royal Society. B**, v.367, p.1256-1264, 2012.
- SÁ, M. F., et al. Population dynamics during composting of fecal automated pig slurry. **Arq. bras. med. vet. zootec** 66.4 (2014): 1197-1206.
- SCHERER, E.E.; NESI, C.N. & MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas da Região Oeste Catarinense. **R. Bras. Ciência. Solo**, 34:1375-1383, 2010.
- SCHIRMANN, J. et al. Inibidor de nitrificação e aplicação parcelada de dejetos de suínos nas culturas do milho e trigo. **R. Bras. Ciência. Solo**, 37:271-280, 2013.
- SHEN, Y.; REN, L.; LI, G.; CHEN, T. & GUO, R. Influence of aeration on CH₄, N₂O and NH₃ emissions during aerobic composting of a chicken manure and high C/N waste mixture. **Waste Manage.**, 31:33-38, 2011.
- SHERLOCK, R. R.; SOMMER, S. G.; KHAN, R. Z.; WOOD, C. W.; GUERTAL, E. A.; FRENEY, J. R.; DAWSON, C. O.; CAMERON, K. C. Ammonia, Methane and Nitrous Oxide Emissions from Pig Slurry Applied to a Pasture in New Zealand . **J. Environ. Qual.**, 31:1491-1501, 2002.
- SINGH, J. et al. The role of inhibitors in the bioavailability and mitigation of nitrogen losses in grassland ecosystems. **Developments in Soil Science**, v. 32, cap. 15, 2008.
- SUNG, S. W. & LIU, T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. **Chemosphere**, 53:43-52, 2003.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2. ed. Porto Alegre, **UFRGS**, 1995. 174p.
- THOMPSON, A. G.; WAGNER-RIDDLE, C. & Fleming, R. Emissions of N₂O and CH₄ during the composting of liquid swine manure. **Environ. Monit. Assess.**, 91:87-104, 2004.
- TSUTSUI, H.; FUJIWARA, T.; MATSUKAWA, K. & FUNAMIZU, N. Nitrous oxide emission mechanisms during intermittently aerated composting of cattle manure. **Bioresource Technol.**, 141:205-211, 2013.

4. CONCLUSÃO GERAL

A adição de xisto retornado a compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos favorece a redução das perdas de nitrogênio, por volatilização de amônia, e carbono, por emissão de metano. Porém, para óxido nitroso, ao misturar dicianodiamida e xisto retornado não teve efeito positivo na redução desse potente gás de efeito estufa.

5. DISCUSSÃO GERAL E SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

O xisto retornado apresentou maior eficiência que a zeólitas estilbita e o biocarvão na mitigação das perdas de N, por volatilização de amônia, durante compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos. O efeito de reduzir o pH do ambiente atrelado as características estruturais do xisto retornado possibilitaram sua maior eficiência durante as avaliações. Embora o uso de xisto retornado durante a compostagem tenha reduzido em aproximadamente 36% as emissões de NH_3 , essa foi responsável por somente 4,1 e 2,3 % das perdas totais de N, respectivamente nos tratamentos sem e com XR, durante o processo de compostagem. Quando somadas às perdas de N na forma de óxido nitroso ($\text{N-N}_2\text{O}$), a perda total de N na forma desses dois gases corresponde a 4,9 e 3,3 % das perdas totais de N, respectivamente, nos tratamentos sem e com XR.

Quanto as emissões de metano também ficou evidenciada a eficiência do xisto retornado em reduzir as perdas desse gás. Também fica evidente que a ação acidificante do xisto retornado provocou interferência durante o processo de metanogênese. Em ambientes com pH menor as bactérias metanogênicas são prejudicadas.

Quando avaliada as emissões do, principal gás de efeito estufa, óxido nitroso pode-se verificar que a premissa de que a utilização da dicianodiamida (DCD) iria mitigar as perdas de gás, não se concretizou. Por ser tratar de experimento em escala de plataforma de compostagem e de dimensões maiores, provavelmente, ocorreu uma adaptação das bactérias nitrificadoras à DCD. Esse fato aliado a períodos maiores sem aporte de DCD no sistema proporcionou perda da eficiência.

Conforme abordado nos capítulos da tese, as perdas mensuradas de gases podem estar subestimadas, provocando incertezas nos balanços de nutrientes. Isso pode estar relacionado as metodologias utilizadas que não conseguem estratificar as formas gasosas que estão sendo perdidas. Na literatura as incertezas no balanço de N se deve à desnitrificação completa até N_2 , a qual normalmente não é determinada devido a dificuldades metodológicas para tal. De acordo com Angnes et al. (2013) contabilizaram em 79,1% as perdas de N na forma de N_2 , em estudo similar a esse. Estudos futuros mais direcionados às estimativas ou determinações das emissões de N_2 em compostagem são necessários a fim de precisar melhor os balanços de N.

Frente ao exposto, sugerem-se as seguintes temáticas para estudos futuros visando à mitigação das emissões gasosas durante a compostagem de DLS:

- Repetir o presente trabalho diminuindo a escala;
- Testar diferentes aditivos, como o ácido sulfúrico, clorídrico, soro de leite, ácido acético, ácido láctico, entre outros;
- Avaliar a periodicidade de aplicação de DLS e de revolvimentos;
- Testar diferentes proporções e granulometrias de substratos;
- Testar diferentes metodologias para avaliar as emissões gasosas;
- Utilizar técnicas para mensurar as emissões de N_2 .

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- AGYARKO-MINTAH, E.; COWIE, A.; ZWIETEN, L. V.; SINGH, B. P.; SMILLIE, R.; HARDEN, S.; FORNASIER, F. Biochar lowers ammonia emission and improves nitrogen retention in poultry litter composting. **Waste Management** 61 (2017) 129–137.
- AKANBI, W.B.; TOGUN, A.O. The influence of maize–stover compost and nitrogen fertilizer on growth, yield and nutrient uptake of amaranth. **Scientia horticultrae**, v.93, p.1-8, 2002.
- BAUTISTA, J.M.; KIM, H.; AHN, D.-H.; ZHANG, R.; OH, Y.-S. Changes in physicochemical properties and gaseous emissions of composting swine manure amended with alum and zeolite. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.28, p.189-194, 2011.
- BECK-FRIIS, B.; SMÅRS, S.; JÖNSSON, H.; EKLIND, Y.; KIRCHMANN, H. Composting of Source-Separated Household Organics At Different Oxygen Levels: Gaining an Understanding of the Emission Dynamics. **Compost Science & Utilization**, 11:1, 41-50, 2003.
- BERNAL, M. P.; LOPEZ-REAL, J. M. & SCOTT, K. M. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. **Bioresource Technology** 43 (1993) 35-39.
- BRUUN, E. W.; AMBUS, P.; EGSGAARD, H.; HAUGGAARD-NIELSEN, H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology & Biochemistry** 46 (2012) 73-79.
- BUSTAMANTE, M. A.; PAREDES, C.; MARHUENDA-EGEA, F.C.; PÉREZ-ESPINOSA, A.; BERNAL, M.P.; MORAL, R. Co-composting of distillery wastes with animal manures: Carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability. **Chemosphere** 72 (2008) 551–557.
- CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; RYU, C.; JEON, J-K.; SHIN, M-C.; PARK, Y-K. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 40 (2016) 1–15.
- CHAVES, L; VASCONCELOS, A. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista**

- Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 1, mar. 2006.
- CHEN, Y-X.; HUANG, X-D.; HANB, Z-Y.; HUANG, X.; HU, B.; SHI, D-Z.; WU, W-X. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting. **Chemosphere** 78 (2010) 1177–1181.
- CHEN, W.; LIAO, X.; WU, Y.; LIANG, J. B.; MI, J.; HUANG, J.; ZHANG, H.; WU, Y.; QIAO, Z.; LI, X.; WANG, Y. Effects of different types of biochar on methane and ammonia mitigation during layer manure composting. **Waste Management** 61 (2017) 506–515.
- CHIUCHETTA, O.; OLIVEIRA, P. A. V. Variação cambial e sua influência na utilização agrônômica dos dejetos suínos sólidos como fertilizante. In: **CONGRESSO LATINO AMERICANO DE SUINOCULTURA, 1.; CONGRESSO DE SUINOCULTURA DO MERCOSUL, 3.; CONGRESSO DA ALVEC, 9.**, 2002, Foz do Iguaçu, PR. Anais dos trabalhos científicos. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2002. p.293-294.
- COURT, M. N.; STEPHEN, R. C.; WAIDJ, J. S. Toxicity as a cause of the inefficiency of urea as a fertilizer. **Journal of Soil Science**. Vol. 15. N. 1.1964.
- DAI PRÁ, M. A. et al. Compostagem como alternativa para gestão ambiental na produção de suínos. Porto Alegre: **Evangraf**, 2009.144p.
- DONEDA, A. **A acidificação de dejetos líquidos de suínos afeta as emissões de amônia e gases de efeito estufa no processo de compostagem automatizada**. Tese (Doutorado). PPGCS / Universidade Federal de Santa Maria, 2014.
- DOUMER, M. E.; GIACOMINI, S.J.; SILVEIRA, C. A. P.; Weiler, D.A. ; Bastos, L.M. ; Freitas, L.L. . Atividade microbiana e enzimática em solo após a aplicação de xisto retornado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** (Online), v. 46, p. 1538-1546, 2011.
- FUKUMOTO Y, SUZUKI K, KURODA K, WAKI M, YASUDA T. Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH₃, N₂O and NO during swine manure composting. **Bioresour Technol**. v. 102 n.2 p.1468-1474. 2011.

- GIACOMINI, D. A.; AITA, C.; PUJOL, S. B.; GIACOMINI, S. J.; DONEDA, A.; CANTÚ, R. R.; DESSBESELL, A.; LÜDTKE, R. C.; SILVEIRA, C. A. P. Mitigação das emissões de amônia por zeólitas naturais durante a compostagem de dejetos de suínos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 49, n. 7, p. 521-530, julho. 2014.
- HAO, X. & BENKE, M. B. Nitrogen transformation and losses during composting and mitigation strategies. **Dynamic soli, dynamic plant**. 2008.
- JIANG, T.; MAA, X.; TANG, Q. et al. Combined use of nitrification inhibitor and struvite crystallization to reduce the NH₃ and N₂O emissions during composting. **Bioresour. Technol.** 2016.
- JIANG, T.; SCHUCHARDT, F.; LI, G. X.; GUO, R. & ZHAO, Y. Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting. **J. Environ. Sci.**, 23:1754-1760, 2011.
- JIANG, T., SCHUCHARDT, F., LI, G. X. et al. Gaseous emission during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. **Chemosphere**, 90, 1545–1551. 2013.
- KITHOME, M.; PAUL, J. W.; BOMKE, A. A. Reducing Nitrogen Losses during Simulated Composting of Poultry Manure using Adsorbents or Chemical Amendments. **Waste Management**. 1999.
- KIRCHMANN, H.; and WITTER, E. Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition. **Plant and Soil** 115, 35-41, 1989.
- LEÃO, R. E.; GIACOMINI, S. J.; REDIN, M.; SOUZA, E. L.; SILVEIRA, C. A. P. A adição de xisto retornado aumenta a retenção do carbono de resíduos vegetais no solo. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.49, n.10, p.818-822, out. 2014.
- LEFCOURT, A. M. & MEISINGER, J. J. Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition. **J Dairy science**, 84:1814-1821, 2001.
- LIANG, Y.; LEONARD, J. J.; FEDDES, J. J. R.; MCGILL, W. B. Influence of carbon and buffer amendment on ammonia volatilization in composting. **Bioresource Technol.**, 97:748-761, 2006.
- LUO, Y.; LI, G.; LUO, W.; SCHUCHARDT, F.; JIANG, T.; XU, D. Effect of phosphogypsum and dicyandiamide as additives on NH₃, N₂O and CH₄

- emissions during composting. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25(7) p. 1338–1345, 2013.
- MALEKIAN, R., ABEDI-KOUPAI J., ESLAMIAN S, S. et al. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. **Applied Clay Science**, 51, 323–329. 2011.
- MORALES, M. Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado. 2010. 75 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, São Paulo. 2010.
- MORAND, P.; PERES, G.; ROBIN, P.; YULIPRIYANTO, H.; & BARON, S. Gaseous emissions from composting bark/manure mixtures. **Compost Science & Utilization**, (2005), Vol. 13, No. 1, 14-26.
- MUMPTON, F. A.; AND FISHMAN, P. H. The application of natural zeolites in animal science and aquaculture. **Journal of animal science**, Vol. 45, No. 5 (1977).
- NADA, W. M. Stability and maturity of maize stalks compost as affected by aeration rate, C/N ratio and moisture content. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, 15 (3), 751-764, 2015.
- NÖMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest. **Plant and Soil.**, 39: 309-318, 1973.
- OLIVEIRA, P. A. V. de & HIGARASHI, M. M. **Unidade de compostagem para o tratamento dos dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 2006.39p.
- PAGANS, E.; BARRENA, R.; FONT, X. & SÁNCHEZ, A. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. **Chemosphere**, 62:1534-1542, 2006.
- PIMENTEL, P.M. et al. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**. v. 52, p.194-199, 2006.
- REN, F.; SCHUCHARDT, Y.J.; SHEN, G.X.; LI, C.P. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk. **Waste Management**, v.30 n.5, p. 885–892. 2010.
- SANTOS, A.; BUSTAMANTE, M.A.; TORTOSA, G.; MORAL, R.; BERNAL. M.P. Gaseous emissions and process development during composting of

- pig slurry: the influence of the proportion of cotton gin waste. **Journal of Cleaner Production** 112, 81-90, 2016.
- STEINER, C.; DAS, K.C.; MELEAR, N.; LAKLY, D. Reducing Nitrogen Loss during Poultry Litter Composting Using Biochar. **Journal of Environmental Quality**, V. 39:1236–1242 – 2010.
- SUNDBERG, C. Improving compost process efficiency by controlling aeration, temperature and pH. **Acta Universitatis Agriculturae Sueciae**, 2005:103.
- TEDESCO, M.J et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).
- TIQUIA, S.M. and TAM, N.F.Y. Fate of nitrogen during composting of chicken litter. **Environmental Pollution**, 110, 535-54, 2000.
- TUBAIL, K.; CHEN, L.; MICHEL Jr, F. C.; KEENER, H. M.; RIGOT, J. F.; KLINGMAN, M.; KOST, D.; DICK, W. A. Gypsum additions reduce ammonia nitrogen losses during composting of dairy manure and biosolids. **Compost Science & Utilization**, 16: 285-293. 2008.
- ZHANG, H.; LI, G.; GU, J.; WANG, G.; LI, Y.; ZHANG, D. Influence of aeration on volatile sulfur compounds (VSCs) and NH₃ emissions during aerobic composting of kitchen waste. **Waste Management**, 58, 369–375, 2016.