



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE
E BIOTECNOLOGIA - REDE BIONORTE**



**Biochar: matriz orgânica para fertilizantes organominerais e aditivo
zootécnico**

VALÉRIA VIANA PEREIRA

Sinop - Mato Grosso
2022

VALÉRIA VIANA PEREIRA

Biochar: matriz orgânica para fertilizantes organominerais e aditivo zootécnico

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia – Rede BIONORTE, na Universidade Federal de Mato Grosso, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biodiversidade e Biotecnologia.

Orientador(a): Prof. Dr. Fabiano André Petter

Sinop - Mato Grosso
Dezembro – 2022

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

P436b Pereira, Valéria Viana Pereira.

Biochar: matriz orgânica para fertilizantes organominerais e aditivo zootécnico [recurso eletrônico] / Valéria Viana Pereira Pereira. -- Dados eletrônicos (1 arquivo : 110 f., il., pdf). -- 2022.

Orientador: Fabiano André Petter Petter.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Rede Bionorte, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia, Cuiabá, 2022.

Modo de acesso: World Wide Web: <https://ri.ufmt.br>.

Inclui bibliografia.

1. biomassa pirolizada. 2. perdas de N. 3. fermentação ruminal. 4. metano. I. Petter, Fabiano André Petter, *orientador*. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.

VALÉRIA VIANA PEREIRA

BIOCHAR: MATRIZ ORGÂNICA PARA FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS E ADITIVO ZOTÉCNICO

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal de Mato Grosso, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biodiversidade e Biotecnologia.

Aprovada em 09/12/2022.

Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente



FABIANO ANDRE PETTER
Data: 03/02/2023 13:49:49-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Doutor Fabiano André Petter
UFMT

Documento assinado digitalmente



ANA CAROLINA DIAS GUIMARAES
Data: 13/12/2022 22:52:20-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Doutora Ana Carolina Dias Guimarães
UNEMAT

Documento assinado digitalmente



ROSEMARY LAIS GALATI
Data: 13/12/2022 17:39:52-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Doutora Rosemary Laís Galati
UFMT

Documento assinado digitalmente



LUCIANO BASTOS LOPES
Data: 14/12/2022 09:17:08-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Doutor Luciano Bastos Lopes
EMBRAPA

Documento assinado digitalmente



MATHEUS LIMA CORREA ABREU
Data: 13/12/2022 18:01:20-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Doutor Matheus Lima Correa Abreu
UENF

DEDICATÓRIA

Para meus filhos, Heitor e Clara, que são a maior riqueza da minha vida! Vocês foram minha fortaleza para atingir os objetivos desta caminhada!

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que me presenteia todos os dias com a energia da vida para superar as adversidades e seguir em frente!

Ao meu orientador, professor doutor Fabiano André Petter, pela oportunidade de cursar o doutorado, pelos ensinamentos, pela compreensão e apoio nos momentos difíceis. Obrigada por não desistir de mim... rs...

Ao ensino público, nas instâncias da Universidade Federal de Mato Grosso e do Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais/CUS que possibilitaram minha dedicação aos estudos desse doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia, Rede Bionorte, pelo conhecimento adquirido e pelas exigências definidas para esta defesa!

Às instituições de fomento, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Mato Grosso (FAPEMAT) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), que apesar de todas as dificuldades enfrentadas pela falta de valorização da pesquisa brasileira, ainda consegue apoiar financeiramente nossos experimentos.

À Embrapa Agrossilvipastoril, nas pessoas de Fabiana Rezende de Abreu, Ciro Augusto de Souza Magalhães e Aistein Baldan pela parceria na execução do experimento e contribuições na redação do artigo referente ao Capítulo 1.

À toda equipe de graduandos e pós-graduandos do Laboratório de Nutrição Animal, da UFMT/Cuiabá, nas pessoas dos professores Rosemary Laís Galati e Luciano Cabral, que não mediram esforços (de forma intensiva e ininterrupta) para a realização do experimento de fermentação ruminal. Espero ansiosa retribuir um dia!

À pós-graduanda, Juliana de Souza, por tudo! Pela dedicação e companhia em todas as atividades de pesquisa, pelas horas a fio no laboratório... ufa, conseguimos! Gratidão eterna!!!

Aos graduandos, Aniellen Galatto, Vanessa Vasatta, Thayane Teodoro, Willian Chaves, aos zootecnistas (na época eram alunos também) Adriano Roecker Lázaro Jonathan e Leonardo Teixeira pela imensa/intensa colaboração, além do clima descontraído nos dias de coleta e durante as análises laboratoriais. Obrigada por tornarem os dias mais leves!

Aos alunos do Grupo de Estudo de Pecuária Integrada (GEPI) pela ajuda na organização dos experimentos e nos dias de coleta!! Turma ponta-firme!!!

Aos membros da Banca de Qualificação, Prof. Bem Hur Marimon-Júnior, Ciro Augusto de Souza Magalhães e profa. Ana Carolina Dias Guimarães pelas contribuições que me auxiliaram a chegar até aqui!

À Banca Examinadora que aceitou participar deste momento tão importante e a colaborar para as melhorias deste trabalho.

À Marina Moura Moralles (Embrapa Florestas) pelo apoio nas análises de emissões de gases de efeito estufa (GEE) e pelas contribuições imprescindíveis para a submissão do artigo referente ao Capítulo 1. Eterno obrigada!!!!

Ao Dr. Matheus Lima Corrêa Abreu pela disponibilidade para realização das análises estatísticas realizadas para do Capítulo 2. Imensa gratidão!!

Às minhas colegas de pós-graduação Fernanda Peres, Daniele, Margô e Pamila, valeu pelas dicas e troca de experiências! Estarei sempre aqui!

Ao saudoso colega, Francisco Moacir, tão tragicamente tirado de nós, agradeço pela atenção e companheirismo na etapa inicial dos meus estudos! Esta conquista também é sua!! Paz e luz!

Às amigas Janaína de Nadai, Larissa de Lima Borges, Carmelita de Cursi e Marinhinha pelas boas conversas e palavras de incentivo!

Aos amigos Chitarra, Gilma, Orlando, Jack, Breda, Flavia, Cledir, Eliane, Karlinha, Bruno, Lucino, Edileusa e Simone por todos os dias felizes, pelos momentos divertidos, pela cerveja gelada!! Por mais dias e amigos assim!!!

Aos amigos de Alta Floresta, Murilo e Carol: obrigada pelo carinho e pelo apoio nesta caminhada!

Aos familiares Mattos e Viana (a lista é enorme!!!) pelo carinho e confiança!!!

Ao meu pai Múcio e minha sobrinha Aline, meus anjos particulares... saudade eterna e a certeza que vocês intercedem por mim sempre...

À minha mãe Vilma que nunca mediu esforços em me ajudar a equilibrar os pratos da vida! Te amo e serei sempre eternamente grata! Aos meus irmãos Múcio Júnior, Virgínia, Vanice e Márcio Henrique e cunhada Larissa e meus sobrinhos Pedro Henrique, Isabel, Elisa, João Antônio e Vicente por transformarem amor em apoio e energia positiva.

Aos meus sogros José Ronaldo e Luiza Helena e cunhados Naura, Lucas, Flaviano e Bia que com palavras de incentivo!!

Ao meu marido, Dalton, que na sua inquietude, sempre me faz ir mais longe... Obrigada por colocar meus pés no chão e por me dar o melhor dos presentes: ser mãe do Heitor e da Clara!!! Amores da minha vida: foi uma jornada difícil, com dias ensolarados, claro, mas também, com dias muito cinzentos, mas conseguimos chegar até aqui!!! Obrigada pelo amor e paciência!!

Uau... 4 anos, 8 meses e 9 dias... espero ter sido merecedora... Espero ter sido justa nos agradecimentos!!!

Obrigada, de coração! Essa vitória é nossa!

EPÍGRAFE

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original".

Albert Einstein

PEREIRA, Valéria Viana. **Biochar: matriz orgânica para fertilizantes organominerais e aditivo zootécnico**. 2022. 110 f. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Conservação) - Universidade Federal de Mato Grosso, Sinop, 2022.

RESUMO

O crescente aumento da população mundial exige cada vez dos sistemas agrícolas a garantia da segurança alimentar, pelo uso dos solos com superexploração dos recursos naturais e excessiva aplicação de fertilizantes. Em meio a este cenário, estão as emissões antrópicas de gases de efeito estufa (GEE) que contribuem para o agravamento das questões do aquecimento global. Para promover a sustentabilidade da produção agropecuária, torna-se imperativo o desenvolvimento de modelos produtivos mais competitivos economicamente com estratégias de mitigação de GEE. Assim, o uso de fertilizantes de liberação lenta na produção agrícola, bem como o uso de aditivos na dieta de ruminantes para a manipulação da fermentação ruminal, podem servir de estratégias de mitigação de GEE para sistemas mais eficientes. Neste contexto, o biochar, material carbonáceo proveniente de biomassa pirolisada, com características que possibilitam atuar na melhoria da fertilidade do solo e, também, na redução das emissões de GEE, tem sido amplamente investigado. Nossa hipótese para este trabalho, quanto ao uso do biochar, possui duas vertentes: *i.* a aplicação de fertilizantes organominerais nitrogenados a base de biochar altera a dinâmica de N no solo e as emissões de óxido nitroso (N_2O) para a atmosfera; *ii.* o uso do biochar pode modificar as características da fermentação ruminal e resultar em uma queda na produção de CH_4 . Com isso, o objetivo com este estudo foi avaliar o potencial do biochar na mitigação de GEE. No Capítulo 1, o biochar foi peletizado com ureia para a produção de diferentes fertilizantes organominerais nitrogenados, a fim de minimizar as perdas de N na lixiviação de nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), bem como nas emissões de N_2O . No Capítulo 2, o biochar foi adicionado, em diferentes níveis, em dietas formuladas para terminação de bovinos de corte em pastagem com gramínea tropical na época seca, sobre parâmetros de fermentação ruminal e produção de CH_4 .

Palavras-chave: biomassa pirolizada, perdas de N, fermentação ruminal, metano.

PEREIRA, Valéria Viana. **Biochar: organic matrix for organo-mineral fertilizers and zootechnical additive.** 2022. 110 f. Thesis (PhD in Biodiversity and Conservation) - Federal University of Mato Grosso, Sinop - Brazil, 2022.

ABSTRACT

The growing world population makes increasing demands on agricultural systems to ensure food security, by the use of soils with overexploitation of natural resources and excessive application of fertilizers. Amidst this scenario are the anthropic emissions of greenhouse gases (GHG) that contribute to the worsening of global warming issues. To promote the sustainability of agricultural production, it is imperative to develop more economically competitive productive models with GHG mitigation strategies. Thus, the use of slow-release fertilizers in agricultural production, as well as the use of additives in ruminant diets to manipulate rumen fermentation, can serve as GHG mitigation strategies for more efficient systems. In this context, biochar, a carbonaceous material from pyrolysed biomass, with characteristics that can act to improve soil fertility and also reduce GHG emissions, has been widely investigated. Our hypothesis for this work, regarding the use of biochar, has two aspects: i. the application of organo-mineral nitrogen fertilizers based on biochar alters the dynamics of N in the soil and the emissions of nitrous oxide (N_2O) to the atmosphere; ii. the use of biochar can modify the characteristics of rumen fermentation and result in a decrease in the production of CH_4 . Thus, the objective with this study was to evaluate the potential of biochar in GHG mitigation. In Chapter 1, biochar was pelleted with urea to produce different organo-mineral nitrogen fertilizers, in order to minimize N losses in nitrate (NO_3^-) and ammonium (NH_4^+) leaching, as well as N_2O emissions. In Chapter 2, biochar was added at different levels in diets formulated for finishing beef cattle on tropical grass pasture in the dry season on rumen fermentation parameters and CH_4 production.

Keywords: pyrolyzed biomass, N losses, ruminal fermentation, methane.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Espectros de FTIR do biochar, ureia e de fertilizantes organominerais nitrogenados a base de biochar (biochar:ureia) nas proporções 2:1, 1:2, 1:458
- Figura 2. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e (b) distribuição do tamanho dos poros do biochar e dos fertilizantes organominerais nitrogenados nas proporções 2:1, 1:2 e 1:4.....59
- Figura 3. (a) Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do biochar, (d) FOM-N 2:1, (g) FOM-N 1:2 e (j) FOM-N 1:4. (b) Ampliação da região vermelha selecionada mostrando a superfície com maior homogeneidade do biochar e (e, h, k) maior heterogeneidade dos pellets dos FOM-N. (c) A direita estão os espectros dispersivos de raio-X da região selecionada do biochar, (f) FOM-N 2:1, (i) FOM-N 1:2 e (l) FOM-N 1:4 com as concentrações superficiais de C, N e O e concentrações elementares totais (nas tabelas do gráfico).....61
- Figura 4. (a) Estimativas das curvas de liberação de amônio (NH_4^+) e (b) da cinética de liberação acumulada de nitrogênio total (N_{total}) de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; **: significativo a 1% pelo teste *t* de Student.....62
- Figura 5. Mecanismo proposto de liberação controlada dos FOM-N no solo. Após a hidratação lenta do pellet, o NH_4^+ resultante da hidrólise da ureia é adsorvido química (grupos funcionais) e fisicamente ao biochar (zonas de partição) retardando sua liberação e conseqüentemente os processos subsequentes.....63
- Figura 6. Emissão acumulada de N_2O de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; **: significativo a 1% pelo teste *t* de Student.....65
- Figura 7. Emissão acumulada de N_2O em 118 dias a partir de formulações de fertilizantes organominerais nitrogenados com diferentes concentrações de biochar tendo a ureia como controle basal; *: significativo a 5% pelo teste *t* de Student.....66
- Figura 8. Emissão acumulada de CO_2 de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; **: significativo a 1% pelo teste *t* de Student.....66
- Figura 9. Lixiviação acumulada de NH_4^+ até 80 cm no perfil do solo após a aplicação de $160\text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de N na forma de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; EP: erro padrão. DAF: dias após a adubação.....68
- Figura 10. Lixiviação acumulada de NO_3^- até 80 cm no perfil do solo após a aplicação de $160\text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de N na forma de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; EP: erro padrão. DAF: dias após a adubação.....69

Figura 11. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do biochar81

Figura 12. Perfis de produção cumulativa de gás *in vitro* observado identificado pelo marcador em círculo (○) e o perfil estimado (linha contínua) pelo modelo monomolecular (Schofield et al 1994), como o modelo mais provável entre os testados.....87

Figura 13. (a) Produção de CH₄ em mg.g⁻¹ MS (linha contínua) e mL.g⁻¹ MS (linha tracejada) a partir de incubações *in vitro* de dietas com níveis de biochar (controle, 4, 8, 12, 16 e 24 g.kg⁻¹ MS) e (b) produção de CH₄ com base na matéria seca digestível (MSD) em mg.g⁻¹ MSD e mL.g⁻¹ MSD.....91

Figura 14. Produção de CH₄ a partir de incubações *in vitro* de dietas com níveis de biochar (controle, 4, 8, 12, 16 e 24 g.kg⁻¹ MS) com produção diária (linha contínua) e anual MS (linha tracejada) estimadas.....92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição físico-química do biochar ativado utilizado no experimento.....	54
Tabela 2. Composição físico-química do biochar utilizado no experimento.....	80
Tabela 3. Análise de multi-modelos por meio de critério de Verossimilhança para escolha do modelo mais provável no ajuste aos perfis de produção cumulativa de gás <i>in vitro</i> de dietas com adição de biochar.....	87
Tabela 4. Parâmetros cinéticos da produção cumulativa de gás <i>in vitro</i> de dietas com inclusão de níveis de biochar.....	88
Tabela 5. Comportamento do pH e no nitrogênio amoniacal (N-NH ₃) em incubações <i>in vitro</i> com inóculo ruminal de dietas com inclusão de níveis de biochar.....	88
Tabela 6. Digestibilidade <i>in vitro</i> da matéria seca (DIVMS, g.kg ⁻¹) e da fibra em detergente neutro (DIVFDN, g.kg ⁻¹) em 24 (24h) e 48 (48h) horas de incubação de dietas com níveis de biochar.....	89
Tabela 7. Produção de gás <i>in vitro</i> em 24 horas de incubação (PG24h, mLg ⁻¹ MS) e valores estimados de digestibilidade <i>in vitro</i> da matéria orgânica (DIVMO, g.kg ⁻¹ MS), nutrientes digestíveis totais (NDT, g.kg ⁻¹), energia digestível (ED, Mcal.kg ⁻¹) e energia metabolizável (EM, Mcal.kg ⁻¹) em dietas com níveis de biochar.....	89
Tabela 8. Produção de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC; mMol.L ⁻¹ e %) e relação acetato: Propionato (A: P) em incubações <i>in vitro</i> de dietas com níveis de biochar.....	90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVO GERAL.....	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2. REVISÃO.....	16
2.1 CARVÃO NO SOLO.....	16
2.2 BIOCHAR.....	18
2.2.1 Propriedades do biochar.....	19
2.2.2 Ativação do biochar.....	22
2.3 FERTILIZANTES	23
2.3.1 Dinâmica de N no solo.....	23
2.3.2 Perdas de N.....	23
2.3.3 Fertilizantes minerais e de liberação lenta	24
2.4 FERMENTAÇÃO RUMINAL E METANOGÊNESE	26
2.4.1 Manipulação ruminal e aditivos alimentares.....	27
2.4.2 Técnica <i>in vitro</i> de produção de gases	28
2.5 EFEITOS DO BIOCHAR NA AGRICULTURA	30
2.5.1 Efeitos do biochar no solo	30
2.5.2 Efeitos do biochar na lixiviação de NO ₃ ⁻	32
2.5.3 Efeitos do biochar nas emissões de N ₂ O	33
2.6 EFEITOS DO BIOCHAR NA PECUÁRIA	35
2.6.1 Efeitos do biochar na saúde animal e no desempenho produtivo	35
2.6.2 Efeitos do biochar na redução de metano entérico	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
ARTICLE 1 - ACTIVATED BIOCHAR-BASED ORGANOMINERAL FERTILIZER DELAYS NITROGEN RELEASE AND REDUCES N₂O EMISSION.....	53
ARTIGO 1 - FERTILIZANTE ORGANOMINERAL À BASE DE BIOCHAR ATIVADO CONTROLA A LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO E REDUZ A EMISSÃO DE N₂O.....	53
RESUMO	54
ABSTRACT	55
1. Introdução	56
2. Materiais e Métodos	58
3. Resultados e Discussão.....	62
4. Conclusões	76
Referências	77
ARTICLE 2 – Biochar reduces methane production from <i>in vitro</i> incubated diets formulated for beef cattle finishing on tropical grass pasture in the dry season.....	81
ARTIGO 2 – Biochar reduz a produção de metano de dietas incubadas <i>in vitro</i>, formuladas para bovinos de corte em terminação em pastagem com gramínea tropical na época seca.....	81
RESUMO	81
ABSTRACT	82
Introdução	83
Materiais e Métodos	85
Resultados.....	92
Discussão.....	98
Conclusão.....	103
Referências	104

1. INTRODUÇÃO

A publicação do 6º Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) registrou o aumento de 1,5 °C no aquecimento global devido às emissões dos principais GEE, dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) (IPCC, 2021). A concentração de CO₂ na atmosfera passou de 317 partes por milhão (ppm) em 1960 para 420 ppm em 2021, condição que reafirma a premissa de que o aquecimento global como consequência das atividades humanas é uma emergência climática (IPCC, 2021).

No setor agrícola, o uso crescente de fertilizantes químicos tornou-se essencial para maximizar a produtividade das culturas e proporcionar aos agricultores, maior garantia das safras agrícolas (LOSACCO *et al.*, 2021). No entanto, grandes quantidades de fertilizantes acarretam uma liberação excessiva de N, e os processos de lixiviação de NO₃⁻, volatilização da NH₃ e emissões de N₂O causam elevadas perdas de N, que resulta em baixa eficiência de utilização de N, elevados custos econômicos e potencial de poluição ambiental (LUO *et al.*, 2021). Por isso, os fertilizantes de liberação lenta são um exemplo das adaptações tecnológicas que tem como objetivo liberar os nutrientes gradualmente, atendendo à demanda de crescimento da cultura e contribuir na redução dos impactos ambientais (GONZÁLEZ *et al.*, 2015).

As emissões globais de GEE provenientes da pecuária são estimadas em 14,5% do total emissões antropogênicas (BEAUCHEMIN *et al.*, 2020) e também tem sido apontadas como uma das causas do agravamento das questões relacionadas ao aquecimento global, em especial, pela emissão de CH₄ entérico. O Compromisso Global do Metano, acordo assinado na COP26 estabelece a meta de redução em 30% do CH₄ até 2030 (UNFCCC, 2021), reforça a urgência do desenvolvimento de modelos pecuários mais competitivos economicamente mantendo a sustentabilidade ambiental.

No campo da Nutrição Animal, as pesquisas relacionadas à diminuição da produção de CH₄ entérico têm sido direcionadas para os aspectos nutricionais e, mais recentemente, em relação às perspectivas ambientais, para fins de mitigação de GEE. Neste sentido, os avanços nos estudos da manipulação da fermentação ruminal têm sido fundamentais e visam melhorar os processos benéficos, minimizar, deletar ou alterar os processos ineficientes ou prejudiciais ao animal (VALADARES FILHO & PINA, 2006).

A sustentabilidade de longo prazo da produtividade agropecuária, global e nacional, está cada vez mais ameaçada por eventos climáticos extremos causados pelas mudanças climáticas e, por isso, dependente de ações de adaptação para ser mais resiliente aos impactos

negativos (GRUTZMACHER *et al.*, 2018). Torna-se, assim, imperativo, a proposição de estratégias de diminuição e formas de remoção de GEE da atmosfera (HE *et al.* 2016).

Diante desse contexto, estudos realizados com o biochar, material rico em C recalcitrante tem demonstrado sua capacidade de atuar no combate às mudanças climáticas, quer seja no sequestro de C, melhoria da fertilidade e remediação do solo e redução das emissões de GEE (MARCELINO *et al.*, 2020). Para a produção do biochar, faz-se o uso de biomassa vegetal dos resíduos agrícolas, pelo seu reconhecido valor como matérias-primas renováveis (KWAPINSKI *et al.*, 2010). O aproveitamento deste tipo de resíduo está em crescente destaque devido à sua rica composição em C e grandes quantidades disponibilizadas, principalmente em países como o Brasil, gerando enorme passivo ambiental com indesejável impacto ao meio ambiente (PATEL *et al.*, 2016).

Assim, nossa hipótese quanto ao uso do biochar possui duas vertentes: *i.* a aplicação de fertilizantes organominerais nitrogenados a base de biochar altera a dinâmica de N no solo e as emissões de N₂O para a atmosfera; *ii.* o uso do biochar pode modificar as características da fermentação ruminal e resultar em uma queda na produção de CH₄.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial do biochar na mitigação de GEE. No Capítulo 1, como base orgânica na formulação de diferentes fertilizantes organominerais nitrogenados (FOM-N), a fim de minimizar as perdas de N na lixiviação de nitrato NO_3^- e amônio NH_4^+ , bem como nas emissões de N_2O . No Capítulo 2, como aditivo, em diferentes níveis, em dietas formuladas para terminação de bovinos de corte em pastagem com gramínea tropical na época seca, sobre parâmetros de fermentação ruminal e produção de CH_4 .

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Nos experimentos com os FOM-N, objetivou-se:

- Verificar o tipo de interação entre o biochar e a ureia, pelo método espectrométrico FTIR;
- Analisar a cinética de liberação de NH_4^+ e N_{total} nos FOM-N;
- Avaliar o efeito dos FOM-N nas emissões de N_2O e CO_2 ;
- Avaliar o efeito dos FOM-N sobre as perdas de N por lixiviação.

No experimento com o biochar em dietas incubadas, objetivou-se analisar:

- Digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS);
- Digestibilidade *in vitro* de fibra insolúvel em detergente neutro (DIVFDN);
- Cinética de produção total de gases;
- Produção de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC);
- Produção de CH_4 .

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO NO SOLO

O solo é um dos componentes, juntamente como a água e o ar, pertencente ao ecossistema que, devido à sua complexa composição sólida-líquida-gasosa e inúmeras possibilidades de uso, é considerado um componente ambiental multifuncional decisivo na gestão global da terra (BUNEMMAN *et al.*, 2018).

Um dos indicadores da qualidade do solo refere-se à matéria orgânica do solo (MOS) e sua manutenção é fundamental para garantir a produtividade agrícola, a conservação a longo prazo dos recursos do solo e a sustentabilidade para as gerações futuras (LAL, 2004). No entanto, práticas agrícolas tradicionais causam a redução severa da fertilidade do solo e o declínio da produtividade agrícola devido à redução da MOS e desequilíbrios de nutrientes são as principais restrições na maioria dos solos agrícolas tropicais (AGEGNEHU *et al.*, 2017).

Sendo assim, a conversão de ecossistemas naturais em áreas cultivadas promove alteração nas taxas de MOS e conseqüentemente impacta em perda de carbono (C) e nitrogênio (N), componentes fundamentais da MOS (NUNES *et al.*, 2011).

A capacidade do solo de estocar C representa uma função chave, não só para a regulação climática como também para outras funções do solo e o entendimento do impacto do uso no solo pode ser uma alternativa promissora para quantificar a funcionalidade/qualidade desse solo (WISMEIER *et al.*, 2019).

O maior reservatório terrestre de C (1.500-2.400 Gt)* é o solo – maior que a vegetação (450-650 Gt)* – e participa ativamente no ciclo global do C com importante papel no controle dos níveis de CO₂ na atmosfera (MADARI, 2020). O C no solo é encontrado na forma C pirogênico, em pequenos fragmentos de carvão vegetal, resultantes de queima natural ou induzida pelo homem (PETTER & MADARI, 2012).

A contribuição do C pirogênico à fertilidade do solo e à sustentabilidade dessa fertilidade é atribuída, principalmente, à sua composição e estrutura molecular. A origem dessa matéria orgânica de alta estabilidade e reatividade é atribuída às transformações químicas e bioquímicas de resíduos carbonizados, resultantes de queima, natural ou induzida, da biomassa vegetal. O entendimento da reatividade do C pirogênico no solo é de fundamental importância para seu uso como condicionador de solo para sequestrar carbono da atmosfera e melhorar suas características. No curto prazo, a persistência de caracteres no solo não sofre grandes mudanças estruturais e podem ajudar a reduzir as emissões de CO₂. No entanto, a biomassa carbonizada também passa por processos de decomposição no solo,

embora a uma taxa muito menor e essa propriedade de degradação lenta faz dos caracteres do solo uma parte do ciclo global do C (CUNHA *et al.*, 2009).

Os primeiros estudos que investigaram o uso do carvão para melhorar as características químico-físicas do solo tropical distrófico foram focados na origem da fertilidade e na produtividade de solos antropogênicos na Amazônia, popularmente chamada Terra Preta de Índio (TPI). As TPI têm origem na transformação de resíduos em carvão, que foram adicionados ao solo de forma intencional ou acidental, em virtude da atividade antrópica das populações pré-colombianas que viviam nessas áreas. A alta atividade biológica observada nas Terras Pretas de Índio sugere que a transformação dos resíduos da carbonização deve ser mediada por organismos, seja pela ação direta sobre o carvão ou ainda pela liberação de enzimas capazes de transformar quimicamente esses substratos (BENITES *et al.*, 2009).

O carvão vegetal, obtido a partir do processo de carbonização vegetal, é um material orgânico rico em C e oxigênio (O) e possui baixo teor de nitrogênio (N), o que resulta numa elevada relação C:N. Na sua fração de cinzas, predominam o potássio (K), cálcio (Ca), fósforo (P) e sódio (Na). Sua estrutura porosa confere grande persistência no solo e uma possibilidade de habitat para os microrganismos do solo (BENITES *et al.*, 2009).

A carbonização vegetal trata-se de um processo conhecido há pelo menos 10.000 anos e tem como objetivo aumentar o teor de C na biomassa por meio de tratamento térmico. Durante a carbonização da madeira, o carvão é apenas uma fração dos produtos que podem ser obtidos. Caso sejam utilizados sistemas mais eficientes para a coleta, também podem ser aproveitados os condensados pirolenhosos (alcatrão vegetal) e os gases não condensáveis (BENITES *et al.*, 2009).

Dessa maneira, o produto resultante da carbonização de biomassa vegetal, em ambiente controlado, será daqui em diante referido como biochar, devido à sua capacidade de ser usado como condicionador de solo e potencial aditivo alimentar para dieta de ruminantes.

2.2 BIOCHAR

O termo biochar, ou biocarvão, surgiu da união das palavras *biomass* (do inglês, biomassa) e *charcoal* (do inglês, carvão) e está normalmente relacionado aos solos de origem antropogênica, devido ao processo de formação semelhante.

Segundo LEHMANN & JOSEPH (2009), o biochar é um produto resultante da decomposição térmica de biomassa, em condições de ausência ou limitação de oxigênio (O₂) e temperaturas relativamente baixas (< 700 °C).

A biomassa compreende todo material oriundo de organismos vegetais e animais. A biomassa vegetal refere-se aos resíduos das produções agrícolas (THAKKAR *et al.*, 2016) e possui cerca de 90% da biomassa vegetal consiste em C e O, em uma proporção de 50:40 (C:O), 5% em H e 1% em N e o restante de cloro (Cl) e enxofre (S) (NOVOTONY *et al.*, 2015). Sua composição é, principalmente, de celulose, hemicelulose e lignina, na proporção de 40-60%, 20-40% e 18-20%, respectivamente. A celulose, sendo um polissacarídeo não ramificado, é muito estável, diferente da hemicelulose (estrutura ramificada e pouco estável). A lignina, devido à sua alta complexidade, é muito resistente à degradação térmica (NOVOTONY *et al.*, 2015). Assim, as biomassas que contêm maiores teores de celulose e lignina são as maiores formadoras de biochar empregando-se a técnica de pirólise (LEHMANN & JOSEPH, 2009).

Os principais processos de decomposição térmica para a produção de biochar são a pirólise lenta e rápida, gaseificação e torrefação que resultam em três tipos de produtos: gases; bio-óleo e biochar (CHA *et al.*, 2016) e as condições de aquecimento, temperatura, tempo de reação e tipo de reator, bem como a composição da biomassa é que vão determinar as propriedades dos produtos finais (YU *et al.*, 2019).

Durante a pirólise, um terço a metade do C da biomassa é convertido em biochar e o tratamento térmico contribui para a formação de sua grande área superficial e também para sua persistência em solos com degradação biológica variável (LEHMANN *et al.*, 2006)

A pirólise lenta é o método mais tradicional de produzir biochar, realizado em baixas taxas de aquecimento, temperatura relativamente baixa (300 a 600 °C) e longo tempo de residência (horas ou dias), pois é recomendado para a obtenção de sólidos (20 a 40% de biochar) com reduzida produção de óleo e gás (CHA *et al.*, 2016).

De acordo com YNIANG & DICKENSON (2015), a pirólise lenta, método realizado em um tempo de residência mais longo e temperatura moderada (350-550 °C) na ausência de O₂, resulta em maior rendimento de biochar (30%) do que pirólise rápida (12%) e gaseificação (10%). Em geral, o rendimento do biochar diminui e o rendimento do gás aumenta com o aumento da temperatura de pirólise (YAASHIKAA *et al.*, 2020).

Por tratar-se de um material carbonáceo pirogênico (HAGEMANN *et al.*, 2018), o biochar é pertencente a um espectro de produtos denominado carbono negro, oriundos de conversão químico-térmica de materiais carbonáceos, como o carvão vegetal e carvão ativado (SPOKAS *et al.*, 2011). O carvão vegetal sempre foi utilizado como combustível para aquecimento e cozimento e o carvão ativado, derivado do carvão vegetal, é usado como material adsorvente (MAN, 2020).

A produção de biochar tem uma estreita associação com a produção de energia, uma vez que é atribuído a ela, o aproveitamento de resíduos das produções agrícolas que, quando descartadas de forma incorreta, contribuem com as emissões de GEE (THAKKAR *et al.*, 2016). Assim, a uma necessidade ambiental de descartar resíduos ou de reduzir as emissões de dióxido de C de um determinado sistema, torna a produção de biochar uma estratégia de múltiplos benefícios ambientais integrados, por estar associada à produção de energia limpa, envolvendo a reciclagem de resíduos e permitindo o armazenamento de C do solo no próprio biochar (NOVOTONY *et al.*, 2015), além da possibilidade de ser usado como ferramenta na redução de GEE (XIE *et al.*, 2015).

2.2.1 Propriedades do biochar

O tipo de matéria-prima de origem e das condições de pirólise também são fundamentais na determinação do tamanho de partícula e na distribuição de tamanho dos poros no biochar, além de influenciarem seu comportamento funcional, mobilidade e destino no ambiente (VERHEIJEN *et al.*, 2010).

De acordo LEHMANN *et al.* (2011), os principais componentes que constituem o biochar são o C recalcitrante e macro e microminerais, que podem sofrer variação de acordo com a origem da biomassa e as condições de pirólise.

A natureza carbonácea da estrutura do biochar é arranjada de forma desorganizada, em pilhas de anéis aromáticos aleatoriamente (DOWNIE *et al.*, 2009), caracterizada por ligações de anéis de benzeno de C com O (CO) ou H (CH) que determinam a alta estabilidade do biochar (LEHMANN & JOSEPH, 2009). Essas ligações também servem para medir o grau de aromaticidade dos compostos (HAMMES *et al.*, 2006). Uma razão O:C abaixo de 0,3 indica um alto grau de aromaticidade (BALDOCK & SMERNICK, 2002) e confirma a premissa de que a matéria-prima deve ser carbonizada em um ambiente deficiente em oxigênio para obter uma alta concentração de biochar.

A maior concentração de C recalcitrante e o baixo teor de N, fazem com que o biochar tenha uma elevada relação C/N e baixa taxa de mineralização, condições essas que o levam um maior período de permanência no solo (BENITES *et al.*, 2009). A parcela inorgânica,

denominada de cinzas, é constituída por metais oriundos da biomassa original e sua concentração aumenta à medida que a temperatura da pirólise aumenta (DOWNIE *et al.*, 2009).

Apesar das características do biochar sofrerem influência da origem da biomassa e das condições de processamento, outras podem ser padronizadas, como a tonalidade escura do material final, alto teor de C e grau de aromaticidade (LEHMANN *et al.*, 2011). Uma característica bastante influenciada pelo tipo de biomassa e temperatura de pirólise é a capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é alta pela persistência de grupos funcionais que permanecem no biochar como compostos voláteis e pela ação do envelhecimento que aumenta a oxidação dos grupos funcionais. Este mesmo processo de envelhecimento reduz a CTC, devido ao desaparecimento da carga positiva em sua superfície e as altas temperaturas também liberam os grupos funcionais, contribuindo com a CTC baixa.

A formação de poros do biochar ocorre devido à combustão da biomassa vegetal com a perda de massa na forma de compostos voláteis (conteúdo celular, hemicelulose, celulose e lignina) que origina compostos com alto teor de C (DOWNIE *et al.*, 2009). Ocorre, então, a formação de macro, meso e microporos e aumento da área de superfície específica do biochar. A distribuição de poros é muito variável e engloba as dimensões, de acordo com o seu diâmetro interno, nano ($< 0,9$ nm), micro (< 12 nm) e de macroporos (> 50 nm) (LEHMANN *et al.*, 2009). A porosidade auxilia nos processos biológicos do solo, pois nos microporos ocorre a adsorção de gases, nos mesoporos ocorrem adsorção de líquidos e compostos sólidos e os macroporos servem de abrigo para microbiota do solo e possibilitam a retenção de água e nutrientes (LEHMAN *et al.*, 2011).

Normalmente, o biochar com maior área de superfície e alta porosidade possui alta propriedade de sorção. O biochar com menor tamanho de poro não pode adsorver as moléculas de pesticidas, apesar de sua polaridade ou cargas. A área de superfície pode variar entre matérias-primas tratadas e não tratadas e é a propriedade que serve para determinar a capacidade de sorção do biocarvão, enquanto a temperatura desempenha um papel importante na formação do biocarvão.

Os grupos funcionais ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ ou NH) estão presentes na superfície do biochar e aumentam suas propriedades de sorção e também sofrem interferência do tipo de biomassa utilizado e escolha da temperatura para a pirólise. Neste sentido, a porosidade do biochar e a área superficial são propriedades correlatas e sofrem influência das cargas dos grupos funcionais que se unem às estruturas aromáticas através do C e geram uma superfície heterogênea quimicamente (YAASHIKAA *et al.*, 2020). Essa heterogeneidade confere

variações na reatividade podendo o biochar ser parcialmente ou altamente reativo, e ser hidrofóbicos ou hidrofílicos (BRENNAN *et al.*, 2001).

Outra propriedade, o pH do biochar pode variar de neutro a básico, devido a composição da fração mineral (cinzas) do material de origem e das condições de processamento (JOSEPH *et al.*, 2010).

As propriedades físicas e químicas do biochar conferem elevada recalcitrância ao material, o que permite que a resistência desse material ao ataque microbiano seja muito elevada (SPOKAS *et al.*, 2012). A decomposição mais lenta do C faz com o biochar seja considerado um sumidouro de C terrestre e considerado, portanto, uma promissora tecnologia de emissão negativa (SCHMIDT *et al.*, 2019).

A caracterização do biochar é realizada para determinar a capacidade de remover poluentes ou outras aplicações. A análise estrutural e elementar também ajuda a prever o impacto do biochar no meio ambiente. Essas características do biochar mostraram a capacidade de atuar como um adsorvente altamente eficiente para remover a maioria dos poluentes do solo. As técnicas de caracterização do biocarvão são baseadas na estrutura, grupos funcionais de superfície e análise elementar. Atualmente, várias técnicas modernas de caracterização foram relatadas para caracterizar biochar, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET), dentre outras (YAASHIKAA *et al.*, 2020).

As imagens fornecidas pela MEV fornecem uma descrição detalhada sobre as distribuições microporosa e mesoporosa e também o arranjo de poros presente no biochar, demonstrando que os diferentes procedimentos e temperaturas podem afetar mudanças generosas na morfologia da superfície das partículas (YAASHIKAA *et al.*, 2020).

A técnica de espectroscopia de Infra-vermelho por Transformada de Fourier (FTIR) pode ser utilizada como ferramenta para investigar os aspectos químicos do biochar. Durante o processo de decomposição térmica, o espectro do biochar demonstra perda de diversidade química, com a formação de um produto de natureza aromática e remoção de H dos grupos funcionais, que controla a recalcitrância (GHANI *et al.*, 2013). Biochar produzido a partir de pirólise lenta, exibem maior extensão de grupos aromáticos e menor concentração de grupos oxigenados (BREWER *et al.*, 2011).

O crescente interesse na produção de biochar resultou em uma demanda por um produto de alta qualidade e supervisão regulatória. A European Biochar Foundation (EBF), uma instituição sem fins lucrativos, fornece padrões e diretrizes de qualidade voluntários para garantir que a fabricação de biochar conduza a um material com propriedades satisfatórias e uma função ambiental positiva. The International Biochar Initiative (IBI) é outra plataforma

para promover a colaboração das partes interessadas e apoiar sistemas de produção de biochar considerados seguros e economicamente viáveis. Os Padrões IBI fornecem ferramentas para confirmar se o biochar possui as características necessárias e atende aos padrões de qualidade para uso seguro. Isso é especialmente importante para usos agrícolas de BC que podem estar potencialmente contaminados com tóxicos (KALUS *et al.* 2019).

2.2.2 Ativação do biochar

A superfície porosa do biocarvão é formada durante o processo de pirólise, quando há um aumento na perda de água durante o processo de desidratação (YAASHIKAA *et al.*, 2020). A formação de poros rudimentares, normalmente obstruídos pelos produtos de decomposição do próprio carvão, fazem com que os macroporos, com maior organização de microcristalitos do tipo grafite, predominem. Quanto mais grafítico, maior a organização, menos poroso é o material carbonizado, sendo inapropriado para uso adsorvente (SCHNEIDER, 2018).

Uma forma de agregar valor ao biochar é submetê-lo ao processo de ativação. A ativação promove uma melhor interação do biochar com outras espécies, pela retirada de resíduos orgânicos que estejam obstruindo os poros do material pirolisado, resultando em uma estrutura mais porosa, com maior área superficial e conseqüentemente maior capacidade de adsorção. Essa propriedade adsorptiva confere versatilidade de funções ao biochar ativado como purificar, filtrar, concentrar, remover ou modificar gases nocivos (BANSAL & GOYAL, 2005).

O processo de ativação física, ou térmica, ocorre em temperaturas que variam entre 700 e 1000°C em fluxo de vapor d'água ou CO₂. Com a penetração das moléculas de vapor no interior dos microporos, o volume dos mesmos aumenta, aumentando deste modo a área superficial do biochar, que pode variar de 500 a 2.000 m² g⁻¹ (LEHMANN & JOSEPH, 2015).

2.3 FERTILIZANTES

2.3.1 Dinâmica de N no solo

O nitrogênio (N) é um elemento essencial, requerido em grandes quantidades por todos os organismos vivos e desempenha um papel importante no desenvolvimento das plantas como crescimento, expansão de área foliar e produção de biomassa (VIEIRA, 2017).

Aproximadamente 95% do N presente no solo encontram-se na forma orgânica, no entanto, para a plantas são as formas inorgânicas amônio e nitrato (NH_4^+ , NO_3^-) que estão disponíveis (CANTARELLA, 2007).

Para ser absorvido pelas plantas, o N presente na MOS é transformado pelo processo de mineralização para as formas minerais amônia (NH_3) e NH_4^+ e no processo sequencial, denominado nitrificação, ocorre a oxidação do N amoniacal a NO_3^- . A desnitrificação é um processo biológico de redução do NO_3^- a nitrogênio atmosférico (N_2), com produtos intermediários como: NO_2^- , NO e N_2O , que representa, sob o ponto de vista agrícola, uma perda importante do nutriente (CANTARELLA, 2007). A amonificação ocorre pela redução do NO_3^- a NH_4^+ (via NO_2^-) produzindo assim N_2O (processo de desnitrificação) (THOMSON *et al.*, 2012).

Em adubações nitrogenadas, essenciais às plantas e normalmente aplicadas em altas concentrações, a intensidade das transformações de N é que determinarão se ele permanece estável na camada agrícola do solo ou será absorvido pelas plantas, ou ainda, perdido por desnitrificação, volatilização ou lixiviação (FEY *et al.*, 2010).

2.3.2 Perdas de N

A lixiviação consiste na descida do N no perfil do solo até profundidades abaixo daquelas exploradas pelas raízes. Em ambientes tropicais as superfícies das argilas apresentam, predominantemente, cargas negativas na camada arável, o que resulta na adsorção do íon NH_4^+ aos colóides do solo (VIEIRA, 2017).

O NO_3^- é a forma mineral de nitrogênio predominante nos solos sem restrição de oxigênio. Devido ao predomínio de cargas negativas na camada arável, a sua adsorção eletrostática é insignificante, permanecendo, principalmente, na solução do solo (SANGOI *et al.*, 2003). Se ocorrerem fluxos verticais elevados de água, o NO_3^- estará susceptível à lixiviação. Em geral, dois fatores fundamentais determinam as quantidades de NO_3^- lixiviadas para além da zona das raízes: a quantidade acumulada no solo acima daquela requerida para absorção pelas plantas e o volume da água de drenagem (VIEIRA, 2017).

Apesar da importância do N (NH_4^+ e NO_3^-) nas reações de nitrificação e desnitrificação, os principais fatores que influenciam as emissões de N_2O pela nitrificação,

são a temperatura e a densidade do solo, já as perdas de N por desnitrificação, em solos inundados, podem ser muito altas (SIGNOR *et al.* 2013).

Os solos agrícolas são uma importante fonte de emissões de N_2O para a atmosfera que pode ser modificada pelas práticas de manejo agrícola. Portanto, se por um lado o uso de fertilizantes nitrogenados é importante para que as plantas atinjam uma produtividade desejável, por outro lado, uma parte desse N adicionado pode ser perdido para a atmosfera na forma de N_2O (SIGNOR *et al.* 2013).

Neste contexto, torna-se desafiadora a redução da lixiviação de NO_3^- e das emissões de N_2O de solos fertilizados, que pode ser viabilizada pela redução das entradas de fertilizantes de N (orgânico e mineral) com consequente aumento de N assimilado pelas lavouras por meio de um manejo melhorado de N, onde o biochar pode desempenhar um papel (CAYUELA *et al.*, 2014).

2.3.3 Fertilizantes minerais e de liberação lenta

O uso de fertilizantes é um dos principais fatores para promover a segurança alimentar global nos tempos atuais, tanto sob a perspectiva de produtividade como de qualidade dos alimentos, ao mesmo tempo em que ocorre uma diminuição de terras produtivas (SUN *et al.*, 2020).

Os fertilizantes são definidos pelo art. 3º da Lei No 6.894, dez/1980 como materiais minerais ou orgânicos, naturais ou sintéticos, fornecedores de um ou mais nutrientes para as plantas (BRASIL, 2020).

Fertilizantes nitrogenados são uma categoria de fertilizantes minerais amplamente usados para promover a intensificação dos sistemas agrícolas, sendo a ureia o produto mais comercializado mundialmente. Devido a maior concentração de N em comparação as outras fontes nitrogenadas disponíveis no mercado, contribui para menor custo de transporte, estocagem e aplicação por unidade de N (SERVERGNINI, 2021).

No entanto, na contramão dos sucessivos recordes de produção agrícola, estima-se que apenas 50-60% do N e K e 10-25% do P são absorvidos pelas lavouras (BI *et al.*, 2020) e as quantidades de N que inevitavelmente deixam o solo através da lixiviação de NO_3^- e das emissões N_2O impactam o meio ambiente (NAZ *et al.*, 2016).

Com isso, uma estratégia viável e promissora na otimização dos insumos agrícolas é o uso de fertilizantes de liberação lenta (FLL) (BABADI *et al.*, 2015). Esses fertilizantes pertencem à uma classe de fertilizantes conhecidos por fertilizantes ecologicamente corretos (FEC) que oferecem uma maneira eficaz de melhorar a eficiência dos nutrientes, minimizar a

lixiviação e as perdas por volatilização de fertilizantes e reduzir os riscos ambientais (CHEN *et al.*, 2018).

Os FLL podem ser fisicamente preparados a partir de grânulos dos fertilizantes solúveis, encapsulando-os ou incorporando-os em diferentes materiais, geralmente polímeros, derivados de combustíveis fósseis como polietileno, poliestireno e resinas (JIA *et al.*, 2020). Apesar desses materiais retardarem a taxa de liberação do nutriente, aspectos como o custo de produção, a não degradabilidade e não renovação destes materiais, levam a impactos econômicos e ambientais negativos (LIU *et al.*, 2019).

Como consequência, uma forma potencialmente eficaz de resolver este problema é procurar fontes renováveis e ecológicas como materiais de revestimento para servir de base biológica na formulação de FLL (LIU *et al.*, 2017).

O efeito do uso do biochar no solo na redução da perda de N e na melhoria da eficiência dos fertilizantes pode ser atribuído suas características (porosidade, elevada área de superfície específica, variedade de superfície grupos funcionais, dentre outras) que podem aumentar a capacidade de retenção de água do solo, adsorver N inorgânico e influenciar os processos de nitrificação e desnitrificação no solo reduzir a perda de N (ABRUZZINI *et al.*, 2019).

No entanto, o armazenamento, transporte e aplicação de biochar no solo são desafios porque o biochar é quebradiço ou tem uma ampla distribuição de tamanho de partícula e baixa densidade, com perdas entre 20 a 53% pelo vento durante a entrega, transporte para o campo e aplicação de biochar no solo, além do escoamento superficial durante eventos de chuva intensa (KIM *et al.*, 2014).

Assim, a peletização do biochar é uma forma potencial de reduzir os custos de transporte e manuseio e diminuir significativamente a perda de biochar durante a aplicação no solo (REZA *et al.*, 2012). Presume-se, então, que o biochar peletizado, associado a fertilizantes químicos, podem controlar a taxa de liberação de nutrientes como um fertilizante de liberação lenta (KIM *et al.*, 2014).

Sendo assim, o biochar é considerado um material de suporte e revestimento sustentável e verde, devido à relação custo-benefício, respeito ao meio ambiente, renovabilidade e propriedades físico-químicas desejáveis para aplicação em escala industrial (LIU *et al.*, 2019).

2.4 FERMENTAÇÃO RUMINAL E METANOGENÊSE

Comumente, os ruminantes requerem compostos como glicose e nitrogênio para garantir a síntese de proteína microbiana suficiente e de ácidos graxos de cadeia curta, como acetato, propionato e butirato para atender às necessidades dos animais para crescimento, manutenção e produção. Os demais produtos resultantes da fermentação ruminal como amônia, gases (CO_2 , H_2 , O_2 e CH_4) e calor, representam perdas de energia que podem refletir na redução de desempenho dos animais, além de contribuir para liberação de poluentes ao meio ambiente (KOZLOSKI, 2011).

Os animais ruminantes possuem uma característica marcante do rúmen que é a presença de uma alta densidade e diversidade populacional de microrganismos que são capazes de sintetizar diversas substâncias, como o gás CH_4 que é produzido pelos microrganismos metanogênicos, via processo de metanogênese. Dentre os microrganismos capazes de sintetizar o CH_4 , os de maior importância são os microrganismos metanogênicos pertencentes ao reino *Archaeobacteria*. Contudo, outro grupo importante de organismos eucariontes metanogênicos são os protozoários que representam cerca de 50% de toda biomassa microbiana e são responsáveis por 25% da atividade celulolítica do rúmen e podem constituir até 20% de todos os microrganismos metanogênicos (MOULD *et al.*, 2005). Como esse gás não é metabolizado no organismo animal a maior parte dele é removida durante o processo de eructação que é essencial para a manutenção do adequado ambiente ruminal (VAN SOEST, 1994). Por ser uma rota aceptora de elétrons, a metanogênese permite remover continuamente o H_2 (gasoso) produzido no rúmen, assim a formação de metano é essencial para o ótimo desempenho do ecossistema ruminal, porque impede o acúmulo de H_2 no rúmen, o que poderia levar à inibição da atividade desidrogenase, envolvida na re-oxidação dos cofatores reduzidos e afetar o processo de degradação da fração fibrosa do alimento (MACHADO *et al.*, 2011).

A produção de CH_4 entérico é dependente principalmente do tipo de dieta disponível aos animais e do nível de volumoso (ARCHIMÈDE *et al.*, 2011), mas também pode ser influenciada pelo tamanho, idade e espécie do animal (ABDALLA *et al.*, 2012). Animais que recebem dietas ricas em grãos propiciam maior produção de propionato, não eliminando H^+ no rúmen no final do processo de sua produção. Por outro lado, dietas ricas em volumosos propiciam maior desenvolvimento de bactérias celulolíticas, as quais geram no rúmen maior relação de acetato:propionato, promovendo excesso de H^+ no rúmen formando o CH_4 , que funciona como um dreno de H^+ (ARCHIMÈDE *et al.*, 2011).

Com um conteúdo energético de 55,22 MJ/kg (BROUWER, 1965), a produção de CH_4 representa uma quantidade significativa de energia em um sistema de produção, que varia de

6 a 14% da energia bruta ingerida (MOSS *et al.*, 2010). E, embora a formação de CH₄ seja um processo ineficiente por acarretar em perdas de energia para o animal, é uma das principais formas de não acumular H⁺, funcionando como um sumidouro de H⁺ no ambiente ruminal (BEAUCHEMIN *et al.*, 2020).

2.4.1 Manipulação ruminal e aditivos alimentares

A manipulação da fermentação ruminal é uma valiosa ferramenta na busca do aumento da produtividade e eficiência na utilização dos recursos utilizados na alimentação animal.

BERCHIELLI e BERTIPAGLIA (2010) definem manipulação da fermentação ruminal como todo o processo que altere, aumentando ou diminuindo, o metabolismo normal do rúmen. Os mecanismos e/ou substâncias utilizados para manipular a fermentação no rúmen visam aumentar a digestibilidade da fibra, o maior aproveitamento do ácido propiônico no rúmen, a manutenção do pH próximo a normalidade, da proteólise ruminal e a desaminação de aminoácidos e a redução da metanogênese.

Os métodos de manipulação ruminal podem ser classificados em dois tipos: manipulação genética e manipulação não genética. A manipulação genética consiste no desenvolvimento de microrganismos ruminais por meio de técnica de manipulação de genes e a manipulação não genética pode ser feita por métodos físicos (manipulação dietética).

Assim, a modificação da dieta, incluindo o uso de aditivos nas rações, são estratégias viáveis para alterar a fermentação ruminal e reduzir a produção de CH₄ (TEOH *et al.*, 2019).

O uso de aditivos tem sido associado à suplementação da dieta de bovinos em pastagem ou confinados, com a intenção de melhorar o desempenho produtivo. Em busca de novas descobertas e novas moléculas que apresentem respostas a maximização da produção, a indústria de alimentação animal tem investido muito em pesquisas (MDIC, 2012).

De acordo com a legislação brasileira, os aditivos são descritos através da IN 44/15 da seguinte forma: “Aditivos para produção destinados a alimentação animal: substância, micro-organismo ou produto formulado, adicionado intencionalmente aos produtos, que não é utilizada normalmente como ingrediente, tenha ou não valor nutritivo e que melhore as características dos produtos destinados à alimentação animal ou dos produtos animais, melhore o desempenho dos animais sadios e atenda às necessidades nutricionais ou tenha efeito anticoccidiano” (BRASIL, 2019).

Algumas categorias de aditivos são proibidas no Brasil, como é o caso do uso de anabolizantes e hormônios como promotores de crescimento. O uso indiscriminado de antibióticos na dieta de animais levou a um aumento da probabilidade de resistência desses antibióticos, comprometendo a saúde humana e animal. Por isso, seu uso tem sofrido diversas

restrições, principalmente da União Europeia, que através do Regulamento no 1831/2003, determinou a proibição da utilização de antibióticos e coccidiostáticos como aditivos alimentares para animais de produção (KAMOSHI *et al.*, 2017)

Diante do impasse entre questões econômicas, ambientais e, sobretudo, de saúde pública, há um crescente interesse científico por alternativas naturais, sendo seguras ao consumo humano e, ao mesmo tempo, aceitas pela sociedade consumidora.

2.4.2 Técnica *in vitro* de produção de gases

O conhecimento da digestibilidade dos alimentos é um fator fundamental para definir a qualidade nutricional de uma dieta, uma vez que é a digestibilidade quem vai determinar o quanto de nutrientes serão efetivamente aproveitados pelo animal. Tendo em vista a necessidade dessa avaliação, foram desenvolvidas técnicas com potencial de prever com precisão o coeficiente de degradabilidade dos alimentos: *in vivo*, *in situ* e *in vitro* (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Nos métodos *in vivo* e *in situ* são utilizados métodos biológicos que simulam o processo de digestão dos alimentos com o uso direto de animais e implica em limitações na execução pela necessidade do uso de um número representativo de animais, além da necessidade de mão-de-obra e fornecimento de grande quantidade de alimentos durante o período experimental. Já a técnica *in vitro* possibilita alternativas de ensaios de digestibilidade mais baratas e menos laboriosas quando comparadas às técnicas anteriores citadas e cada vez mais tem sido aprimorada para sobrepor as dificuldades da execução de ensaios *in vivo* (SUASSUNA *et al.*, 2021).

O método considerado padrão para estudos de digestibilidade *in vitro* é o proposto por TILLEY e TERRY (1963), pois simula o ambiente ruminal e seu processo de digestão, por meio da coleta de líquido ruminal de animais doadores (SILVA *et al.*, 2017).

Ao contrário das técnicas de digestibilidade que visam avaliar o desaparecimento do substrato, a técnica de produção de gás (PG) mede o aparecimento de produtos da fermentação, como gases (CO₂ e CH₄), AGCC, NH₃ e biomassa microbiana.

A técnica de PG, baseia-se na incubação do alimento ou dieta com líquido ruminal, tampão e meio de cultura e a produção de gás liberado é medida em intervalos pré-determinados, pela fermentação de uma amostra incubada em frascos de vidro, inoculados com líquido ruminal tamponado (CANESIN *et al.*, 2012). Os gases produzidos e quantificados ao longo do tempo representam de forma indireta o metabolismo microbiano do rúmen, além disso, é possível a partir do perfil da produção cumulativa de gás, guarda uma relação com a digestão anaeróbica que ocorre no rúmen.

Na técnica de PGIV, os gases produzidos são medidos em intervalos definidos para se obter a curva de degradação dos alimentos (THEODOROU *et al.*, 1994).

A técnica desenvolvida por THEODOROU *et al.* (1994) sofreu modificação, a exemplo de MAURICIO *et al.* (1999), na qual eliminou-se a necessidade de medir o volume de gás com uma seringa, sendo as leituras obtidas pela inserção de agulha hipodérmica de um transdutor de pressão manual no frasco de fermentação.

Além dos sistemas semiautomáticos, também foram desenvolvidos diversos sistemas automatizados para medir a produção de gás, como o da empresa Ankom Technology® (ANKOM, 2011), projetado para medir a cinética da fermentação de forma automatizada, que possibilita realizar o monitoramento da pressão do gás dentro de múltiplos módulos, sendo os dados registrados diretamente em planilhas de computador.

Após o término da incubação e obtidas as leituras, modelos matemáticos não-lineares são ajustados aos dados obtidos durante o processo de fermentação. Diversos modelos, com pressuposições e tratamentos matemáticos distintos, estão disponíveis para ajuste das curvas de produção de gases para determinação dos parâmetros cinéticos de degradação ou do perfil de fermentação SCHOFIELD *et al.*, (1994). O principal objetivo destes modelos é descrever as alterações do sistema em função do tempo de incubação (BEZERRA, 2017).

Os modelos matemáticos mais utilizados para estimar esta cinética são: ØRSKOV e MCDONALD (1979), MERTENS e LOFTEN (1980), BEUVINK e KOGUT (1993), FRANCE ET AL. (1993), logístico uni ou bicompartimental, proposto por SCHOFIELD *et al.*, (1994), GROOT *et al.*, (1996) e de GOMPERTZ (FARIAS *et al.*, 2011).

Vários modelos não-lineares estão disponíveis para a parametrização dos perfis de degradação, destacando-se os modelos de cinética de primeira ordem, exponenciais e logarítmicos (SCHOFIELD *et al.*, 1994). Esta variedade de modelos faz com que seja necessária a avaliação e a escolha do modelo que melhor descreve a produção de gases, considerando as amostras, as condições experimentais, coerência biológica e o ajuste matemático dos dados (BEZERRA, 2017).

2.5 EFEITOS DO BIOCHAR NA AGRICULTURA

2.5.1 Efeitos do biochar no solo

O aumento da fertilidade do solo causado pela adição do biochar é geralmente associado com alterações físicas e químicas nas características do mesmo, pois modifica a capacidade de retenção de água e o aumento da estabilidade dos agregados do solo que não resultam em melhoria da qualidade do solo em relação ao conteúdo da MOS, atividade biológica e ciclagem de nutrientes (GLASER *et al.*, 2002; KAVITHA *et al.*, 2018). Essa estrutura porosa também promove um ambiente favorável à proliferação dos microrganismos que auxiliam a absorção de nutrientes pelas plantas (LEHMANN, 2009).

O envelhecimento do biochar no solo pode causar alterações nas propriedades do solo e Wang *et al.* (2016a) descobriram que o biochar envelhecido melhorou os parâmetros microbianos do solo como também contribuiu para o sequestro de C no solo, enquanto o biochar fresco não exibiu os mesmos efeitos (WU *et al.*, 2018).

A intensificação da produção agrícola em uma escala global é necessária (GLASER *et al.*, 2002) e como resultado, tem ocorrido a intensa degradação do solo e o desmatamento para abertura de novas áreas de produção, com técnicas comuns como a do corte e queima (VOSTI *et al.*, 2001).

A implementação de medidas destinadas a aumentar a resiliência dos sistemas agrícolas aos impactos das mudanças climáticas são determinantes. Uma opção potencial é aumentar a produtividade de solos degradados, pobres em C, áridos e arenosos sob mudanças climáticas, por meio do aumento do conteúdo de C do solo (HAIDER *et al.*, 2017).

O biochar como condicionador do solo tem sido sugerido como opção para melhoria de aspectos do solo, como a retenção de água e nutrientes, fixação de C estável no solo, aumento o pH, redução da lixiviação de nutrientes, bem como o desempenho agrônômico (WOOLF *et al.*, 2010).

Grande parte do biochar é constituído de C recalcitrante, que é um C estabilizado em estrutura aromática durante a pirólise, muito resistente à decomposição biótica e abiótica. A recalcitrância é a característica que proporciona a estabilidade do C no solo por um longo tempo (GRUTZMAYER *et al.*, 2018).

A composição da matéria-prima e temperatura influencia a composição química da matéria-prima influencia o arranjo tridimensional e a porosidade, como também a área superficial, o conteúdo de nutrientes e o conteúdo de C recalcitrante do biochar. Ou seja, biochar à base de madeira é mais recalcitrante, uma vez que possuem um maior teor de lignina, bem como menor teor de cinzas o que aumenta a proporção de condensado e alto peso molecular C e, portanto, seu tempo médio de residência (SINGH *et al.*, 2012).

Os grupos hidróxi, cetona, carbonila, carboxila, éster, amino são os principais grupos funcionais que melhoram estrutura periférica do biochar e interagem com compostos orgânicos e inorgânicos quando aplicados ao solo (BASAK *et al.*, 2016).

O uso de biochar com alta CTC pode ser um aditivo de cargas negativas. A CTC do biochar é uma medida da quantidade de locais carregados negativamente na superfície, que podem reter cátions por forças eletrostáticas, como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e potássio (K^+). Os cátions retidos eletrostaticamente são facilmente trocáveis com cátions na solução do solo (ROSS & KETTERINGS, 2011).

A porosidade do biochar, por sua vez, pode proporcionar um aumento no teor de água e nutrientes disponíveis para plantas ao solo, criando um habitat ideal para proliferação de microrganismos aeróbicos nesses poros (SPERATTI *et al.*, 2017). A macroporosidade é uma característica importante no biochar, pois os macroporos são aqueles que alimentam micro e mesoporos no que diz respeito ao transporte de fluídos, principalmente quando o biochar é utilizado como material adsorvente. Os macroporos são mais importantes ainda quando se trata do gerenciamento e manutenção da qualidade pedológica quando utilizados como condicionantes; estas estruturas são relevantes para a sustentação de funções como aeração e retenção de água, bem como permitem o movimento de raízes de plantas e servem de habitat para microrganismos pedológicos colonizarem (BUENO, 2017).

O aumento nas adições de carbono orgânico melhora a retenção de nutrientes que se tornam acessíveis aos microrganismos na superfície da partícula (LEHMANN *et al.*, 2011). A CTC permite a adsorção de elementos minerais que, por sua vez, podem atuar sobre o crescimento microbiano e sobre a taxa de mineralização de compostos orgânicos (MUHAMMAD *et al.*, 2014). Além disso, o biochar geralmente apresenta pouco N inorgânico o que, de acordo com ATKINSON *et al.*, (2010) pode favorecer o crescimento das bactérias diazotróficas e a influência do biochar na atividade de fungos micorrízicos também foi verificada por Warnock *et al.* (2007).

2.5.2 Efeitos do biochar na lixiviação de NH_4^+ e NO_3^-

Com relação à retenção de NO_3^- no solo, três mecanismos possíveis foram relatados: (i) aumento na capacidade de troca aniônica (SINGH *et al.*, 2010; KNOWLES *et al.*, 2011), (ii) presença de material volátil no biochar, resultando em aumento da atividade microbiana e, portanto, causando imobilização (DEENIK *et al.*, 2010), (iii) aumento da temperatura de pirólise ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$), resultando em uma mudança na proporção de grupos funcionais de superfície, afetando a carga superficial geral e aumentando a capacidade de troca aniônica (KAMEYAMA *et al.*, 2012.; AL-WABEL *et al.*, 2013).

Dentre as proposições para a redução da lixiviação agrícola está o uso de biochar, que devido às suas propriedades, pode influenciar na retenção de cátions e ânions em solos lixiviados (MAJOR *et al.*, 2009).

Na superfície do biochar o NH_4^+ pode ser retido por meio de troca iônica, reduzindo seu transporte vertical e lixiviação (DING *et al.*, 2010). A redução da lixiviação de NH_4^+ pela aplicação de biochar no solo reduziu entre 35 e 77%, a redução de NO_3^- foi entre 34 e 50% (ALTLAND; LOCKE, 2012).

YAO *et al.* (2012), observaram que o biochar produzido em temperaturas elevadas ($> 600^\circ\text{C}$) possui maior capacidade de troca de ânions, e consequentemente, maior capacidade de redução da lixiviação de NO_3^- .

A redução das perdas de NO_3^- por lixiviação pode ser explicada pela atração eletrostática residual dos cátions bivalentes adsorvidos às cargas negativas na superfície do biochar. Assim, a presença de cargas positivas no biochar implica em capacidade de troca aniônica (CTA) e também deve contribuir para a retenção de ânions no solo (MUKHERJEE *et al.*, 2011). Essa redução dos teores de NH_4^+ e NO_3^- em solução pela aplicação do biochar é apontada como fator responsável pela menor emissão de N_2O para a atmosfera, embora outros fatores como a aeração e/ou umidade do solo e as variações na microbiota também permeiem as incertezas relacionadas à diminuição de N_2O no sistema (YANAI *et al.*, 2007).

Já tipos de biochar submetidos a temperaturas entre 350 e 575 $^\circ\text{C}$, não foram eficientes quanto à redução da lixiviação de NO_3^- , segundo Eykelbosh *et al.*, (2015).

PLOSEK *et al.* (2017) relataram que aplicação de biochar tem efeito positivo na redução de lixiviação de N em cultura de trigo em comparação com a aplicação de dose de fertilizante químico.

WANG *et al.* (2016) consideraram que o biochar pode ser uma fonte de C a mais com poder recalcitrante quando adicionado ao solo. Além disso, o biochar também demonstrou reter NO_3^- dentro de seus poros, que pode configurar em uma capacidade de influenciar os processos de nitrificação, desnitrificação (KAMMANN *et al.*, 2017 e LIU *et al.*, 2018).

2.5.3 Efeitos do biochar nas emissões de N_2O

A importância dada aos estudos relativos às emissões de N_2O reside no fato dele ser um importante GEE produzido no solo (YANAI *et al.*, 2007). Na atmosfera, ele reage com O_3 , e afeta diretamente o efeito estufa, contribuindo para o aumento da temperatura da Terra e para danos severos à saúde humana (CAYUELA *et al.*, 2014). O N_2O tem um potencial de aquecimento global 298 vezes maior do que o do CO_2 em um horizonte de 100 anos

(MYHRE *et al.* 2013). Por isso, é importante que se desenvolva estratégias de gestão e se implemente tecnologias de mitigação das emissões de N_2O do solo (SINGH *et al.*, 2010).

Os processos microbianos, nitrificação e desnitrificação, são responsáveis pela produção de N_2O no solo e as propriedades do solo, como a disponibilidade de N e C, pH e umidade, influenciam estes dois processos. A taxa de nitrificação aumenta rapidamente à medida que se passa de um solo seco para um úmido e é altamente inibida em baixas quantidades de oxigênio disponível, até que a desnitrificação se torna a fonte de emissões de N_2O (GRUTZMAYER *et al.*, 2018).

A influência do biochar na dinâmica de N no solo é um tema relativamente recente, sendo assim, ainda não compreendido na totalidade.

RONDON *et al.* (2006) observaram uma redução na emissão de N_2O de um solo ácido de savana após a aplicação de biochar. YANAI *et al.* (2007), similarmente, relataram uma diminuição acentuada nas emissões de N_2O em solo incubado após a aplicação de biochar derivado de resíduos municipais.

Uma das explicações para a redução nas emissões de N_2O em solos agrícolas de biochar inclui as reduções nas quantidades de N e C e N em solos é baseada no seu alto teor de C recalcitrante e nas mudanças concomitantes nas propriedades do solo, podendo influenciar a atividade microbiana com diminuição acentuada nas emissões de N_2O que estão disponíveis para desnitrificação, pois a adsorção e retenção de NH_4^+ é aumentada em solos contendo biochar (ZHANG *et al.*, 2010). No entanto, o grau de redução na emissão de N_2O pode ser também mostrou pela variação do teor da matéria-prima usada para produzir biochar (ZWIETEN *et al.*, 2009), bem como pelo tipo de solo, taxa de aplicação de biochar e umidade do solo condições.

NELISSEN *et al.*, 2014, indicaram que a emissão de N_2O diminuiu em cerca de 46% para biochar pirolisado em baixa temperatura ($<550\text{ }^\circ\text{C}$) e em 53% para biochar pirolisado em alta temperatura ($\geq 550\text{ }^\circ\text{C}$), corroborando DING *et al.*, 2017, que as condições de pirólise de biochar, especialmente a temperatura, pode influenciar nas perdas de N no solo.

BORCHARD *et al.* (2018) verificaram em estudo de meta-análise que houve uma redução geral de 38% nas emissões de N_2O dos experimentos, porém essa redução tende a ser insignificante após um ano de avaliação. A lixiviação de NO_3^- foi reduzida em 13% com a adição de biochar ao solo e ocorreu maior lixiviação ($> 26\%$) em tempos maiores de experimento (> 30 dias) e o biochar reduziu as emissões de N_2O em solos de arroz e solos arenosos e NO_3^- .

Para SUN *et al* (2018), a adição do biochar geralmente diminui as emissões de N_2O do solo, provavelmente devido ao aumento da aeração do solo pela aplicação do biochar.

De maneira geral, observaram-se reduções na emissão de N_2O da ordem de 33 a 84% com aplicações de biochar (ZHANG *et al.*, 2010; ALHO *et al.*, 2012; GRUTZMACHER *et al.*, 2018).

WU *et al.* (2019) consideraram a adição de biochar um método eficaz para sequestrar C, aumentar o rendimento da colheita de arroz e mitigar as emissões de GEE, com a diminuição das emissões de CH_4 e N_2O em 9,3% e 18,7%, respectivamente.

Uma das explicações para a redução nas emissões de N_2O em solos corrigidos pelo biochar inclui as reduções nas quantidades de N disponíveis para desnitrificação, pois a adsorção e retenção de NH_4^+ fica muito aumentada em solos contendo biochar. No entanto, o grau em que a emissão de N_2O pode ser reduzida também mostrou variar dependendo da matéria-prima usada para produzir biochar, bem como pelo tipo de solo, taxa de aplicação de biochar e umidade do solo condições.

FELBER *et al.* (2014) e SPOKAS (2013) relataram que o biochar perdeu sua capacidade inicial de suprimir as emissões de N_2O do solo após o envelhecimento por 1 e 3 anos em um teste de campo, e o biochar envelhecido em campo estimulou a produção de N_2O a partir de solos de produção de vegetais de estufa por nitrificação e desnitrificação (DUAN *et al.*, 2018). Esses resultados sugerem que o biochar envelhecido pode não ser adequado para a mitigação das emissões de N_2O do solo.

2.6 EFEITOS DO BIOCHAR NA PECUÁRIA

Embora o biochar venha sendo utilizado como uma ferramenta para se obter ganhos agronômicos e ambientais, ao melhorar os atributos edáficos, a qualidade do solo e redução de GEE, seu papel tem sido ampliado para o uso na ração animal e demais aplicações na pecuária.

Na Europa, a exemplo da Alemanha, Áustria e Suíça, 90% do biochar produzido é usado na pecuária como aditivo alimentar (KAMMANN *et al.*, 2017), principalmente na bovinocultura e avicultura (GERLACH & SCHMIDT, 2012a).

Dentre as possibilidades de uso na pecuária, o biochar pode ser usado na melhoria das condições de higiene das propriedades rurais, como material adsorvente na captura e retenção de gases, a exemplo da amônia, e eliminação de toxinas e patógenos em pastagens (MAN *et al.*, 2020). Os níveis restantes de biochar que apareçam nas fezes do animal, determinam uma fração de C que sobrevive ao sistema digestivo e depois de incorporado ao solo, tem potencial de sequestrar C e aumentar a fertilidade do solo, através do método de entrega ecológica (MC HENRY, 2010).

O carvão vegetal é conhecido como um dos medicamentos mais antigos usados para distúrbios digestivos e no tratamento de envenenamento, tanto em humanos como em animais (SCHMIDT *et al.*, 2019). Seu uso, de forma empírica, na dieta de animais domésticos também remonta a séculos, com resultados positivos na saúde animal (TOHT & DOU, 2015).

No campo da nutrição animal, os estudos são direcionados para a proposição de soluções que visem não só melhorar a saúde dos animais, como aumentar a eficiência alimentar e a produtividade animal, bem como amenizar o impacto ambiental da atividade agropecuária, seja uso de técnicas de manejo e alimentação e aditivos alimentares.

Desde então, adicionar o biochar como aditivo na dieta de animais de produção (bovinos, ovinos/caprinos, equinos, suínos, aves e peixes) tornou-se uma alternativa benéfica que pode promover a melhoria na saúde e na produtividade dos animais de produção (MAN *et al.*, 2020), a ligação de contaminantes da ração e a redução dos GEE pela aplicação de esterco, contendo biochar, no solo (SCHUBERT *et al.*, 2021). Além de tornar-se uma possibilidade na manipulação das características da fermentação ruminal e na redução das emissões de CH₄ entérico (TEOH *et al.*, 2019).

2.6.1 Efeitos do biochar na saúde animal e desempenho produtivo

36

Na avicultura industrial, o aumento da densidade de aves provoca um aumento da produção de esterco e de gases tóxicos, como a amônia. A capacidade adsorvente do biochar impacta nos teores de umidade e compostos nitrogenados dentro dos aviários e diminui a proliferação de patógenos e as emissões de amônia, acarretando na redução de doenças, como

a pododermatite e afetando positivamente no bem estar e no desempenho dos animais (GERLACH & SCHMIDT, 2014). Resultados positivos foram observados no aumento do rendimento e da qualidade dos ovos de galinha e também na redução da incidência de ovos quebrados por meio da ingestão de minerais (Ca, K e Mg) contidos no biochar (KUTLU *et al.*, 2001). WILLSON *et al.* (2019) atribuíram a redução de patógenos como *Campylobacter hepaticus* e *Gallibacterium anatis* em galinhas à propriedade de adsorção do biochar fornecido.

Em leitões alimentados com biochar, MEKBUNGWAN *et al.* (2004) não observaram efeitos no ganho de peso nem na eficiência alimentar, no entanto, relataram aumento significativo de vilosidades duodenais, indicador de saúde animal. CHU *et al.* (2013a, b e c) publicaram um extenso estudo sobre a alimentação de biochar de bambu para suínos. Os suínos suplementados com biochar, apresentaram a mesma taxa de crescimento que os suínos suplementados com antibióticos, indicando a relevância ambiental do não uso de antibióticos. Relataram efeitos positivos no ganho de peso e na eficiência alimentar dos animais que receberam o biochar. Além disso, efeitos significativos nos níveis de proteína, albumina, HDL/LDL e uma diminuição no conteúdo de cortisol, que indica uma redução na suscetibilidade ao estresse. Na avaliação da carcaça, observaram melhoria na qualidade da carne comercializável e na composição da gordura suína, com um aumento no teor de ácidos graxos insaturados e diminuição da gordura saturada.

THU *et al.* (2010) relataram que a digestibilidade da proteína foi significativamente aumentada em peixes alimentados com dietas enriquecidas com BC, produzindo maiores teores de proteína bruta do que os peixes controle. Em tilápias do Nilo, a suplementação de carvão ativado na dieta melhorou o desempenho de peixes, aumentou a atividade antioxidante e reduziu o acúmulo de metais pesados no corpo dos peixes (ABDEL-TAWWAB *et al.*, 2017).

Até o momento, somente o estudo de EDMUNDS *et al.* (2016) remete à investigação do efeito do biochar no intestino grosso de equinos. Não foi encontrado nenhum efeito significativo e, por isso, a adsorção de toxinas ocorra nas porções anterior e médio. A aplicação do biochar está mais vinculada ao manejo do esterco das instalações.

2.6.2 Efeitos do biochar na redução de CH₄ entérico

O CH₄, juntamente com o CO₂ e o N₂O são os principais os principais GEE que contribuem com o aquecimento global e impactam cada vez mais nos eventos climáticos extremos (KNAPP *et al.*, 2014). Dentre eles, o CH₄ é o que tem menor emissão, porém, seu potencial poluente é 28 vezes maior que o CO₂, fazendo da pecuária, uma pauta importante no debate sobre as mudanças climáticas (IPCC, 2021).

Minimizar as emissões de CH₄ entérico sem prejudicar o desempenho dos bovinos é uma meta para a pecuária sustentável (MIN *et al.*, 2020) e o uso do biochar pode ser usado como estratégia de mitigação (MAN *et al.*, 2020).

O uso do biochar como aditivo alimentar na dieta de ruminantes é recente (JOSEPH *et al.*, 2015), devido à sua capacidade de adsorção de gases pela combinação da porosidade com a elevada área superficial (LEHMANN & JOSEPH, 2009) para a melhoria da eficiência alimentar e consequente na produtividade animal (SALEEM *et al.*, 2018), além de possibilitar a redução das emissões de CH₄ entérico (TEOH *et al.*, 2019). Para CABEZA *et al.*, (2018), além dos benefícios diretos, o animal pode funcionar como agente fertilizador na pastagem, via excreção fecal.

LIU *et al.* (2011) demonstraram que a aplicação de biochar em solos de arroz reduziu a liberação de CH₄. A diminuição do gás ocorreu pelo aumento da atividade metonotrófica no rúmen tornou-se uma perspectiva para os estudos de redução de CH₄ entérico.

A primeira evidência que o biochar poderia agir como aceptor de elétrons das reações microbianas e reduzir a produção de metano foi com o ensaio *in vitro* de LENG *et al.* (2012) que revelaram que a adição de 0,5% a 1,0% reduziu significativamente a produção de metano e o nível de 10% impactou em redução de 12,7%.

HANSEN *et al.* (2012) publicou os resultados de um estudo *in vitro* com vários tipos de biochar, não caracterizados, que apresentaram uma tendência de redução de emissão de CH₄ entre 11% e 17%. PHANTHAVONG *et al.* (2015) também relataram uma redução de 0,5 e 1,7 %, após 24 horas de incubação *in vitro* na produção de CH₄.

SALEEN *et al.*, (2018) observaram melhoraria na fermentação ruminal *in vitro* (síntese de proteína microbiana e a redução de metano) com o uso do biochar na dieta de ruminantes. Bovinos alimentados com biochar exibiram menores emissões de metano em 6,96% (KHOA *et al.*, 2018) e 18,4 % (WINDERS *et al.*, 2018). HAQUE (2018) verificou que o aumento da produção de propionato pode atuar como um sumidouro de hidrogênio alternativo para a redução do CO₂ para CH₄ por microrganismos metanogênicos.

Em contrapartida, estudos que avaliaram os efeitos do biochar na produção de CH₄ *in vitro* e *in vivo* não relataram nenhum efeito (McFARLANE *et al.*, 2017; TERRY *et al.*, 2019).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBRUZZINI, T. F.; DAVIES, C. A.; TOLEDO, F. H.; CERRI, C. E. P. Dynamic biochar effects on nitrogen use efficiency, crop yield and soil nitrous oxide emissions during a tropical wheat-growing season. **Journal of Environmental Management**, v. 252, 2019.
- ABDALLA, A.L.; LOUVANDINI, H.; SALLAM, S.M.A.H. *In vitro* evaluation, *in vivo* quantification, and microbial diversity studies of nutritional strategies for reducing enteric methane production. **Tropical Animal Health and Production**, v.44, p.953-964, 2012.
- ABDEL-TAWWAB, M.; FATMA, S.; EL-NABY, A. A.; MONIER, MOHAMED, M. Antioxidative and immunostimulatory effect of dietary cinnamon nanoparticles on the performance of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.) and its susceptibility to hypoxia stress and *Aeromonas hydrophila* infection. **Fish & Shellfish Immunology**, v. 74, 2017. 10.1016/j.fsi.2017.12.033.
- AGEGNEHU, G.; SRIVASTAVA, A. K.; BIRD, M. I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. **Applied Soil Ecology**, v. 119, p. 156-170, 2017.
- ALHO, C. F. B. V.; CARDOSO, A. S.; ALVES, B. J. R.; NOVOTNY, E. H. Biochar and soil nitrous oxide emissions. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 47, p. 722-725, 2012.
- ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; HIPPS, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant Soil**, v. 33, p. 1–18, 2010.
- ALTLAND, J. E.; LOCKE, J. C. Biochar affects macronutrient leaching from a soilless substrate. **Hort Science**, v. 47, p. 1136-1140, 2012.
- AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, pp. 374-379, 2013.
- ARCHIMÈDE, H.; EUGÈNE, M.; MARIE MAGDELEINE, C. Comparison of methane production between C3 and C4 grasses; and legumes. **Animal Feed Science and Technology**, v.166- 167, p.59-64, 2011.
- BABADI, F. E., YUNUS, R., RASHID, S. A, SALLEH, M. A. M., ALI, S. Nova formulação de revestimento para a liberação lenta de ureia usando uma mistura de gesso e calcário dolomítico. **Particuology**, 23, 62-67, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.12.011>.
- BALDOCK, J. A.; SMERNIK, R. J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. **Organic Geochemistry**, v.33, p.1093-1109, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00062-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00062-1).
- BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: CRC press. 2005. 66p.
- BAŞAK, B. U.; ESİN, A. V.; ERSAN, P. Pyrolysis: a Sustainable Way From Biomass to Biofuels and Biochar. In: BRUCKMAN, V.J.; VAROL, E.A.; UZUN, B.B.; LIU, J. (eds.).

- Biochar: A Regional Supply Chain Approach in View of Climate Change Mitigation.** Cambridge University Press. 2016, p. 239-265.
- BEAUCHEMIN, K. A.; UNGERFELD, E. M.; ECKARD, R. J.; WANG, M. Review: Fifty years of research on rumen methanogenesis: lessons learned and future challenges for mitigation. **Animal**, v. 14:S1, p. s2-s16, 2020. <https://doi.org/10.1017/S1751731119003100>.
- BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G., REZENDE, M.E., PIMENTA, A. S. Utilização de Carvão e Subprodutos da Carbonização Vegetal na Agricultura: Aprendendo com as Terras Pretas de Índio. In: **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. 1º ed. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental. 2009. p. 263-284. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br>. Acesso em: setembro/2021.
- BERCHIELLI, T. T.; BERTIPAGLIA, L. M. A. **Utilização de aditivos na produção de bovinos de corte**. In: PIRES, A. V. (Ed). Bovinocultura de Corte. Piracicaba: FEALQ, v.1, p. 295-330, 2010.
- BERCHIELLI, T. T.; PIRES, A. V.; OLIVEIRA, S. G. de. **Nutrição de ruminantes**. Jaboticabal: Funep, 2006. 583 p.
- BEZERRA, R. **Modelos Matemáticos para a Determinação da Cinética de Degradação In Vitro de Coprodutos Agroindustriais**. 2017. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Federal de Mato Grosso - Câmpus Sinop, 2017.
- BI, S., BARINELLI, V., SOBKOWICZ, M. Degradable Controlled Release Fertilizer Composite Prepared via Extrusion: Fabrication, Characterization, and Release Mechanisms. **Polymers**, v. 12, p. 301, 2020. 10.3390/polym12020301.
- BORCHARD, N., SCHIRRMANN, M., CAYUELA, ML, KAMMANN, C., WRAGE-MÖNNIG, N., ESTAVILLO, JM, FUERTES-MENDIZÁBAL, T., SIGUA, G., SPOKAS, K., IPPOLITO, JA, NOVAK, J. 2019. Biochar, soil and land-use interactions that reduce nitrate leaching and N2O emissions: A meta-analysis. *Science of The Total Environment*, **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 2354-2364. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.060>.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Lei 6.894, de 16 de dezembro de 1980. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/1980-1988/L6894.htm>. Acesso em: 22/10/2020.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa 13/2004 alterada pela Instrução Normativa nº 44, de 15 de dezembro de 2015: regulamento técnico sobre aditivos para produtos destinados à alimentação animal**. Brasília, DF. 2004. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br>. Acesso em: 07/11/2019.
- BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E. Water in porous carbons. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v.187-188, p.539-568, 2001.

BREWER, C. E.; HU, Y-Y.; SCHMIDT-ROHR, K.; LOYNACHAN, T. E.; LAIRD, D.A.; BROWN, R. C. Extent of pyrolysis impacts on fast pyrolysis biochar properties. **Journal of Environmental Quality**, V, 41, 2012.

BROUWER, E. Report of sub-committee on constants and factors. *In: Symposium of Energy Metabolism Held at European Association for Animal Production*. EAAP Academic, London, p. 441-443.9, 1965.

BUENO, C. C. **Biochar: caracterização estrutural e interações com nutrientes e microrganismos pedológicos**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Sorocaba. 2017.

BÜNEMANN, E. K.; BONGIORNO, G.; BAI, Z.; CREAMER, R.E.; DE DEYN, G.; GOEDE, R.; FLESKENS, L.; GEISSEN, V.; KUYPER, T. W.; MÄDER, P.; PULLEMAN, M.; SUKKEL, W.; GROENIGEN, J. W.; BRUSSAARD, L. Soil quality – A critical review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 120, p. 105–125, 2018.

CABEZA, I.; WATERHOUSE, T.; SOHI, S.; ROOKE, J. A. Effect of biochar produced from different biomass sources and at different process temperatures on methane production and ammonia concentrations *in vitro*. **Animal Feed Science and Technology**, v. 237, p. 1–7, 2018. DOI 10.1016/j.anifeedsci.2018.01.003.

CANAL, W. D.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; PEREIRA, B. L. C.; DONATO, D. B. Efeito do teor de umidade da madeira na emissão de gases de efeito estufa no processo de carbonização. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 112, p. 831-840, 2016.

CANESIN, R. C.; FIORENTINI, G.; BERCHIELLI, T.T. Inovações e desafios na avaliação de alimentos na nutrição de ruminantes. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 13, p. 938-953, 2012.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F., ALVAREZ, V. H., BARROS, N. F. R. L. F., CANTARUTTI, R. B., LIMA, J. C. (Org.). **Fertilidade do Solo**. 1 ed. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo 2007. 1017 p.

CAYUELA, M. L.; VAN ZWIETENB, L.; SINGH, B. P.; JEFFERY, S.; ROIG, A.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v. 191, p. 5-16, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2013.10.009>.

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**, v.40, p.1-15, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>.

CHEN, J., LU, S., ZHANG, Z., ZHAO, X., LI, X., NING, P., LIU, M. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. **Science of The Total Environment**, v.613–614, p. 829-839, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186>.

CHU, G. M.; JUNG, C. K.; KIM, H. Y.; HA, J. H.; KIM, J. H.; JUNG, M. S.; CHO, J. H. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar as antibiotic alternatives on growth

performance, immune responses and fecal microflora population in fattening pigs. **Animal Science Journal**, v. 84, p. 113–120, 2013. doi:10.1111/j.1740-0929.2012.01045x.

CHU, G. M.; KIM, J. H.; KANG, S. N.; SONG, Y. M. Effects of dietary bamboo charcoal on the carcass characteristics and meat quality of fattening pigs. **Korean Journal for Food Science of Animal Resources**, v. 33, p. 348–355, 2013. doi:10.5851/kosfa.2013.33.3.348.

CHU, G. M., KIM, J. H., KIM, H. Y., HA, J. H., JUNG, M. S., SONG, Y., ... SONG, Y. M. Effects of bamboo charcoal on the growth performance, blood characteristics and noxious gas emission in fattening pigs. **Journal of Applied Animal Research**, v. 41, p. 48–55, 2013. doi:10.1080/09712119.2012.738219.

CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; MARTIN-NETO, L.; SANTOS, G. A. CARBONO PIROGÊNICO. In TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, E. N.; WOODS, W. I. **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas**. 1º ed. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental. 2009. p. 263-284. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br>. Acesso em : setembro/2021.

DANIELSSON, R., DICKSVED, J., SUN, L., GONDA, H., MEULLER, B., SCHNEURER, A., & BERTILSSON, J. Methane production in dairy cows correlates with rumen methanogenic and bacterial community structure. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, p. 226, 2017. doi:10.3389/fmicb.2017.00226.

DEENIK, J. L.; MCCLELLAN, T.; UEHARA, G.; ANTAL, M. J.; CAMPBELL, S. Charcoal volatile matter content influences plant growth and soil nitrogen transformations. **Soil Science of Society American Journal**, 74, p. 1259-1270, 2010.

DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; HUANG, X.; LI, Z.; TAN, X. F.; ZENG, G.; ZHOU, L. Potential Benefits of Biochar in Agricultural Soils: A Review, 2017.

DING, Y.; LIU, Y.; WU, I-X.; YANG, M.; ZHONG, Z-K. Evaluation of Biochar Effects on Nitrogen Retention and Leaching in Multi-Layered Soil Columns. **Water Air and Soil Pollution**, v. 213, p. 47-55, 2010. doi: 10.1007/s11270-010-0366-4.

DOWNIE, A., CROSKY, A., MUNROE, P. Physical Properties of Biochar. In: Lehmann, J.; Joseph, S (ed.). **Biochar for environmental management: Science and Technology**. 1. Londres: Earthscan, 2009. 416p.

DUAN, P.; ZHANG, X.; ZHANG, Q.; WU, Z.; XIONG, Z. Field-aged biochar stimulated N₂O production from greenhouse vegetable production soils by nitrification and denitrification. **Science and Total Environmental**, v. 642, p. 1303-1310, 2018, 10.1016/j.scitotenv.2018.06.166.

EDMUNDS, J. L.; WORGAN, H. J.; DOUGAL, K.; GIRDWOOD, S. E.; DOUGLAS, J. L.; MCEWAN, N. R. *In vitro* analysis of the effect of supplementation with activated charcoal on the equine hindgut. **Journal of Equine Science**, v. 27(2), p. 49–55, 2016. doi:10.1294/jes.27.49.

ELGHANDOUR, M. M., ADEGBEYE, M. J., BARBABOSA-PILEGO, A., PEREZ, N. R., HERNANDEZ, S. R., ZARAGOZA-BASTIDA, A., SALEM, A. Z. Equine contribution in

methane emission and its mitigation strategies. **Journal of Equine Veterinary Science**, 72, 56–63, 2018. doi:10.1016/j.jevs.2018.10.020.

FARIAS, L. N.; VASCONCELOS, V. R.; CARVALHO, F. F. R. Avaliação dos modelos logístico bicompartimental e de Gompertz na estimativa da dinâmica de fermentação ruminal in vitro do farelo e da torta de babaçu (*Orbignya martiana*). **Arquivo Brasileiro Medicina Veterinária e Zootecnia**, vol. 63, 2011.

FELBER, R.; LEIFELD, J.; HORÁK, J.; NEFTEL, A. Nitrous oxide emission reduction with greenwaste biochar: comparison of laboratory and field experiments. **European Journal of Soil Science**, v. 65, p. 128–138, 2014. doi:10.1111/ejss.12093

FEY, R.; ZOZ, T.; STEINER, F.; RICHART, A.; RODRIGUES BRITO, O. Leaching of nitrogen in column in regarding soil particle size. **Scientia Agraria**, vol. 11, núm. 2, p. 181–185, 2010.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. **OECD-FAO AGRICULTURAL OUTLOOK 2021-2030**, 2021. Disponível em: <<https://www.fao.org/publications/oecd-fao-agricultural-outlook/2021-2030/en>>. Acesso em: 04/11/2021.

GERLACH, A., & SCHMIDT, H. P. (2012a). The use of biochar in cattle farming. **Ithaka Journal**, p. 281–285, 2012.

GHANI, W. A. W. A. K., MOHD, A., DE SILVA, G., BACHMANN, R. T., RASHID, U., AL-MUHTASEB, A. H. Biochar Production from Waste Rubber-Wood-Sawdust and Its Potential Use in C Sequestration: Chemical and Physical Characterization. **Industrial Crops and Products Journal**, v. 44, p. 18-24, 2013.

GLASER, B., LEHMANN, J. & ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 35, p. 219–230, 2002. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0466-4>.

GOMES, I. A. S., OLVEIRA, M. E. C., VERAS, C. A. G, LAMEIRA, H. O., GOMES, A. L. S. **O aumento da produção de carvão vegetal por meio carbonização em alta pressão**. 8º Congresso Internacional de Bioenergia. São Paulo, 2013.

GONZÁLEZ, M.E., CEA, M., MEDINA, J., GONZÁLEZ, A., DIEZ, M.C., CARTES, P., MONREAL, C., NAVIA, R. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science of The Total Environment**, v. 505 p. 446-453, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.014>.

GRUTZMACHER, P., PUGA, A. P., BIBAR, M. P. S., COSCIONE, A. R., PACKER, A. P., ANDRADE, C. A. Carbon stability and mitigation of fertilizer induced N₂O emissions in soil amended with biochar. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 1459–1466, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.196>.

HAGEMANN, N., SPOKAS, K., SCHMIDT, H-P., KÄGI, R., BÖHLER, M. A., BUCHELI, T. D. Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs. **Water**, V. 10, 2018. doi:10.3390/w10020182.

HAIDER, G., STEFFENS, D., MOSER, G., MÜLLER, C., KAMMANN, C. I. Biochar reduced nitrate leaching and improved soil moisture content without yield improvements in a four-year field study. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 237, p. 80-94, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.12.019>.

HAMMES, K.; SMERNIK, R. J.; SKJEMSTAD, J. O.; HERZOG, A.; VOGT, U. F.; SCHMIDT, M. W. I. Synthesis and characterisation of laboratory-charred grass straw (*Oryza sativa*) and chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. **Organic Geochemistry**, v.37, p.1629-1633, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.07.003>.

HANSEN, H. H.; STORM, I. D.; SELL, A. M. Effect of biochar on *in vitro* rumen methane production. **Acta Agriculturae Scandinavica**, Section A - Animal Science, v. 62, p. 305–309, 2012. doi:10.1080/09064702.2013.789548.

HAQUE, M. N. Dietary manipulation: a sustainable way to mitigate methane emission from ruminants. **Journal of Animal Science and Technology**, v. 60, 2018. <https://doi.org/10.1186/s40781-018-0175-7>

HE, W., YANG, J. Y., DRURY, C. F., SMITH, W. N., GRANT, B. B., HE, P., QIAN, B., ZHOU, W., HOOGENBOOM, G. Estimating the impacts of climate change on crop yields and N₂O emissions for conventional and no-tillage in Southwestern Ontario, Canada, **Agricultural Systems**, v.159, p.187198,2018. doi.org/10.1016/j.agsy.2017.01.025.

INYANG, M., GAO, B., XUE, Y., ZIMMERMAN, A., MOSA, A. PULLAMMANAPPALLIL, P. OK, Y. S., CAO, X. A Review of Biochar as a Low-Cost Adsorbent for Aqueous Heavy Metal Removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, 2015. doi: 10.1080/10643389.2015.1096880.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE: **Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge: ONU, 2021. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>. Acesso em: outubro/2021.

JIA, C.; LU, P.; ZHANG, M. Preparation and characterization of environmentally friendly controlled release fertilizers coated by leftovers-based polymer. **Processes**, v. 8, 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8040417>.

JOSEPH, S., CAMPS ARBESTAIN, M., LIN, Y., MUNROE, P., CHIA, C. H., HOOK, J., VAN ZWIETEN, L., KIMBER, S., COWIE, A., SINGH, B. P., LEHMANN, J., FOIDL, N., SMERNIK, R., AMONETTE, J. An Investigation into the Reactions of Biochar in Soil. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, p. 501-515, 2010. doi: 10.1071/SR10009.

KALUS, K.; KOZIEL J. A.; OPALÍŃSKI, S. A Review of Biochar Properties and Their Utilization in Crop Agriculture and Livestock Production. **Applied Science**, v. 9(17), 2019. <https://doi.org/10.3390/app9173494>.

KAMMANN, C.; IPPOLITO, J.; HAGEMANN, N.; BORCHARD, N.; CAYUELA, M. L.; ESTAVILLO, J. M.; FUERTES-MENDIZABAL, T.; JEFFERY, S.; NOVAK, J. J.; RASSE, D.; SAARNIO, S.; SCHMIDT, H-P; SPOKAS, K.; WRAGE-MÖNNIG, N. Biochar as a tool to reduce the agricultural greenhouse-gas burden – knowns, unknowns and future research

needs. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**. v. 25, p. 114-139, 2017.

KAMEYAMA, K.; MIYAMOTO, T.; SHIONO, T.; SHINOGLI, Y. Influence of Sugarcane Bagasse-derived Biochar Application on Nitrate Leaching in Calcaric Dark Red Soil. **Journal of environmental quality**, v. 41, p.1131-7, 2012. doi: 10.2134/jeq2010.0453.

KAVITHA, B., REDDY, P. V. L., KIM, V. L. B., LEE, S. S., PANDEY, S. K., KIM, K-H. nkata Laxma Bojeong , Sang Soo Lee , Sudhir Kumar Pandey , Ki-Hyun Kim. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. **Journal of Environmental Manegement**, v. 227, p. 146-154, 2018. doi: 10.1016 / j. jenvman.2018.08.082.

KIM, P.; HENSLEY, D.; LABBÉ, N. Nutrient release from switchgrass-derived biochar pellets embedded with fertilizers. **Geoderma**, v. 232–234, p. 341-351, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.05.017>.

KHAMOSHI, S., KAFILZADEH, F., JAHANI-AZIZABADI, H., NASER, V. Ruminant methane emission, microbial population and fermentation characteristics in sheep as affected by malva sylvestris leaf extract: *in vitro* study. **Iranian Journal of Applied Animal Science**, v. 7(2), p. 259-264, 2017.

KHOA, M. A.; QUANG, N. H.; THANG, T. V.; PHUNG, T. V.; KIEN, T. T. Effect of tannin in green tea by-product in combination with bio-char supplemented into basal beef cattle diet on nutrient digestibility, methane production and animal performance. **Open Journal of Animal Sciences**, v. 08, p. 206–214, 2018. doi:10.4236/ojas.2018.83015

KNAPP, J. R.; LAUR, G. L.; VADAS, P. A. et al. Invited review: Enteric methane in dairy cattle production: quantifying the opportunities and impact of reducing emissions. **Journal of Dairy Science**, v. 97, n. 6, p. 3231-3261, 2014.

KNOWLES, O. A.; ROBINSON, B. H.; CONTANGELO, A.; CLUCAS, L. Biochar for Mitigation of Nitrate Leaching from Soil Amended with Biosolids. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 3206-3210, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.011>.

KOZLOSKI, G. V. **Bioquímica de ruminantes**. 3 ed., Santa Maria:UFSM, 2011.

KOPITTKKE, P. M.; MENZIES, N. W.; WANG, P.; MCKENNA, B. A.; LOMBI, E. Soil and the intensification of agriculture for global food security. **Envrironmental International**. v. 132, 2019.

KUTLU, H. R.; UNSAL, I.; GORGULU, M. Effects of providing dietary wood (oak) charcoal to broiler chicks and laying hens. **Animal Feed Science and Technology**, v. 90, p. 213–226, 2001. doi:10.1016/S0377-8401(01)00205-X

KWAPINSKI, W., BYRNE, C.M.P., KRYACHKO, E., WOLFRAM, P., ADLEY, C., LEAHY, J.J., NOVOTNY, E., HAYES, M. HB. H. B. Biochar from biomass and waste. **Waste Biomass Valorization**, v. 1, p. 177–189, 2010.

LAL, R. Review: Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, v. 123, ed. 1 e 2, p. 1-22, 2004.

- LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. **Science**, v. 304, p. 1623-1627, 2004.10.1126/science.1097396.
- LEHMANN, J., JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: Lehmann J, Joseph S. **In: Biochar for environmental management: science, technology and implementation**. Taylor and Francis, London, 2015, p. 1–13.
- LEHMANN, J., RILLIG, M. C., THIES, J., MASIELLO, C. A., HOCKADAY, W. C., CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota: review. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 43, p. 1812 - 1836, 2011. doi:10.1016/j.soilbio.2011.04.022.
- LEHMANN, J., JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. Earthscan, London, 2009. Disponível em: <http://www.css.cornell.edu/faculty/lehmann/publ/First%20proof%2013-01-09.pdf>. Acesso: maio/2019.
- LEHMANN, J., GAUNT, J., RONDON, M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – a review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**. v. 11, p. 403 - 427, 2006.
- LENG, R. A. Unravelling methanogenesis in ruminants, horses and kangaroos: The links between gut anatomy, microbial biofilms and host immunity. **Animal Production Science**, v. 58(7), p. 1175–1191, 2018. doi:10.1071/AN15710.
- LENG, R.; INTHAPANYA, S. K.; PRESTON, T. R. Biochar lowers net methane production from rumen fluid *in vitro*. 2012a. **Livestock Research for Rural Development**, v. 24, 2012.
- LOSACCO, D.; ANCONA, V.; DE PAOLA, D.; TUMOLO, M.; MASSARELLI, C.; GATTO, A.; URICCHIO, V.F. Development of Ecological Strategies for the Recovery of the Main Nitrogen Agricultural Pollutants: A Review on Environmental Sustainability in Agroecosystems. **Sustainability**, v. 13, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13137163>.
- LIU, X., LIAO, J., SONG, H., YANG, Y., GUAN, C., ZHANG, Z. A biochar-based route for environmentally friendly controlled release of nitrogen: urea-loaded biochar and bentonite composite. **Scientific Reports**, v. 9:9548, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46065-3>.
- LIU, X.; NI, S-Q.; GUO, W.; WANG, Z.; ADEEL AHMAD, H.; GAO, B.; FANG, X. N₂O emission and bacterial community dynamics during realization of the partial nitrification process. **RSC Advances**, v. 8, p. 24305–24311, 2018.
- LIU, X., YANG, Y. GAO, B., LI, Y. WAN, Y. Fertilizantes de ureia de liberação lenta ecologicamente corretos com base em óleo de fritura residual para liberação sustentada de nutrientes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, p. 6036–6045, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00882>.
- LIU, Y., YANG, M., WU, Y., WANG, H., CHEN, Y., WU, W. Reducing CH₄ and CO₂ emissions from waterlogged paddy soil with biochar. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, p. 930–939, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0376-x>.
- LUO, W., QIAN, L., LIU, W., ZHANG, X., WANG, Q., JIANG, H., CHENG, B., MA, H., WU, Z. A potential Mg-enriched biochar fertilizer: excellent slow-release performance and

release mechanism of nutrients. **Science of The Total Environment**. v. 768, p. 202, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144454>.

MACHADO, F.S.; PEREIRA, L.G.R.; GUIMARÃES JÚNIOR, R. **Emissões de metano na pecuária: conceitos, métodos de avaliação e estratégias de mitigação**. Juiz de Fora : Embrapa Gado de Leite, 2011. 92 p. (Documentos, 147).

MADARI, B. E. Carbono no solo, mudança do clima e segurança alimentar. **Radar Solos**. 1 ed. Embrapa, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/solos/radar>. Acesso: setembro/2021.

MAHMUD, K.; PANDAY, D.; MERGOUM, A.; MISSAOUI, A. Nitrogen Losses and Potential Mitigation Strategies for a Sustainable Agroecosystem. **Sustainability**, v. 13, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13042400>.

MAJOR, J; STEINER, C.; DOWNIE, A.; LEHMANN, J. Biochar effects on nutrient leaching. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**. London & Sterling, VA: Earthscan, 2009, p. 271-284.

MAN, K. Y., CHOW, K. L., MAN, Y. B., MO, W. I., WONG, M. H. Use of biochar as feed supplements for animal farming. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 2020. DOI: 10.1080/10643389.2020.1721980.

MARCELINO, I. P., LOSS, A., ANDRADE., M. A. N. Aspectos gerais do uso do biochar para sustentabilidade com ênfase aos atributos edáficos: a revisão. ed. especial. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**. v. 9, p. 301-319, 2020.

McFARLANE, Z., MYER, P., COPE, E., EVANS, N., CARSON BONE, T., BISS, B., & MULLINIKS, J. Effect of biochar type and size on *in vitro* rumen fermentation of Orchard Grass Hay. **Agricultural Sciences**, v. 08, p. 316–325, 2017. doi:10.4236/as.2017.84023.

McALLISTER, T.A.; NEWBOLD, C.J. Redirecting rumen fermentation to reduce methanogenesis. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v.48, n.2, p.7-13, 2008.

MDCI - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. **Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica destinado à Implantação do Parque Produtivo Nacional de Aditivos da Indústria de Alimentação de Animais de Produção**. 2012.

MEKBUNGWAN A, YAMAUCHI K, SAKAIDA T. Intestinal villus histological alterations in piglets fed dietary charcoal powder including wood vinegar compound liquid. **Anatomia, Histologia, Embryologia**, v. 33, p. 11–16, 2004. DOI 10.1111/j.1439-0264.2004.00501. x.

MIN, B. R.; SOLAIMAN, S.; WALDRIP, H. M.; PARKER, D.; TODD, R. W.; BRAUER, D. Dietary mitigation of enteric methane emissions from ruminants: A review of plant tannin mitigation options, **Animal Nutrition**. v.6, p.231-246,2020.

MYRHE, G. D.; CHINDELL, F-M; BRÉON, W.; COLLINS, J.; FUGLESTVEDT, J.; HUANG, D.; KOCH, J-F.; LAMARQUE, D.; LEE, B.; MENDOZA, T.; NAKAJIMA, A.; ROBICK, G.; STEPHENS, T.; TAKEMURA, T.; ZHANG, H. Anthropogenic and natural radiative forcing. 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the

Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, New York: **Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)**.

MOMBACH, M. A. **Diversidade bacteriana ruminal e digestão in vitro de dietas de alto concentrado para bovinos de corte terminados intensivamente a pasto**, 2020. Tese (Doutorado em Agricultura Tropical) - Universidade Federal de Mato Grosso - Câmpus Cuiabá, 2020.

MOSS, A.R., JOUANY, J.P., NEWBOLD, C.J. Methane production by ruminants: its contribution to global warming. **Annales de zootechnie, INRA/EDP Sciences**, v. 49 (3), p.231-253, 2000. [ff10.1051/animres:2000119ff](https://doi.org/10.1051/animres:2000119ff).

MOULD, F.L.; KLIEM, K.E.; MORGAN, R. *In vitro* microbial inoculum: A review of its function and properties. **Animal Feeds Science and Technology**, v.123-124, p. 31-50, 2005.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma**. v. 163, p. 247–255, 2011.

NI, B., LIU, M. LU, S., XIE. L., WANG, Y. Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer. **Journal Agriculture and Food Chemistry**, V. 59, 2011.

NAZ, M. Y., SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review. **Journal of Controlled Release**, v. 225, p. 109–120, 2016. doi: 10.1016 / j.jconrel.2016.01.037.

NELISSEN, VICTORIA & SAHA, BIPLOB & RUYSSCHAERT, G. & BOECKX, PASCAL. (2014). Effect of different biochar and fertilizer types on N₂O and NO emissions. *Soil Biology and Biochemistry*. 70. 244–255. [10.1016/j.soilbio.2013.12.026](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.12.026).

NOVOTONY, E. H., MAIA, C. M. B. F., CARVALHO, M. T. M., MADARI, B. E. Biochar: carbono pirogênico para uso agrícola - uma revisão crítica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, 2015. <https://doi.org/10.1590/01000683rbcS20140818>.

NUNES, R. S., LOPES, A. A. C., SOUZA, D. M. G., MENDES, I. C. Sistemas de manejo e os estoques de carbono e nitrogênio em Latossolo de cerrado com a sucessão soja-milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1407-1419, 2011.

OLIVEIRA, V. DA S.; VALENÇA, R. DE L.; SANTANA NETO, J.A.; SANTANA, J.C.S.; SANTOS, C.B.; LIMA, I.G.S. Utilização da técnica de produção de gás *in vitro* para estimar a digestibilidade dos alimentos. **Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária**, v. 23, p. 1-11, 2014.

PATEL, M., ZHANG, X., KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1486 - 1499, 2016. DOI: [10.1016/j.rser.2015.09.070](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.070).

PETTER, F. A., MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.16, n.7, p.761–768, 2012.

PHANTHAVONG, V.; VIENGSAKOUN, N.; SANGKHOM, I.; PRESTON, T. R. Effect of biochar and leaves from sweet or bitter cassava on gas and methane production in an *in vitro*

rumen incubation using cassava root pulp as source of energy. **Livestock Research for Rural Development**, v. 27, p. 72, 2015. <http://www.lrrd.org/lrrd27/4/phan27072.html>

PLOSEK, L.; ELBL, J.; LOSÁK, T.; KUZEL, S.; KINTL, A.; JURICKA, D.; KYNICKY, J.; MARTENSSON, A.; BRTNICKÝ, M. Leaching of mineral nitrogen in the soil influenced by addition of compost and N-mineral fertilizer. **Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science**. 67. 1-8, 2017. doi: 10.1080/09064710.2017.1322632.

PURAKAYASTHA, T.J., BERA, T., BHADURI, D., SARKAR, B., MANDAL, S., WADE, P., KUMARI, S., BISWAS, S., MENON, M., PATHAK, H., TSANG, D. C.W. A review on biochar modulated soil condition improvements and nutrient dynamics concerning crop yields: Pathways to climate change mitigation and global food security. **Chemosphere**, v.227, p.345-365, 2019. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.170.

REETZ JR, H.F. Fertilizantes e o seu uso eficiente. **International Fertilizer Industry Association**. 1ª ed. França, 2016, p. 179. Tradução: LOPES, A.S.; ANDA, São Paulo, 2017. Disponível: <https://www.ufla.br/dcom/wpcontent/uploads/2018/03/Fertilizantes-e-seu-uso-eficiente-WEB-WordOutubro2017x-1.pdf>. Acesso: 01/07/2021.

REZA, M. T.; LYNAM, J.G.; VASQUEZ, V.R.; CORONELLA, C. J. Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, p. 225-234, 2012. <https://doi.org/10.1002/ep.11615>.

RONDON, M.; RAMIREZ, J. A.; LEHMANN, J. Greenhouse gas emissions decrease with charcoal additions to tropical soils. <http://soilcarboncenter.kstate.edu/conference/USDA%20Abstracts%20html/Abstract%20Rondon.htm>.

ROSS, D. S., AND KETTERINGS, Q. Recommended methods for determining soil cation exchange capacity. A. Wolf, J. Mcgrath (Org.). **Recommended soil testing procedures for the northeastern United States**. 3 ed. College Park: Northeastern Regional Publications, 2011.

SALEEM, A. M., RIBEIRO, G.O. JR., YANG, W. Z., RAN, T., BEAUCHEMIN, K. A., MCGEOUGH, E. J., OMINSKI, K. H., OKINE, E. K., MCALLISTER, T., A. Effect of engineered biocarbon on rumen fermentation, microbial protein synthesis, and methane production in an artificial rumen (RUSITEC) fed a high forage diet. **Journal Animal Science**. v. 96(8), p. 3121-3130, 2018. doi: 10.1093/jas/sky204.

SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural**, v. 33, n. 4, p. 687-692, 2003.

SCHMIDT, H-P., HAGEMANN N., DRAPER K., KAMMANN, C. The use of biochar in animal feeding. **PeerJ**, v. 7, 2019.

SCHNEIDER, J. K. **Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente**, 2018. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

SCHOFIELD, P.; PITT, R., PELL, A. Kinetics of fiber digestion from *in vitro* gas production. **Journal of Animal Science**, v. 72, p. 2980-2991, 1994.

SCHUBERT, D. C.; CHUPPAVA, B.; WITTE, F.; TERJUNG, N.; VISSCHER, C. Evaluation of coated biochar as an intestinal binding agent for skatole and indole in male intact finishing pigs. **Animals** (Basel), v. 10, 2021. doi: 10.3390/ani11030760.

SPERATTI, A. B.; JOHNSON, M. S.; SOUSA, H. M.; TORRES, G. N.; COUTO, E. G. Impact of Different Agricultural Waste Biochars on Maize Biomass and Soil Water Content in a Brazilian Cerrado Arenosol. **Agronomy**, v.7, p.49, 2017.

SEVERGNINI, V. L. S. **Preparação e caracterização de micropartículas de acetato de celulose por eletropulverização: proposta de encapsulamento de ureia para liberação controlada e outras aplicações**, 2021. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2021.

SIGNOR, D.; CERRI, C. E. P.; CONANT, R. N₂O emissions due to nitrogen fertilizer application in two regions of sugarcane cultivation in Brazil. **Environmental Research Letters**, v. 8, 2013.

SILVA, T.E., DETMANN, E., CAMACHO, L.F., SALIBA, E.O.S., PALMA, M.N.N., VALADARES FILHO, S.C. Comparação de métodos *in vitro* para a quantificação da digestibilidade da matéria seca e da fibra em detergente neutro de forragens e concentrados **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 69, n.6, p.1635-1644, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-4162-9096>.

SINGH, B. P.; COWIE, A. L.; SMERNIK, R. J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 11770 - 11778, 2012.

SINGH, P. BHUPINDER; HATTON, J.B.; SINGH, BALWANT; COWIE, L. ANNETTE; KATHURIA, AMRIT. Influence of biochar on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. **American Society of Agronomy**, p. 1224-1234, 2010.

SISTEMA DE ESTIMATIVAS DE EMISSÕES DE GASES DO EFEITO ESTUFA. Análise das emissões brasileiras de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas do Brasil. 2021. Disponível em: <http://seeg.eco.br/documentos-analiticos>. Acesso: novembro/2021.

SPOKAS, K. Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials. *GCB Bioenergy*. 5. 10.1111/gcbb.12005.

SPOKAS, K. A.; NOVAK, J. M.; VENTEREA, R. T. Biochar's role as an alternative Nfertilizer: ammonia capture. **Plant Soil**, v. 350, p. 35–42, 2012.

SUASSUNA, J. M. A., MEDEIROS, A. N., FERNANDES, B. D. O., MENEZES, D. R., ANDRADE, A. P., RUFINO, M. O. A. Métodos *in situ* e *in vitro* utilizados para avaliação de alimentos e dietas de ruminantes. **PUBVET**, v.15, n.10, p.1-15, 2021.

SUN C, CHEN L, ZHAI L, LIU H, WANG K, JIAO C, SHEN Z. National assessment of nitrogen fertilizers fate and related environmental impacts of multiple pathways in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, 2020.

TEOH, R., CARO, E., HOLMAN, D. B., JOSEPH, S., MEALE, S. J., CHAVES, A. V. Effects of hardwood biochar on methane production, fermentation characteristics, and the rumen microbiota using rumen simulation. **Frontiers Microbiology**, v. 10, art. 1534, 2019. doi: 10.3389/fmicb.2019.0153.

TERRY, S. A.; RIBEIRO, G. O.; GRUNINGER, R. J.; CHAVES, A. V.; BEAUCHEMIN, K. A.; OKINE, E.; MCALLISTER, T. A. A pine enhanced biochar does not decrease enteric CH₄ emissions, but alters the rumen microbiota. **Frontiers in Veterinary Science**, v. 6, p. 308. 2019. <https://doi.org/10.3389/fvets.2019.00308>.

THAKKAR, J.; KUMAR, A.; GHATORA, S.; CANTER, C. Energy balance and greenhouse gas emissions from the production and sequestration of charcoal from agricultural residues. **Renewable Energy**, v. 94, p. 558–567, 2016.

THEODOROU, M. K., WILLIAMS, B. A., DHANOA, M. S., MCALLAN, A. B., FRANCE, J. . A simple gas production method using a pressure transducer to determine the fermentation kinetics of ruminant feeds. **Animal Feed Science and Technology**, v. 48, p. 185-197, 1994.

THOMSON, A. J.; GIANNOPOULOS, G.; PRETTY, J.; BAGGS, E. M.; RICHARDSON, D. J. Biological sources and sinks of nitrous oxide and strategies to mitigate emissions. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 367, 2012. <http://doi.org/10.1098/rstb.2011.0415>.

THU, M.; KOSHIO, S.; ISHIKAWA, M.; YOKOYAMA, S. Effects of supplementation of dietary bamboo charcoal on growth performance and body composition of juvenile Japanese flounder, *Paralichthys olivaceus*. **Journal of the World Aquaculture Society**, v. 41, p. 255–262, 2010. doi:10.1111/j.1749-7345.2010. 00365.x

TILLEY, M. A., TERRY, R. A. A two-stage technique for the *in vitro* digestion of forage crops. **Grass and Forage Science**, v. 18, p. 104-111, 1963.

TOTH, J.; DOU, Z. **Use and Impact of Biochar and Charcoal in Animal Production Systems**, 2015. 10.2136/sssaspecpub63.2014.0043.5.

VALADARES FILHO, S.C.; PINA, D.S. Fermentação ruminal. In. BERCHIELLI.T.T.; PIRES.A.V.; OLIVEIRA de.S.G. (Eds). **Nutrição de ruminantes**. 2 ed. Jaboticabal: Funep, 2011, 616 p. 161-189.

VAN SOEST, P.J. **Nutritional ecology of the ruminant**. 2.ed. New York: Cornell University Press, 1994. 476p.

VERHEIJEN, F., JEFFERY, S., BASTOS, A., VELDE, M., DIAFAS, I. **Biochar Application to Soils – A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions**. Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2010,149p. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/258842182_Biochar_Application_to_Soils_-_A_Critical_Scientific_Review_of_Effects_on_Soil_Properties_Processes_and_Functions. Acesso: novembro, 2021.

VIEIRA, R. F. **Ciclo do nitrogênio em sistemas agrícolas** Brasília, DF: Embrapa, 2017. 163 p.

VOSTI, S. A.; CARPENTIER, C.L.; WITCOVER, J.; VALENTIM, J. F. Intensified small-scale livestock systems in the western Brazilian Amazon. In: Angelsen, A., Kaimowitz, D. (org.) **Agricultural technologies and tropical deforestation**. UK: Wallingford, 2001, p. 113–133.

XIE, T., REDDY, K. R., WANG, C., YARGICOGLU, E., SPOKAS, K. Characteristics and Applications of Biochar for Environmental Remediation: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, V. 45:9, P. 939-969, 2015 DOI: 10.1080/10643389.2014.924180.

WANG, M., WANG, R., XIE, T. Y., JANSSEN, P. H., SUN, X. Z., BEAUCHEMIN, B. K. A., TAN, Z. L., GAO, M. Mudanças na fermentação ruminal e microbiota estão associadas às condições de hidrogênio ruminal dissolvido em vacas leiteiras em lactação alimentadas com diferentes tipos de carbohydrates. **The Journal of Nutrition**, v.146, p. 1714 – 1721, 2016. <https://doi.org/10.3945/jn.116.232462>.

WANG, M., SUN, X. Z., JANSSEN, P. H., TANG, S. X., TAN, Z. L. Responses of methane production and fermentation pathways to the increased dissolved hydrogen concentration generated by eight substrates *in vitro* ruminal cultures. **Animal Feed Science and Technology**, v. 194, p. 1–11, 2014.

WARNOCK, D. D.; LEHMANN, J.; KUYPER, T. W.; RILLIG, M. C. Mycorrhizal responses to biochar in soil—concepts and mechanisms. **Plant and soil**, v. 300, n. 1, p. 9-20, 2007.

WIESMEIER M, URBANSKIA, L., HOBLEYA, E., LANGC, B., LÜTZOWA, M., MARIN-SPIOTTAD, E., B., WESEMAELE, E., RABOTF, M., LIEßF, N., GARCIA-FRANCOA, U., WOLLSCHLÄGERF, VOGELF, H-J, KÖGEL-KNABNERA, I. Soil organic carbon storage as a key function of soils - A review of drivers and indicators at various scales. **Geoderma**, v. 333, p. 149-162, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.026>.

WILSON, N. L.; VAN, T. T.; BHATTARAI, S. P.; COURTICE, J. M.; MCINTYRE, J. R.; PRASAI, T. P.; STANLEY, D. Feed supplementation with biochar may reduce poultry pathogens, including *Campylobacter hepaticus*, the causative agent of spotty liver disease. **PLoS One**, v. 14, 2019. doi: 10.1371/journal.pone.0214471

WINDERS, T. M.; JOLLY-BREITHAUPT, M. L.; FREEMAN, C. B.; MARK, B. M.; ERICKSON, G. E.; WATSON, A. K. Evaluating the Effect of Feeding Biochar to Cattle on Methane Production and Diet Digestibility. In: 10th International Livestock Environment Symposium. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, Omaha, Nebraska, 2018. doi:10.13031/iles.18-148

WOOLF, D.; AMONETTE, J. E.; STREET-PERROTT, F. A.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, v. 1, p. 56, 2010. <https://doi.org/10.1038/ncomms1053>.

WU, L.; ZHANG, S.; CHEN, M.; LIU, J.; DING, X. A sustainable option: Biochar addition can improve soil phosphorus retention and rice yield in a saline–alkaline soil. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, 2021. doi.org/10.1016/j.eti.2021.102070.

YAASHIKAA, P.R., SENTHIL KUMAR, P., SUNITA VARJANI, A., SARAVANAN, A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and

applications for circular bioeconomy. **Biotechnology Reports**, v. 28, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>.

YANAI, Y., TOYOTA, K., OKAZAKI, M. Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments, **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 53, p. 181-188, 2007. DOI: 10.1111 / j.1747-0765.2007.00123.x.

YAO, Y.; GAO, B.; ZHANG, M.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A.R. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. **Chemosphere**. v. 89, p. 1467–1471, 2012.

YU, H., ZOU, W., CHEN, J., CHEN, H., YU, Z., HUANG, J., TANG, H., WEI, X., GAO, B. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 8–21, 2019.

ZHANG, A., CUI, L.; PAN, G.; LI, L.; HUSSAINA, Q.; ZHANG, X.; ZHENG, J.; CROWLEY, D. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 139, p. 469 - 475, 2010.

ZHENG, J., HAN, J., LIU, Z., XIA, W., ZHANG, X., LI, L., LIU, X., BIAN, R., CHENG, K., ZHENG, J., PAN, G. Biochar compound fertilizer increases nitrogen productivity and economic benefits but decreases carbon emission of maize production. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, V. 241, p. 70-78, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.02.034>.

ZWIETEN, V. L.; SINGH, B.; JOSEPH, S.; KIMBER, S.; COWIE, A.; CHAN, Y. K. Biochar and emissions of non-CO₂ greenhouse gases from soil. J. Lehmann, S. Joseph (Org.), **Biochar for Environmental Management Science and Technology**, Earthscan Press, UK. 2009. p. 227-249.

ARTICLE 1 - ACTIVATED BIOCHAR-BASED ORGANOMINERAL FERTILIZER DELAYS NITROGEN RELEASE AND REDUCES N₂O EMISSION

ARTIGO 1 - FERTILIZANTE ORGANOMINERAL À BASE DE BIOCHAR ATIVADO CONTROLA A LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO E REDUZ A EMISSÃO DE N₂O

Valéria Viana Pereira ¹, Marina Moura Morales ², Dalton Henrique Pereira ¹, Fabiana Abreu de Rezende ³, Ciro Augusto de Souza Magalhães ³, Larissa Borges de Lima ¹, Ben Hur Marimon-Júnior ⁴ and Fabiano André Petter ^{1,*}

¹ Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso, Centro Universitário de Sinop, 78550-728, Mato Grosso, Brazil;

² Embrapa Florestas, Colombo, 83411-000, Paraná, Brazil;

³ Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, 78550-970, Mato Grosso, Brazil;

⁴ Departamento de Ciências Biológicas, Universidade do Estado de Mato Grosso, Centro Universitário de Nova Xavantina, 78217-900, Mato Grosso, Brazil;

* Correspondence: fabiano.petter@ufmt.br

(Sustainability 2022, 14, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>)

Received: 22 August 2022

Accepted: 22 September 2022

Published: 29 September 2022

Resumo: A lixiviação e as emissões de óxido nitroso (N_2O) podem representar perdas substanciais de nitrogênio (N) dos fertilizantes químicos comerciais e os fertilizantes nitrogenados de liberação lenta podem mitigar esses efeitos. Nesse sentido, o biochar, devido às suas características físico-químicas, pode ser uma alternativa viável do ponto de vista agrônomo e ambiental para a síntese desses fertilizantes nitrogenados de liberação lenta. Isto posto, objetivou-se com esse estudo, investigar o efeito de fertilizantes organominerais (FOM-N) nitrogenados formulados a base de biochar ativado sobre as perdas de N por lixiviação e emissões de óxido nitroso (N_2O). Os FOM-N foram desenvolvidos a partir de um processo de pelletização mecânica a seco com diferentes proporções de biochar e ureia (2:1; 1:2 e 1:4). Três experimentos foram conduzidos: i. para análise de cinética de liberação do N dos FOM-N utilizou-se 4 fontes de fertilizantes (ureia, FOM-N 2:1, FOM-N 1:2 e FOM-N 1:4) nos tempos: 5, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos; ii. para as análises de emissão de N_2O , 4 fontes de fertilizantes (ureia, FOM-N 2:1, FOM-N 1:2 e FOM-N 1:4) foram utilizadas com as emissões determinadas aos 3, 6, 10, 14, 24, 44, 54, 64, 74, 84, 104 e 118 dias após a aplicação ao solo; iii. para análise de lixiviação de N foi adotado um delineamento fatorial duplo, composto pela combinação da aplicação de 160 kg ha^{-1} N dos fertilizantes ureia, FOM-N 2:1; FOM-N 1:2, FOM-N 1:4 em colunas de PVC nas profundidades (20, 40, 60 e 80 cm) analisadas em cinco épocas (1, 7, 14, 21 e 28 dias). As análises espectroscópicas de FTIR, área superficial específica (BET), porosidade, morfologia de superfície (MEV) evidenciaram interações físico-químicas do N dos FOM com o biochar. O N dos FOM interage fisicamente e se liga quimicamente às superfícies funcionais do biochar, retardando o fluxo de dissolução. Os FOM-N mostraram-se capazes de reter significativamente mais NH_4^+ e reduzir a liberação de N_{total} da ureia, bem como reduzir as emissões de N_2O . Embora, as emissões absolutas de CO_2 tenham se intensificado com a aplicação dos FOM-N, seu uso proporciona, sequestro de C no solo. Isso se deve ao C recalcitrante do biochar, que resulta no balanço input-output positivo no sistema. Os perfis de concentração de NO_3^- revelaram que a aplicação dos FOM-N foi capaz de reduzir a lixiviação no solo até a profundidade de 80 cm. Estes estudos possibilitaram uma melhor compreensão dos processos envolvidos na interação biochar:ureia e revelaram que o biochar pode ser utilizado como matriz orgânica na síntese de fertilizantes de liberação lenta.

Palavras-chave: biomassa pirolisada, cinética de liberação controlada, emissão de N_2O , lixiviação, nitrogênio.

Abstract: Leaching and nitrous oxide (N_2O) emissions can represent substantial nitrogen (N) losses from chemical fertilizers, and slow-release fertilizers (SRFs) can mitigate these effects. Thus, biochar can be an alternative from an agronomic and environmental point of view to synthesize SRFs due to its physicochemical characteristics. We investigated the effect of nitrogenous organomineral fertilizers (OMF-N) formulated based on activated biochar on N losses by leaching and N_2O emissions. The OMF-N were developed from a dry mechanical pelleting process with different biochar and urea proportions (2:1; 1:2, and 1:4). Three experiments were conducted using four fertilizer sources (urea, OMF-N 2:1, OMF-N 1:2, and OMF-N 1:4): i. to analyze the kinetics of N release from OMF-N at times: 5, 15, 30, 60, 90, and 120 min; ii. for N_2O emission analysis determined at 3, 6, 10, 14, 24, 44, 54, 64, 74, 84, 104, and 118 days after application to the soil; and iii. for a double factorial design that was adopted to analyze N leaching, consisting of the combination of applying 160 kg N ha^{-1} of fertilizers in PVC columns at different depths (20, 40, 60, and 80 cm) and analyzed at five times (1, 7, 14, 21, and 28 days). FTIR spectroscopic analysis, specific surface area, porosity, and surface morphology showed physicochemical interactions of N of the OMF with biochar; the N from the OMF interacts physically and chemically binds to the functional surfaces of biochar, delaying the dissolution flow. The OMF-N proved capable of retaining 48% to 60% more NH_4^+ and reduced the release of N_{total} from urea from 27% to 60%, as well as reduced N_2O emissions from 47% to 66%. Although absolute CO_2 emissions intensified with the application of OMF-N, its use provides C sequestration in the soil due to the recalcitrant C of the biochar, which results in a positive input-output balance in the system. The NO_3^- concentration profiles revealed that the OMF-N application was able to reduce leaching in the soil to a depth of 80 cm. These studies enabled better understanding of the processes involved in the biochar:urea interaction and revealed that biochar can be used as an organic matrix in the synthesis of SRF.

Keywords: pyrolyzed biomass; controlled release kinetics; N_2O emissions; leaching; nitrogen

1. Introdução

Com a ampla utilização de fertilizantes químicos, os impactos negativos no meio ambiente recebem cada vez mais atenção em todo o mundo, uma vez que a perda estimada de fertilizantes no meio ambiente é cerca de 40–70% N, 80–90% P e 50–70% K [1,2]. O uso indiscriminado de fertilizantes nitrogenados tem permitido ganhos sucessivos na produtividade agrícola, porém, os processos de lixiviação de NO_3^- , volatilização da NH_3 e emissões de N_2O causam elevadas perdas de N, resultando em baixa eficiência de utilização de N, elevado custo econômico e potencial de poluição ambiental [3].

Para minimizar estas perdas, a utilização dos fertilizantes de liberação lenta (FLL) tem ganhado cada vez mais espaço no mercado agrícola, pela característica de baixa taxa de liberação de nutrientes, prolongando a disponibilidade de nutrientes para a absorção das plantas, diminuindo a perda de nutrientes [1].

Os FLL são, geralmente, produzidos com o revestimento do grânulo do fertilizante convencional por polímeros derivados de combustíveis fósseis como polietileno, poliestireno e resinas [4]. Embora esses materiais tenham se mostrado úteis para aumentar a eficiência do uso de nutrientes e diminuir as perdas, podem ser tóxicos e não biodegradáveis, além de ter um alto custo de produção [5].

Neste contexto, o biochar, com sua estrutura carbonácea porosa, elevada área superficial e grupos funcionais abundantes, tem sido intensamente estudado como um adsorvente e, mais recentemente, como matriz orgânica promissora para produzir FLL [6,7]. As características do biochar permitem que os elementos químicos essenciais às plantas sejam retidos na sua superfície por adsorção física e química. Além disso, é possível aumentar o número de poros e grupos funcionais na superfície do biochar através do processo de ativação para melhorar as capacidades de interação com elementos químicos de interesse [8].

O biochar pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas, com ênfase nos resíduos agroindustriais, podendo assim apresentar diferentes características físico-químicas com objetivos que vão desde a utilização como condicionador do solo até à adsorção de pesticidas, remoção de poluentes tais como metais tóxicos, redução de gases com efeito de estufa, até à síntese de fertilizantes [9–14]. No caso dos fertilizantes, dependendo do tipo de biochar, o composto formado com a matriz inorgânica dos fertilizantes minerais pode resultar em interações que ainda não foram completamente elucidadas, e estas interações regem a magnitude da resposta à eficiência da liberação de N destes fertilizantes. Assim, as questões centrais necessitam de respostas, tais como: O biochar dos resíduos da indústria da madeira (responsabilidades ambientais) constituiria uma matriz orgânica capaz de controlar o fluxo de liberação de N dos fertilizantes organominerais nitrogenados? Em caso afirmativo, poderia o

controle do fluxo de liberação de N dos fertilizantes organomineral à base de biochar reduzir as emissões de GEE e a lixiviação de N do solo?

Visando elucidar tais questionamentos, o estudo foi pautado sob uma perspectiva agronômica e ambiental apoiado nas seguintes hipóteses basilares: i) ao ser utilizado como matriz orgânica, o biochar ativado reduz o fluxo de dissolução do N mineral; ii) o controle do fluxo de liberação de N em fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar ativado reduz as emissões de N_2O ; iii) o controle do fluxo de liberação de N em fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar ativado reduz a lixiviação de NO_3^- no solo; iv) a aplicação de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar ativado tem potencial para sequestrar C no solo e assim se enquadrar em um modelo de agricultura regenerativa.

Assim, objetivou-se com este estudo investigar o efeito de fertilizantes organominerais (FOM-N) formulados a base de biochar ativado sobre as perdas de N na lixiviação de NO_3^- e NH_4^+ e nas emissões de N_2O .

2. Material e Métodos

2.1 Local do estudo

Os experimentos foram conduzidos nas dependências da Embrapa Agrossilvipastoril e em casa de vegetação da Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT em Sinop, Mato Grosso, no período de novembro/2020 a outubro/2021.

2.2 Produção do biochar ativado

O biochar foi proveniente da pirólise lenta de resíduos de serraria, de espécies nativas obtidas na região de Sinop/MT, produzido no galpão de pirólise da Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, Mato Grosso, Brasil. O reator do tipo batelada, com capacidade para processar cerca de 9 kg de biomassa por lote, foi ajustado para pirolisar a serragem a 450 °C, tempo de retenção de 40 minutos e ativação com a injeção de vapor d'água (3 litros de água) nos últimos 15 minutos. A composição físico-química do biochar ativado está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição físico-química do biochar ativado utilizado no experimento.

Elementos	Unidade	Concentração
Nitrogênio Total (N)		3,30
Fósforo (P ₂ O ₅ ácido cítrico)		0,44
Fósforo (P ₂ O ₅ total)		-
K ₂ O	g kg ⁻¹	0,60
CaO		3,78
MgO		1,32
Enxofre (S)		0,14
Cobre (Cu)		10,0
Zinco (Zn)		9,0
Molibdênio (Mo)	mg kg ⁻¹	1,35
Cobalto (Co)		1,93
Boro (B)		12,0
Carbono total (C)		760,0
Umidade	g kg ⁻¹	50,0
Relação C:N		230
Área de superfície específica (BET)	m ² g ⁻¹	537
Densidade real	g cm ⁻³	1,27
Densidade aparente	g cm ⁻³	0,31
Porosidade	%	75
Diâmetro médio dos poros	Nm	2,62

Os teores de C, N e S foram determinados por análise elementar via analisador CNHS Vario TOC Cube. Os nutrientes foram determinados segundo a metodologia de análise de fertilizantes [15]. A análise de área de superfície específica e tamanho dos poros foi realizado segundo o método de adsorção física em analisador de área superficial Quantacrhome NOVA.

2.3 Preparo dos fertilizantes organominerais nitrogenados (FOM-N) a base de biochar ativado

Os FOM-N foram desenvolvidos a partir da mistura de proporções (m:m) de biochar e ureia (2:1; 1:2 e 1:4) que resultaram nos seguintes teores de N para os FOM-N: 16%, 32% e 36%, respectivamente. Inicialmente, a ureia foi colocada em moinho de rotor nas proporções definidas e, em seguida, fez-se a mistura uniforme do biochar e a ureia, sem uso de aglutinantes, em peletizadora (Biobrax PBX-100/05) que resultaram em pellets com média de 5,30 mm de comprimento e 3,87 mm de diâmetro. Os pellets foram avaliados quanto à dureza (IFDC, 1986), utilizando-se o equipamento Texture Analyser TA HD PLUS – Stable Micro

Systems [16]. Os resultados obtidos corresponderam a 17,6, 12 e 1,82 kgf, respectivamente, para as formulações FOM-N 2:1, 1:2 e 1:4.

2.4 Análise espectroscópica por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Amostras dos FOM-N foram submetidas a espectroscopia FTIR a fim de verificar a interação físico-química do biochar ativado com a ureia. Para isso, utilizou-se um espectrômetro de IV médio com refletância total atenuada (ATR) (Cary 630 Agilent Technologies, Dansbury, Connecticut, EUA). O espectrômetro Cary 630 de laboratório tem interface com um acessório de amostragem ATR de diamante de três reflexos personalizado com uma superfície de amostragem de 1 mm de diâmetro e uma área ativa de 200 μm . Os espectros de IV foram coletados usando o software Agilent MicroLab PC (Agilent Technologies, Dansbury, Connecticut, EUA) na região espectral entre 4000 e 650 cm^{-1} . A resolução utilizada foi de 8 cm^{-1} . Cada espectro foi composto pela média de 64 amostragens (64 scans). O cristal do espectrômetro foi limpo com isopropanol (PA) a cada aplicação de amostra e um novo espectro de fundo (I0) background foi realizado antes da aplicação de cada amostra.

2.5 Área superficial específica (ASE) e distribuição e tamanho dos poros

As amostras de biochar e dos FOM-N foram submetidas a degaseificação e eliminação de outras impurezas na superfície através de pré-tratamento a vácuo a 105°C por 12 horas. A determinação da ASE se deu por isotermas de adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [17]. A distribuição e tamanho dos poros foram caracterizados com base na teoria do esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão proposta por Barret-Joyner-Halenda (BJH) [18].

2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (EDS)

A morfologia da superfície do biochar e dos FOM-N foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-JSM-6610-Jeol) equipado com espectroscópico dispersivo de energia de raio-X (EDS-Thermo Scientific NSS) com tensão de aceleração de 10-15 kV e magnificação 1000.

2.7 Cinética de solubilização dos FOM-N

A cinética de solubilização de nitrogênio nos FOM-N foi realizada, em triplicata, para os seguintes tempos: 5, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, agitando-se 1 g das amostras em 50 mL

de água à 96 ciclos por minuto. Após a filtragem das amostras em filtro de 45 μm e o Nitrogênio total foi medido pelo Analisador de Carbono Orgânico total (TOC) em modo líquido (modelo vario TOC cube, Elementar Analysensysteme GmbH). O volume de injeção ajustado a 0,2 mL da amostra diluída (1:1) com água destilada. A coluna de combustão foi mantida a 690 °C durante toda a análise e os compostos medidos por detector de infravermelho próximo (NDIR). Realizou-se uma curva de calibração (20 a 100 ppm de C) com biftalato de potássio.

2.8 Cinética de emissão de N_2O e CO_2 dos FOM-N

A cinética de emissão de N_2O e CO_2 foi realizada mediante incubação da ureia e dos FOM-N a 25°C, sob capacidade de campo, condição ótima para maioria dos processos microbianos, usada para maximizar a atividade microbiana. Foram incubados 500 mg de ureia e FOM-N, em telas de malha aberta 1x1mm e encobertos em 30 g de solo. Os cálculos foram realizados com as devidas compensações dos teores de N das fontes de fertilizantes. O CO_2 e o N_2O foram medidos aos 3, 6, 10, 14, 24, 44, 54, 64, 74, 84, 104 e 118 dias em cromatografia gasosa equipada com detector de ionização de chama (FID) para CO_2 e detector de captura de elétrons para N_2O , ambos com coluna e injetor. Utilizou-se um azoto ultrapuro como gás de transporte a uma pressão de entrada de 300 kPa (40 psi) e como gás de compensação do detector a um caudal de 25 mL min⁻¹.

2.9 Lixiviação de NH_4^+ e NO_3^- em solo adubado com ureia e FOM-N

A coleta do solo foi feita em uma propriedade rural do município de Sinop, Mato Grosso, a uma profundidade de 0 a 20 cm. O solo foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico, textura média (Argila: 258 g kg⁻¹; Silte: 50 g kg⁻¹ e Areia: 692 g kg⁻¹), com as seguintes características químicas: pH (H_2O): 5,8; P: 64,4 mg/dm³ (método de Mehlich); K⁺: 70,60 mg/dm³; Ca⁺²: 3,22 cmolc/dm³; Mg⁺²: 1,10 cmolc/dm³; Al⁺³: 0,00 cmolc/dm³; H+Al: 3,40 cmolc/dm³; V%: 57; CTC: 7,9 cmolc/dm³; M.O: 3,02 g/dm³; Fe: 114 mg/dm³; Mn: 8,8 mg/dm³; Zn: 3,7 mg/dm³; Cu: 0,9 mg/dm³. As amostras de solo deformado foram levadas para a casa de vegetação, secas ao ar, peneiradas e homogeneizadas. Para simular as profundidades de solo (20, 40, 60 e 80 cm), as colunas foram compostas pela sobreposição de quatro anéis de PVC, de 15 cm de diâmetro e 20 cm de altura, unidos por fita adesiva. Na porção inferior de cada anel, fez-se um furo para inserir as mangueiras, com tampas removíveis, para a coleta da água de lixiviação. Cada coluna de solo foi preenchida com 14 kg de solo e, após 24 horas, foram irrigadas para alcançar a capacidade máxima de retenção de água. A adubação foi feita 24 horas após a irrigação, fazendo um anel superficial

no solo, aplicando os fertilizantes de forma uniforme e recobertos por fina camada de solo. As coletas da água de lixiviação aconteceram nos dias 1, 7, 14, 21 e 28 dias após a adubação. No dia de cada coleta foram adicionados 2 litros de água de poço artesiano, na superfície da coluna. Nos dias entre as coletas, adicionou-se 1 litro de água a cada 3 dias. A água lixiviada foi coletada de cada profundidade das colunas, em potes estéreis, devidamente etiquetados, com aproximadamente 40 mL. Os volumes foram filtrados em papel filtro quantitativo faixa preta, adicionadas 3 gotas de clorofórmio e armazenados em caixa térmica com gelo. Após cada coleta diária, os potes foram acondicionados em geladeira para as posteriores análises. Em laboratório, as amostras foram submetidas à centrifugação, em tubos Falcon com alíquotas de 14 mL, por 15 minutos a 4000 rpm. Para as leituras de NO_3^- , utilizou-se a técnica de espectrofotometria, nos comprimentos de onda de 220 e 275 nm, sem adição de reagentes e com diluição de 1:4 mL (amostra:água destilada) das alíquotas. Para a determinação de NH_4^+ , foi realizada a reação de Berthelot, com salicilato de sódio, também por espectrofotometria, no comprimento de onda de 647 nm. As leituras de NO_3^- e NH_4^+ foram feitas em espectrofotômetro UV-VISIVEL, da Global Analyzer, de acordo com o método espectrofotométrico [19].

2.10 Análises estatísticas

A análise descritiva dos dados estimou a média, mediana, valores mínimo e máximo, coeficiente de variação, curtose e assimetria dos dados. A normalidade dos dados foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk [20]. Houve a necessidade de remoção de alguns outliers do conjunto de dados, respeitando, contudo, o limite de 5% do total de observações. Para definição de outliers, utilizou-se como critério valores de três vezes o intervalo interquartil no gráfico Box Plot [21]. Foi realizada a análise de variância dos dados, seguida pelo teste F, com médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro, para os dados qualitativos significativos e os dados quantitativos, quando significativos, foram analisados por meio de regressão pelo teste *t* de Student. Para a diferenciação das análises de regressão nos estudos de cinética de solubilização e emissão, foi utilizado o erro padrão dos coeficientes de solubilização e emissão dos respectivos modelos gerados pelas curvas devidamente ajustadas.

3. Resultados e Discussão

3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos FOM-N apresentaram características semelhantes a da ureia (Figura 1), com picos associados aos estiramentos e deformação de N-H a 3430 cm^{-1} e 1148

cm^{-1} respectivamente e N-H fora do plano a 786 cm^{-1} [22, 23]. A frequência de estiramento de C=O aparece a 1677 cm^{-1} e 1589 cm^{-1} e estiramento C-N a 1459 cm^{-1} e 1002 cm^{-1} [22,24].

Os espectros associados à ureia e aos FOM-N revelam visivelmente que a ureia sobrepõe os picos da matriz orgânica do biochar sem grandes alterações nos espectros dos FOM-N, sugerindo que a principal interação da ureia com o biochar dos FOM-N se dá de maneira física. Entretanto, é possível verificar que houve o enfraquecimento de bandas inerentes aos estiramentos de N-H na região de 3430 cm^{-1} e 1148 cm^{-1} e C=O na região de 1587 cm^{-1} sugerindo haver interação mesmo que fraca, via ligações de hidrogênio entre os grupos amino (NH_2) e carbonila (C=O) da ureia com os grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) ou hidroxila ($-\text{OH}$) do biochar.

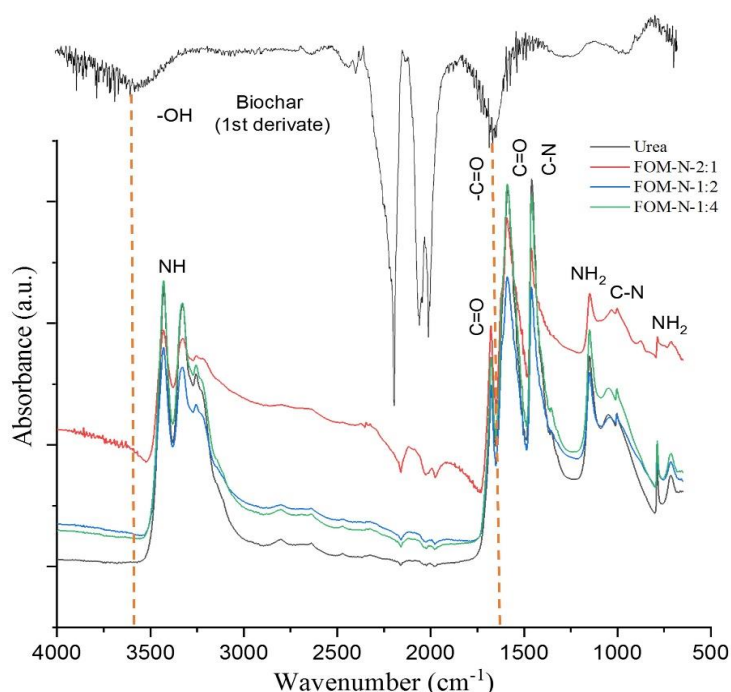


Figura 1. Espectros de FTIR do biochar, ureia e de fertilizantes organominerais nitrogenados a base de biochar (biochar:ureia) nas proporções 2:1, 1:2, 1:4.

Essas observações são confirmadas pela supressão das bandas inerentes aos grupos carboxílicos e hidroxila do biochar (linhas tracejadas) após a interação com a ureia. Esses resultados corroboram as interações para biochar funcionalizado com ureia e para uma mistura física de ureia, mineral e biochar [14,25].

Isto posto, nos parece evidente, que os mecanismos que governam a interação entre ureia e biochar no processo de peletização a seco se dão de maneira física (com maior intensidade) e química (menor intensidade). A interação física se daria principalmente pela deposição da ureia em zonas de partição hidrofóbicas, mas, sobretudo nos poros mais internos da matriz orgânica, onde a oxidação parcial das estruturas aromáticas policondensadas do

biochar é menor [26]. Já, a interação química ocorreria nas bordas externas das estruturas aromáticas policondensadas periféricas do biochar, região sujeita à maior oxidação parcial e consequentemente maior presença de grupos funcionais reativos [27]. Essa interação parece ser favorecida pela elevada temperatura verificada durante o processo de peletização, a qual atingiu valores entre 92 a 95°C.

3.2 Propriedades físicas dos FOM-N

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do biochar e dos FOM-N 2:1, 1:2 e 1:4 são caracterizadas pelo tipo II (IUPAC). A presença de histerese ao longo de toda a P/Po para biochar e FOM-N 1:4 e um loop de histerese ao longo da P/Po = 0,08 a 0,90 para os FOM-N 2:1 e 1:2 (Figura 2a), indicando o preenchimento espontâneo dos mesoporos devido à densidade capilar [12]. As histereses verificadas se assemelham ao tipo H3, caracterizadas por alças paralelas típicas de materiais mesoporosos constituídos de poros de formato e tamanhos não uniformes.

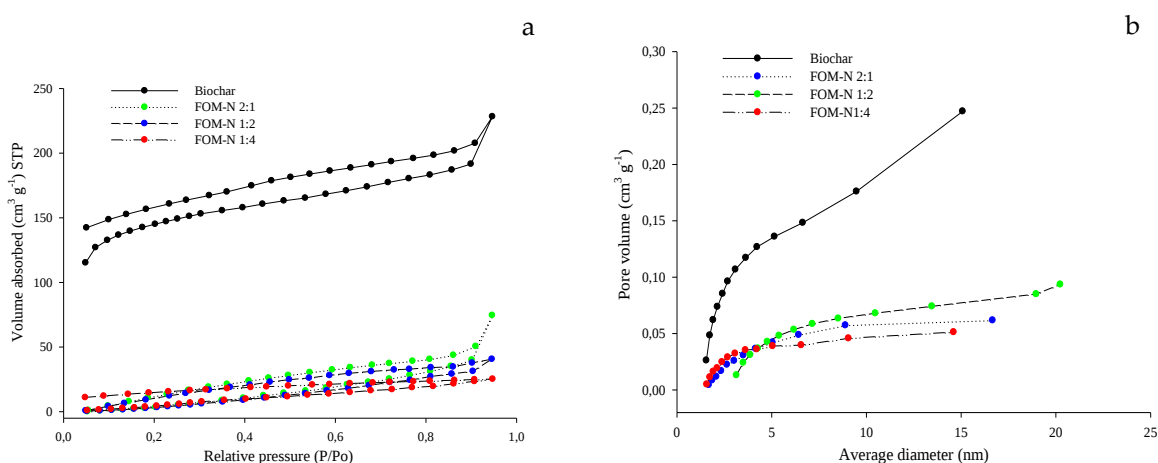


Figura 2. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e (b) distribuição do tamanho dos poros do biochar e dos fertilizantes organominerais nitrogenados nas proporções 2:1, 1:2 e 1:4.

As curvas de distribuição do tamanho dos poros do biochar e dos FOM-N revelam que os microporos estejam presentes e a maioria é caracterizada por mesoporos com um diâmetro que varia entre 2 e 22 nm (Figura 2b). Os resultados revelam também que, devido a uma redução drástica na proporção de biochar-ureia, há uma redução do volume dos poros, sugerindo que os mesoporos do biochar foram preenchidos com ureia. Adicionalmente, a ASE dos FOM-N 2:1, 1:2 e 1:4 reduziram 96,7%, 97,4 e 98,1% comparado a ASE do biochar, confirmando assim, que a ureia foi inserida nos mesoporos e cavidades externas expostas do

biochar, corroborando resultados que também verificaram redução da ASE de 98% em fertilizante preparado a partir da síntese hidrotermal de biochar-bentonita-ureia [23].

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (EDS)

A caracterização morfológica da superfície do biochar revelou uma estrutura porosa, com textura de aspecto planar (Figura 3a, b), enquanto que, as superfícies dos FOM-N foram caracterizadas pelo preenchimento dos poros e cavidades expostas do biocarvão pela ureia, apresentando uma estrutura, heterogênea irregular e rugosa (Figuras 3d, e, g, h, j, k). Este tipo de estrutura pode controlar a permeação de água e, conseqüentemente, a liberação do nitrogênio.

O aspecto textural heterogêneo irregular contribuiu para a formação de cavidades externas aos poros, que devido à natureza molecular do biochar pode resultar na formação de zonas de partição, principalmente hifrofóbicas, onde a ureia foi inserida durante o processo de síntese dos FOM-N. Isso explicaria as interações físicas verificadas nas análises espectroscópicas de FTIR. Embora de natureza higroscópica, a ureia, contida nas zonas hifrofóbicas do biochar, pode ter seu fluxo de dissolução retardado, tornando a liberação do N um processo gradual.

Simultaneamente à análise de caracterização morfológica da superfície do biochar e dos FOM-N, foi realizada uma análise semiquantitativa da composição atômica de C, N, O, H e S (Figuras c, f, i e l). O mapeamento atômico de superfície demonstrou concentrações de N abaixo das concentrações elementares totais determinadas via analisador elementar CHNS. Isso se deve as concentrações de N preenchidas em espaços porosos não determinados na análise de superfície via EDS. Esses resultados evidenciam claramente que, a ureia é retida tanto na superfície externas quanto interna do biochar, reforçando a presença de interações físicas entre o biochar e ureia.

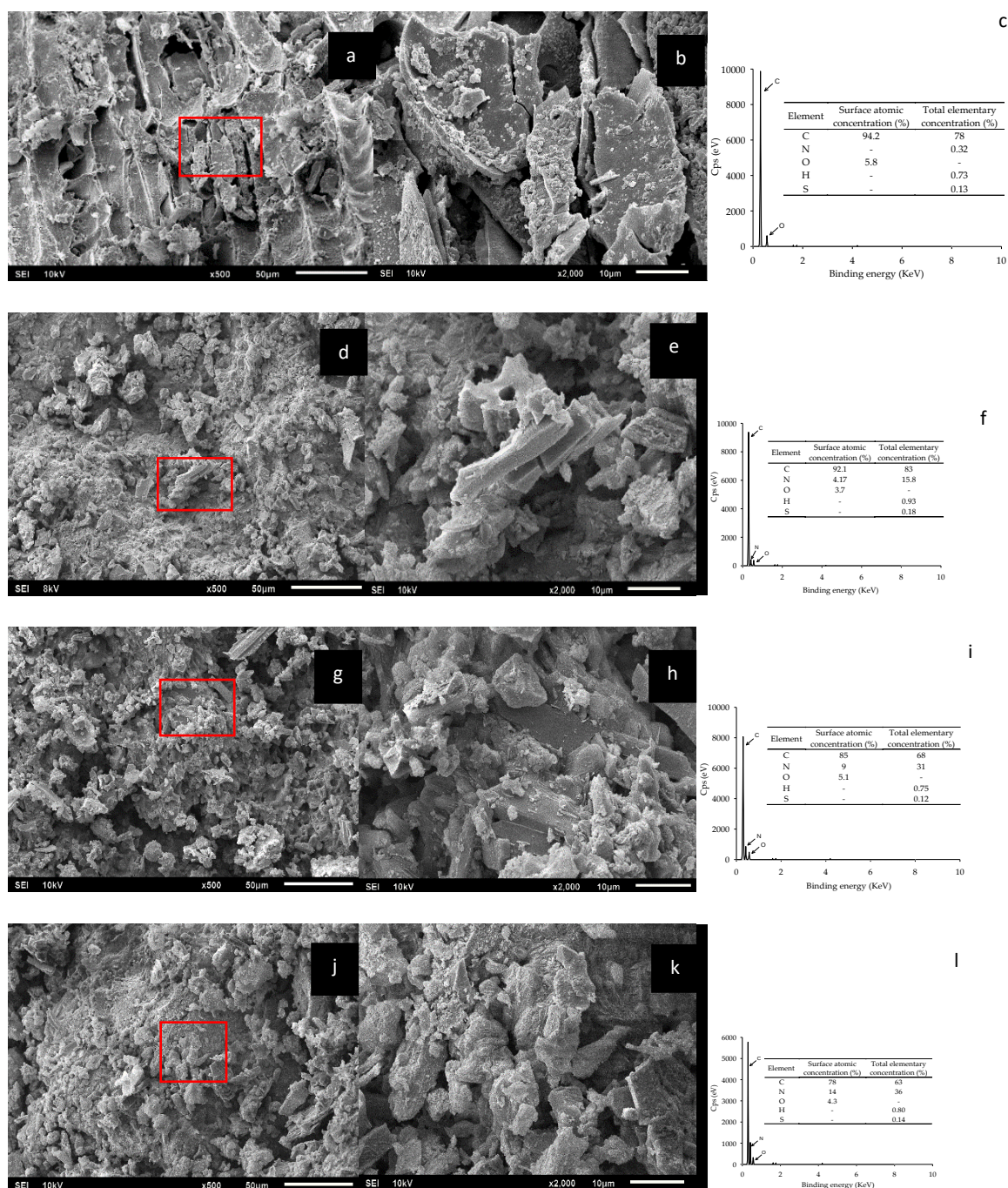


Figura 3. (a) Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do biochar, (d) FOM-N 2:1, (g) FOM-N 1:2 e (j) FOM-N 1:4. (b) Ampliação da região vermelha selecionada mostrando a superfície com maior homogeneidade do biochar e (e, h, k) maior heterogeneidade dos pellets dos FOM-N. (c) A direita estão os espectros dispersivos de raio-X da região selecionada do biochar, (f) FOM-N 2:1, (i) FOM-N 1:2 e (l) FOM-N 1:4 com as concentrações superficiais de C, N e O e concentrações elementares totais (nas tabelas do gráfico).

3.4 Liberação de NH_4^+ e N_{total}

A liberação de NH_4^+ dos fertilizantes é caracterizada por cinéticas que evidenciam maiores teores oriundos da ureia (7755 mg kg^{-1}), enquanto que, a menor liberação foi oriunda do FOM-N 2:1 (3045 mg kg^{-1}) (Figura 4a). Sabe-se que a adsorção da solução aquosa no biochar segue uma combinação de processos físicos e químicos, diminuindo a velocidade de liberação dos nutrientes [28]. O retardamento quantitativo observado na liberação de NH_4^+ dos FOM-N foi de 60,7%, 54,0% e 48,3% para as formulações 2:1, 1:2 e 1:4 respectivamente,

comparado a ureia convencional. O N na base do biochar promove menores perdas por volatilização de NH_3^+ e N_2O .

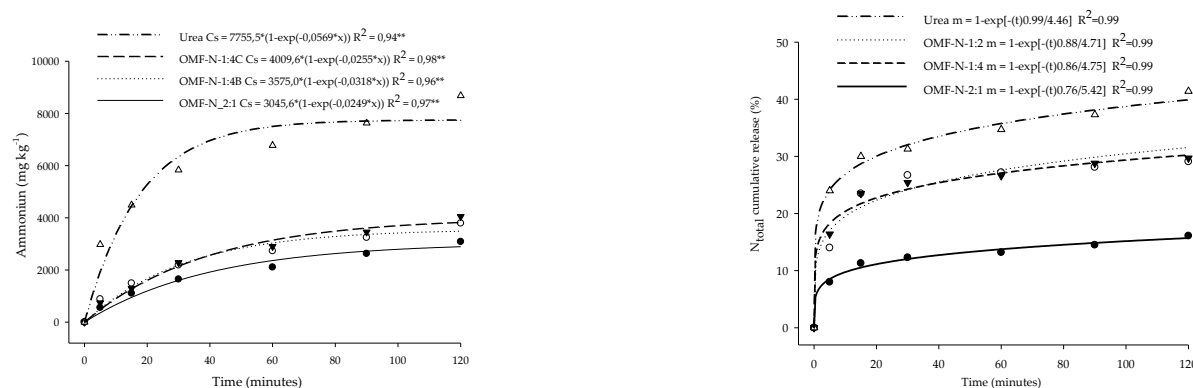


Figura 4. (a) Estimativas das curvas de liberação de amônio (NH_4^+) e (b) da cinética de liberação acumulada de nitrogênio total (N_{total}) de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; **: significativo a 1% pelo teste *t* de Student.

A adsorção de NH_4^+ nos grupos funcionais ácidos do biochar ($-\text{COO}^-$; $-\text{OH}$) explicaria em grande parte o retardamento na sua liberação, assim como verificado em outros estudos [14, 29, 30]. Ademais, as interações podem ser fracas e o $\text{NH}_4\text{-N}$ pode trocar facilmente com outras espécies catiônicas contidas nas cinzas do biochar [31]. Esses valores são expressivos, à medida que o NH_4^+ é um dos primeiros produtos da reação da ureia em meio aquoso a partir do $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, que dada a sua instabilidade química, é fonte primária para a síntese e consequente emissão de NH_3^+ e N_2O [32-34].

Assim, espera-se que a menor liberação de NH_4^+ dos FOM a base de biochar promovam menores perdas por volatilização de NH_3^+ e emissão de N_2O . Nesse sentido, propomos um mecanismo de liberação controlada de N baseado no retardamento do fluxo difusivo em função da adsorção química e física de NH_4^+ nos pellets dos FOM-N (Figura 5), que em tese, retardaria também os processos subsequentes reduzindo as perdas potenciais de NH_3^+ e N_2O .

O modelo cinético de Weibull foi o que melhor expressou os perfis de liberação de N_{total} (Figura 4b) corroborando os estudos sobre fertilizantes a base de ureia [35]. Embora seja considerado um modelo empírico, atualmente o modelo de Weibull é adequado para se aplicar a processos de dissolução/liberação controlada [36]. Em princípio, em função da natureza não física dos seus parâmetros, o modelo de Weibull tinha seu uso restrito em aplicações cinéticas, contudo, a constante *b* da equação de Weibull também pode ser considerada um indicativo do mecanismo de transporte em uma matriz [36,37].

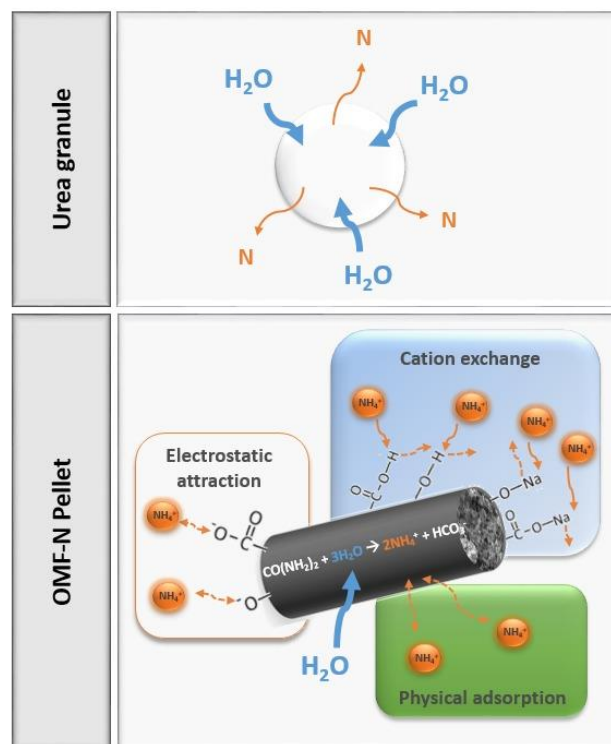


Figura 5. Mecanismo proposto de liberação controlada dos FOM-N no solo. Após a hidratação lenta do pellet, o NH_4^+ resultante da hidrólise da ureia é adsorvido química (grupos funcionais) e fisicamente ao biochar (zonas de partição) retardando sua liberação e consequentemente os processos subsequentes.

Os valores de ‘b’ da equação de Weibull parecem demonstrar que a liberação de N_{total} dos FOM-N é em parte dependente de processos difusivos (modelo Fickiano), e que este, aumenta com as concentrações de biochar no FOM-N (redução dos valores de b). Entretanto, não se deve considerar a difusividade constante como no modelo de Higuchi (difusão parabólica), pois, a matriz orgânica do biochar parece não proporcionar alguns eventos que, em tese, são considerados no modelo de difusão parabólica, dentre eles, a difusão em uma única direção, efeito de borda desprezível, dissipação perfeita e interação eletroquímica [38,39].

Isto posto, o parâmetro ‘a’ do modelo de Weibull para os perfis cinéticos revelam maior e menor liberação de N_{total} da ureia e do FOM-N 2:1, respectivamente. A liberação de N_{total} após 120 min foi de 41% para ureia e 30%, 29% e 16% para as formulações de FOM-N 1:2, 1:4 e 2:1 respectivamente. Isso quer dizer que os FOM-N de formulação 1:2, 1:4 e 2:1 reduziram em ~ 27%, 29% e 60%, respectivamente a liberação de N_{total} nos primeiros 120 min. Nos parece evidente, que o fluxo de dissolução do N na matriz orgânica do biochar está ancorado em dois efeitos principais: i. na interação físico-química entre a ureia e a matriz orgânica de biochar conforme já reportado, e ii. na característica física da matriz orgânica após o processo de formulação.

A interação físico-química da ureia com a matriz orgânica do biochar justificaria o retardamento na liberação de N_{total} dos FOM-N devido às forças de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas $N-C=O$ e grupos funcionais contendo oxigênio que retardaria a liberação da ureia para a solução (adsorção) e pela proteção física que os poros (2,6 nm de diâmetro) localizados mais internamente na matriz orgânica do biochar exercem sobre a ureia. Por outro lado, o retardamento na liberação de N_{total} dos FOM-N pela própria característica física da matriz orgânica do biochar após o processo de síntese, se justifica pelo aumento da compactação das formulações, visto que, a redução foi proporcional ao aumento da dureza (compactação) do pellet. Após a solubilidade da ureia há a formação de espaço vazio nos poros, o que em tese, poderia resultar em fissuras na matriz orgânica [35]. Entretanto, por serem compostos de matriz orgânica não expansível, os FOM-N não sofreram processo de propagação de trincas, processo comum em matrizes orgânicas expansíveis [40]. O aumento da compactação das formulações de FOM-N resultou em menor superfície de contato com a água, reduzindo a solubilidade da ureia e o transporte de massa do nutriente para a fase solvente externa.

3.5 Emissões de N_2O e CO_2

As emissões de N_2O revelam padrões de variação temporal semelhantes em todos os tratamentos ao longo do experimento (Figura 6). Os fluxos de N_2O se ajustaram ao modelo sigmoidal com duas fases distintas que revelam aumento dos fluxos, sendo, logo após a aplicação dos fertilizantes e outro aos 58 dias. Nos primeiros dias após a aplicação os maiores fluxos foram verificados para o tratamento com ureia, enquanto que, a partir dos 58 dias os maiores fluxos foram verificados no tratamento com FOM-N 2:1. As emissões cumulativas de N_2O dos FOM-N 1:4 ($0,51 \text{ mg kg}^{-1}$) e 1:2 ($0,33 \text{ mg kg}^{-1}$) foram significativamente menores que o tratamento com a ureia ($0,98 \text{ mg kg}^{-1}$). Isso significa reduções de 47% e 66% na emissão de N_2O desses fertilizantes respectivamente, corroborando outros estudos em condições de laboratório e campo com o uso de biochar e fertilizante nitrogenado a base de biochar [41,42].

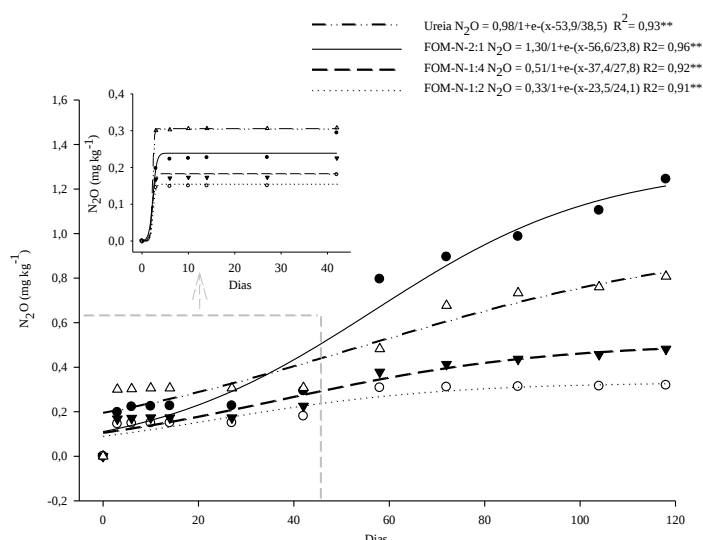


Figura 6. Emissão acumulada de N_2O de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; **: significativo a 1% pelo teste t de Student.

As maiores emissões de N_2O nos primeiros dias está relacionado à maior solubilidade da ureia presente nos espaços periféricos do biochar. Isso se deve a maior rapidez na penetração do líquido nesses espaços proporcionando maior deslocamento da massa do nutriente via difusão para a interface sólido-líquido. Já, as menores emissões de N_2O dos FOM-N nos primeiros dias estão possivelmente relacionadas à menor solubilidade da ureia no interior dos pellets proporcionado pelas interações físico-químicas. Essas interações como já reportado, resultariam em menor permeabilidade da matriz aquosa para o interior das estruturas porosas do biochar dos FOM-N reduzindo a dissolução da ureia e retardamento via difusão da massa do nutriente para a solução ocasionada pelas ligações químicas da ureia com o biochar contido nos pellets.

O aumento das emissões oriundas do FOM-N 2:1 a partir dos 58 dias possivelmente se deve aos processos biológicos, influenciados pela relação C:N dos grânulos. O maior número de poros disponíveis em FOM-N com maior proporção de biochar resulta em uma condição em longo prazo, favorável ao acúmulo de solvente no seu interior, visto que, os poros não estão totalmente preenchidos com ureia. Nessas condições, os sítios de anaerobiose intensificam as emissões de N_2O , pois, a transformação de ureia em N_2O é dependente de processos de desnitrificação [39]. Os dados evidenciam haver uma concentração ótima (~26%) de biochar nos FOM-N que proporcionam a redução e aumento das emissões de N_2O (Figura 7) cujos efeitos são suportados pelas interações físico-químicas.

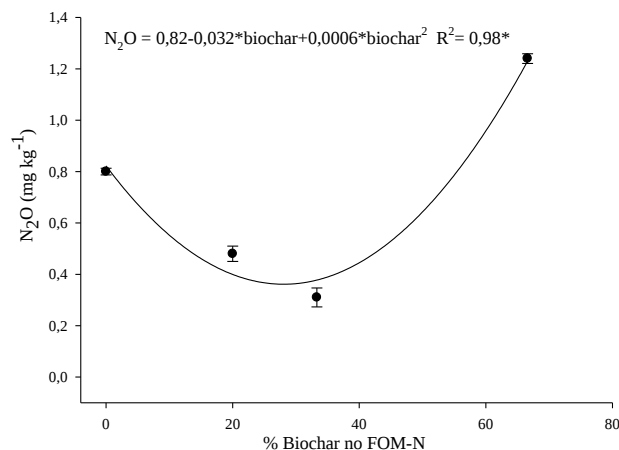


Figura 7. Emissão acumulada de N_2O em 118 dias a partir de formulações de fertilizantes organominerais nitrogenados com diferentes concentrações de biochar tendo a ureia como controle basal; *: significativo a 5% pelo teste t de Student.

Semelhante a N_2O , as emissões de CO_2 revelam padrões de variação temporal, semelhantes em todos os tratamentos ao longo do experimento (Figura 8). Os fluxos de CO_2 se ajustaram ao modelo exponencial, revelando que 80% a 89% das emissões ocorreram até os 58 dias. As maiores ($p < 0,05$) emissões acumuladas de CO_2 ao longo do estudo foram verificados nos tratamentos com FOM-N 1:2 (305 mg kg^{-1}), 1:4 (292 mg kg^{-1}) e 2:1 (278 mg kg^{-1}), enquanto que, as menores emissões foram verificadas para ureia (220 mg kg^{-1}). Esses valores são dez vezes inferiores [43].

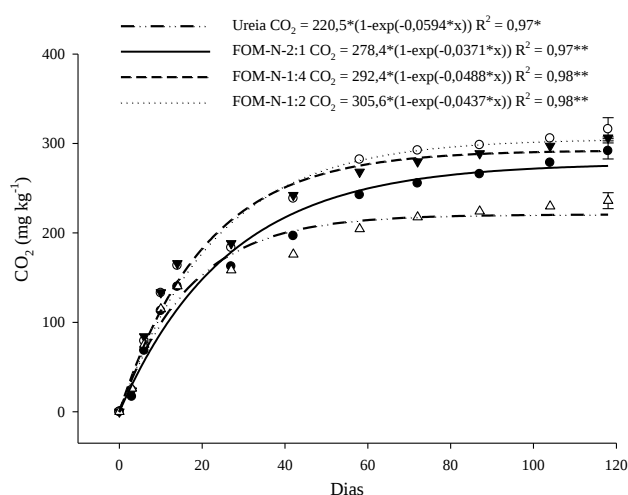


Figura 8. Emissão acumulada de CO_2 de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; **: significativo a 1% pelo teste t de Student.

As maiores emissões de CO_2 a partir dos FOM-N são compreensíveis, uma vez que, essas formulações continham mais carbono proporcionalmente à ureia, e provavelmente, esse aumento se deve a mineralização parcial de C lábil contidas no biochar. Considerando as

proporções de biochar:ureia nos FOM-N, as formulações 2:1, 1:2 e 1:4 continham 57,2%, 38,6% e 31,2% de C respectivamente, enquanto que a ureia continha apenas 20%. Entretanto, o aumento das emissões de CO₂ não seguiu linearmente a mesma proporção dos teores de C total dos FOM-N, evidenciando que parte do C contido nesses fertilizantes é de elevada estabilidade molecular. Isso quer dizer, que mesmo havendo aumento nas emissões de CO₂ a partir dos FOM-N comparado à ureia, seu uso proporciona sequestro de C no solo, pois o balanço líquido final de C é favorável, corroborando outros estudos [44,45]. Considerando uma abordagem ambiental, significa dizer que o potencial de sequestro de C a partir de FOM-N a base de biochar seria mais que o suficiente para neutralizar as emissões de CO₂ da ureia, atendendo assim, os pressupostos de uma agricultura regenerativa.

3.6 Lixiviação de NH_4^+ e NO_3^-

O perfil de concentração de amônio (NH_4^+) na solução do solo durante 28 dias revelou maiores teores até 40 cm de profundidade com a aplicação de FOM-N 2:1 e não havendo diferença significativa para os demais fertilizantes (Figura 9). A partir de 21 dias após a aplicação dos fertilizantes, os maiores teores de NH_4^+ na profundidade de 60 cm foram verificados com a aplicação dos FOM-N, enquanto que, na profundidade de 80 cm não houve diferença entre os fertilizantes. Maiores concentrações de NH_4^+ também foram verificadas ao analisar a solução lixiviada após 30 dias da aplicação de fertilizante sintetizado a partir de mistura física de ureia, mineral e biochar [14].

Considerando a cinética de liberação de NH_4^+ (Figura 2a), era de se esperar maiores concentrações com a aplicação de ureia, o que não se verificou. Uma possível explicação para os menores teores de NH_4^+ no perfil do solo com a aplicação de ureia pode estar relacionado, em tese, à maior perda de N por volatilização de NH_3^+ . Embora, em nossos estudos não determinamos os fluxos de NH_3^+ , há relatos na literatura que reportam perdas de 38% a 44% por volatilização de NH_3^+ a partir da ureia [46,47]. Por outro lado, há vários estudos que reportam a redução da volatilização de NH_3^+ e maiores teores de NH_4^+ na presença de biochar, seja este incorporado ao solo ou na forma fertilizante nitrogenado a base de biochar [48,49]. Isto posto, nos parece que a maior perda de N por volatilização de NH_3^+ e a maior capacidade do biochar em reter e disponibilizar gradualmente NH_4^+ pode de fato justificar as menores concentrações de NH_4^+ na solução ao longo do perfil do solo com a aplicação de ureia.

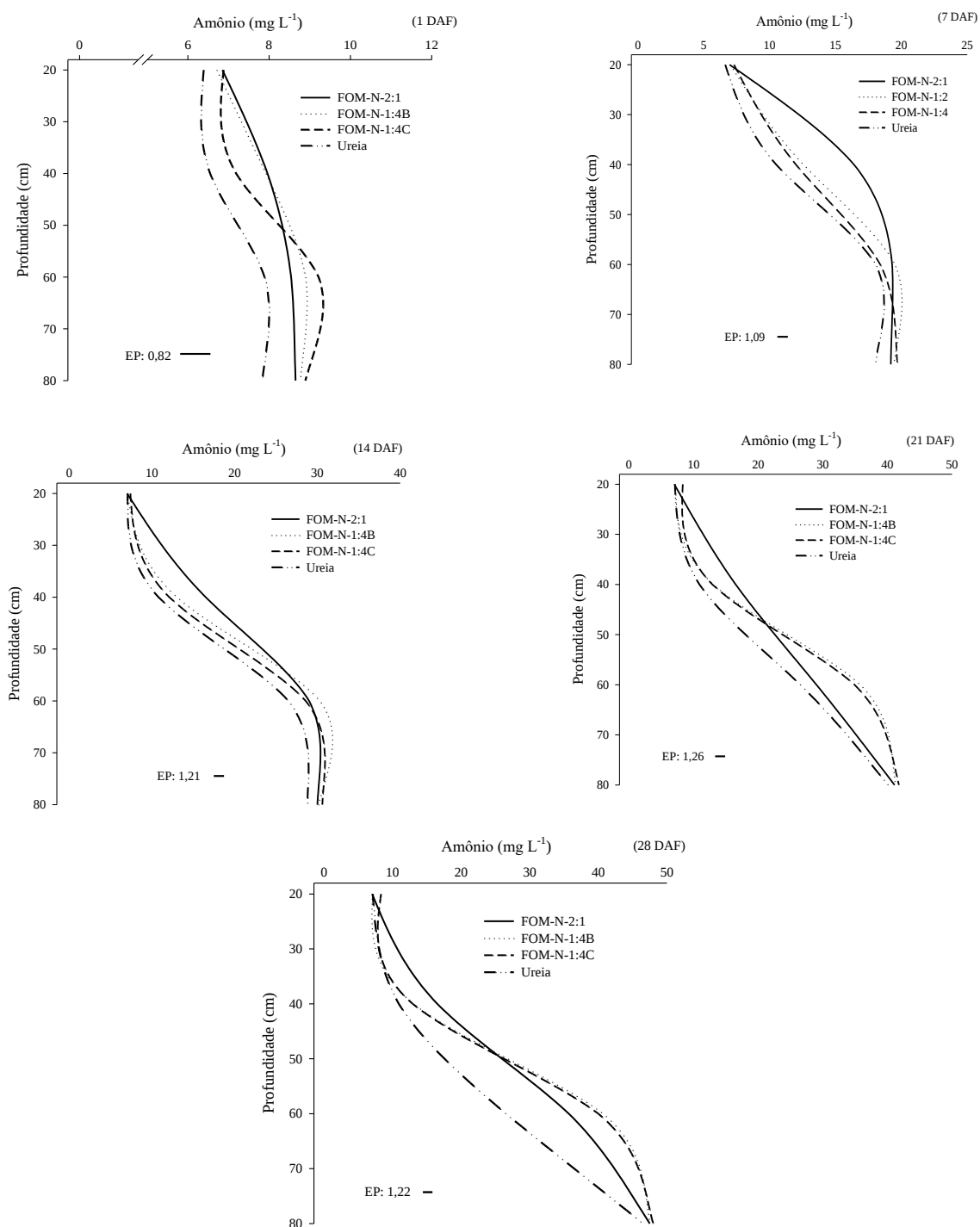


Figura 9. Lixiviação acumulada de NH_4^+ até 80 cm no perfil do solo após a aplicação de 160 kg ha^{-1} de N na forma de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; EP: erro padrão. DAF: dias após a adubação.

As aplicações de ureia e FOM-N 1:4 proporcionaram as maiores lixiviações de NO_3^- em todo o período avaliado, cujas maiores diferenças foram verificadas a 20 cm de profundidade (Figura 10). A partir de 21 dias após a aplicação dos fertilizantes, apenas o FOM-N 2:1 proporcionou redução na lixiviação de NO_3^- abaixo da profundidade de 60 cm. Parece evidente, que o aumento da concentração de biochar no FOM-N permeia no sentido de

reduzir linearmente a lixiviação de NO_3^- aos 28 dias após a fertilização, sobretudo em camadas mais profundas. A redução na lixiviação de NO_3^- após a aplicação de fertilizantes nitrogenados a base de biochar também foi verificada em outros estudos [50,51].

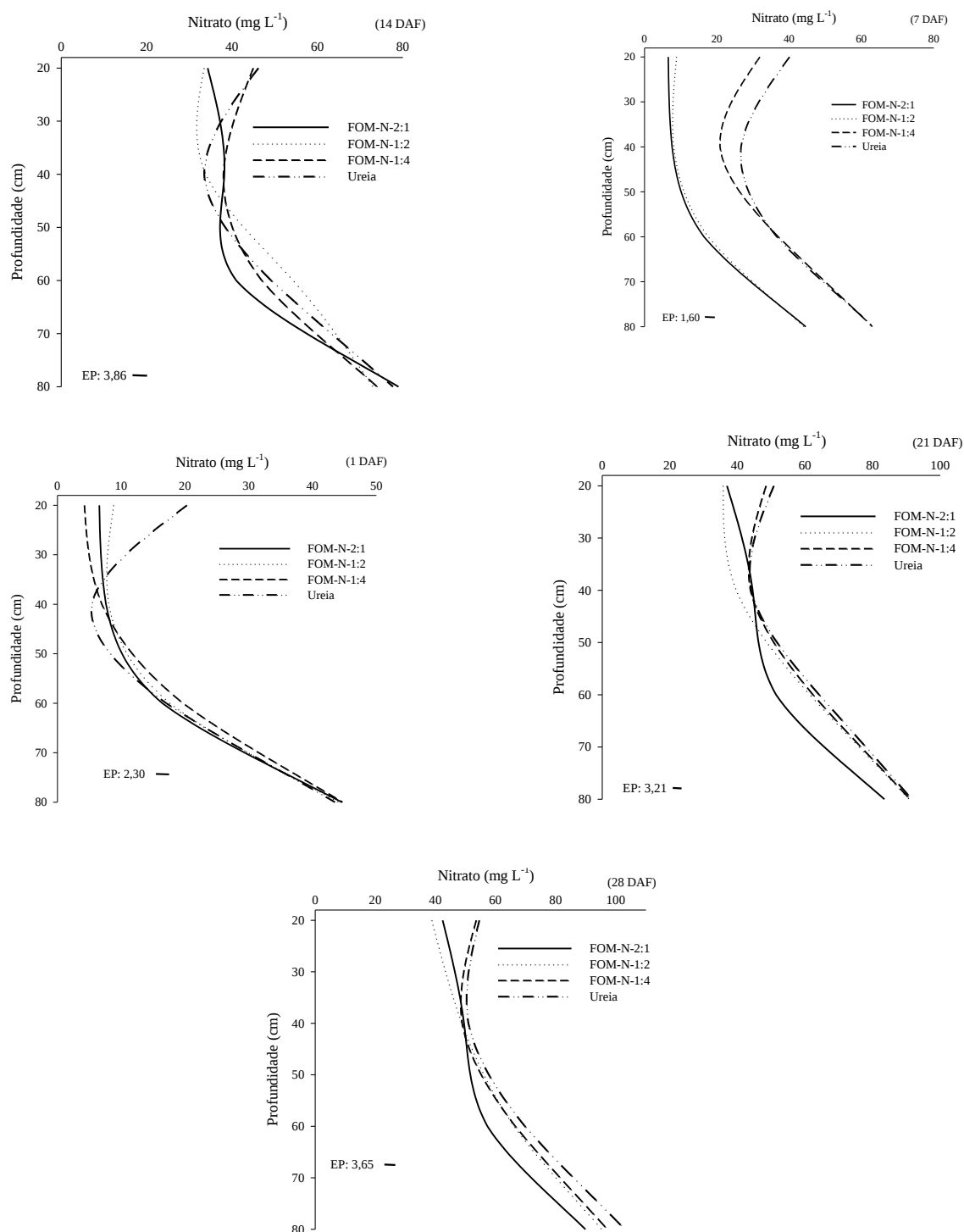


Figura 10. Lixiviação acumulada de NO_3^- até 80 cm no perfil do solo após a aplicação de 160 kg ha^{-1} de N na forma de fertilizante organomineral nitrogenado a base de biochar (biochar:ureia): 2:1, 1:2, 1:4 e fertilizante convencional ureia; EP: erro padrão. DAF: dias após a adubação.

A menor lixiviação de NO_3^- com a aplicação de FOM-N está relacionado à maior retenção de NH_4^+ no biochar. A nitrificação é um processo que tem como substrato base o NH_4^+ , que via atividade catalítica de complexos enzimáticos (nitrosomona e nitrobacter) o convertem em nitrito e nitrato respectivamente.

Assim, a redução na disponibilidade de NH_4^+ disponível, resulta consequentemente na redução dos teores de NO_3^- . Logicamente, podemos afirmar que o retardamento na liberação de NH_4^+ , desde que baixa intensidade, que não extrapole a sincronia de liberação com a demanda das culturas, é um processo benéfico, pois, além de reduzir potencialmente as emissões de NH_3^+ e N_2O , reduz a síntese de NO_3^- que é a principal forma lixiviável de N no solo.

4. Conclusões

Nossos estudos revelam que o biochar pode ser uma alternativa do ponto de vista agronômico e ambiental para a síntese de fertilizantes nitrogenados de liberação lenta. Isso é possível devido as interações físico-químicas entre a ureia e biochar mesmo em processo de peletização fusão mecânica a seco. Os FOM-N mostraram-se capazes de reter significativamente mais NH_4^+ e reduzir a liberação de N_{total} da ureia, bem como reduzir as emissões de N_2O . Embora, as emissões absolutas de CO_2 tenham se intensificado com a aplicação dos FOM-N, seu uso proporciona sequestro de C no solo, visto a recalcitrância do carbono pirogênico que resulta no balanço líquido final de C positivo. Os perfis de concentração de NO_3^- revelam que a aplicação dos FOM-N foi capaz de reduzir a lixiviação no solo até a profundidade de 80 cm.

Por fim, nossos estudos revelam que o biochar oriundo de resíduos da indústria madeireira (passivo ambiental) pode ser utilizado como matriz orgânica para ancoramento do N visando a síntese de fertilizantes de liberação lenta. Não menos importante, trazemos uma melhor compreensão dos processos envolvidos na interação biochar:ureia, e de que maneira, estes governam a dinâmica de liberação do N para o sistema. Entretanto, ainda não se sabe como a liberação de N nestes fertilizantes afeta o crescimento de plantas e qual o efeito na emissão de N_2O no campo, portanto é imperativo ensaios de campo para elucidar estas questões.

Referências

1. Wang, C.; Luo, D.; Zhang, X.; Huang, R.; Cao, Y.; Liu, G.; Zhang, Y.; Wang, H. Biochar-based slow-release of fertilizers for sustainable agriculture: A mini review. *Environ Sci. Ecotechnol.* **2022**, *10*, 100167. <https://doi.org/10.1016/j.esec.2022.100167>.
2. Duhan, J.S.; Kumar, R.; Kaur, P.; Nehra, K.; Duhan, S. Nanotechnology_ the new perspective in precision agriculture. *Biotechnol. Rep.* **2017**, *15*, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2017.03.002>.
3. Luo, W.; Qian, L.; Liu, W.; Zhang, X.; Wang, Q.; Jiang, H.; Cheng, B.; Ma, H.; Wu, Z. A potential mg-enriched biochar fertilizer: Excellent slow-release performance and release mechanism of nutrients. *Sci. Total Environ.* **2021**, *768*, 144454. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144454>.
4. Jia, C.; Lu, P.; Zhang, M. Preparation and characterization of environmentally friendly controlled release fertilizers coated by leftovers-based polymer. *Processes* **2020**, *8*, 417. <https://doi.org/10.3390/pr8040417>.
5. Rozo, G.; Bohorques, L.; Santamaría, J. Controlled release fertilizer encapsulated by a κ -carrageenan hydrogel. *Polímeros* **2019**, *29*, 3. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.02719>.
6. Sun, H.; Shi, W.; Zhou, M.; Ma, X.; Zhang, H. Effect of biochar on nitrogen use efficiency, grain yield and amino acid content of wheat cultivated on saline soil. *Plant Soil Environ.* **2019**, *65*, 83–89.
7. Dai, Y.; Wang, W.; Lu, L.; Yan, L.; Yu, D. Utilization of biochar for the removal of nitrogen and phosphorus. *J. Clean. Prod.* **2020**, 257. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120573>.
8. Lehmann, J.; Joseph, S. *Biochar for Environmental Management: An Introduction*; Routledge: London, UK, 2015.
9. Madari, B.E.; Silva, M.A.; Carvalho, M.T.; Maia, A.H.; Petter, F.A.; Santos, J.L.; Tsai, S.M.; Leal, W.G.; Zeviani, W.M. Properties of a sandy clay loam Haplic Ferralsol and soybean grain yield in a five-year field trial as affected by biochar amendment. *Geoderma* **2017**, *305*, 100–112.
10. Petter, F.A.; Ferreira, T.; Sinhorin, A.; Lima, L.B.; Almeida, F.; Pacheco, L.; Silva, A. Biochar Increases Diuron Sorption and Reduces the Potential Contamination of Subsurface Water with Diuron in a Sandy Soil. *Pedosphere*, **2019**, *6*, 801–809.
11. Peres, F.S.C.; Petter, F.A.; Sinhorin, A.P.; de Lima, L.B.; Tavanti, T.R.; da Silva Freddi, O.; Marimon, B.H., Jr. Influence of biochar on the sorption and leaching of thiamethoxan in soil. *J. Environ. Sci. Health B* **2022**, *57*, 153–163. <https://doi.org/10.1080/03601234.2022.2050126>.
12. Foroutan, R.; Peighambaroust, S.J.; Mohammadi, R.; Peighambaroust, S.; Ramavandi, B. Cadmium ion removal from aqueous media using banana peel biochar/Fe₃O₄/ZIF-67. *Environ. Res.* **2022**, *211*, 113020.
13. Petter, F.A.; de Lima, L.B.; Marimon Júnior, B.H.; Alves de Moraes, L.; Marimon, B.S. Impact of biochar on nitrous oxide emissions from upland rice. *J. Environ. Manage* **2016**, *169*, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.020>.
14. Shi, W.; Ju, Y.; Bian, R.; Li, L.; Joseph, S.; Mitchell, D.R.G.; Munroe, P.; Taherymoosavi, S.; Pan, G. Biochar bound urea boosts plant growth and reduces nitrogen leaching. *Sci. Total Environ.* **2020**, *701*, 134424. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134424>.
15. Da Silva, F.C. *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*; Embrapa Informação Tecnológica: Brasília, Brazil, 2009.
16. Rutland, D.; Frederick, E.; Roth, E. *Manual for Determining Physical Properties of Fertilizer*; International Fertilizer Development Center: Muscle Shoals, AL, USA, 1986.
17. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
18. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.

19. Campos, D.V.B.; Alves, B.J.R.; Teixeira, P.C.; Jantalia, C.P.; Mattos, B.B. Nitrato e Amônio. In *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 3 ed.; Teixeira, P.C.; Donagemma, G.K.; Fontana, A.; Teixeira, W.G., Eds.; Embrapa Informação Tecnológica: Brasília, Brazil, 2017; Volume 3, pp. 377–392.
20. Shapiro, S.S.; Wilk, M.B. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika* **1965**, *52*, 591–611. <https://doi.org/10.2307/2333709>.
21. dos Santos, A.; Matos, E.S.; Freddi, O.S.; Galbieri, R.; Lal, R. Cotton production systems in the Brazilian Cerrado: The impact of soil attributes on field-scale yield. *Eur. J. Agron.* **2020**, *118*, 126090. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2020.126090>.
22. Trivedi, M.K.; Patil, S.; Shettigar, H.; Singh, R.; Jana, S. An impact of biofield treatment on spectroscopic characterization of pharmaceutical compounds. *Mod. Chem. Appl.* **2015**, *3*, 3. <https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000159>.
23. Liu, X.; Liao, J.; Song, H.; Yang, Y.; Guan, C.; Zhang, Z. A biochar-based route for environmentally friendly controlled release of nitrogen: Urea-loaded biochar and bentonite composite. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 9548. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46065-3>.
24. Piasek, Z.; Urbanski, T. The infra-red absorption spectrum and structure of urea. *Bulletin de L' Academie Polonaise des Ciencias* **1962**, *10*, 113–120. Available online: <https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v60-025> (accessed on 10 July 2021).
25. Sajjadi, B.; Chen, W.-Y.; Egiebor, N. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. *Rev. Chem. Eng.* **2019**, *35*, 735–776. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0113>.
26. Sorrenti, G.-B.; Masiello, C.A.; Dugan, B.; Toselli, M. Biochar physico-chemical properties as affected by environmental exposure. *Sci. Total Environ.* **2016**, *563–564*, 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.245>.
27. Petter, F.A.; Leite, L.F.C.; Machado, D.M.; Marimon-Junior, B.H.; Lima, L.B.; Freddi, O.S.; Araújo, A.S.F. Microbial biomass and organic matter in an oxisol under application of biochar. *Bragantia* **2019**, *78*, 109–118. <https://doi.org/10.1590/1678-4499.2018237>.
28. Mattson, J.S.; Mark, H.B. Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution. Marcel Dekker, New York, 1971.
29. Yuan, J.-H.; Xu, R.-K.; Zhang, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technol.* **2011**, *102*, 3488–3497. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.018>.
30. Zheng, H.; Wang, Z.; Deng, X.; Zhao, J.; Luo, Y.; Novak, J.; Herbert, S.; Xing, B. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. *Bioresource Technol.* **2013**, *130*, 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.044>.
31. Hale, S.E.; Alling, V.; Martinsen, V.; Mulder, J.; Breedveld, G.D.; Cornelissen, G. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere* **2013**, *91*, 1612–1619. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.057>.
32. Rochette, P.; Macdonald, J.D.; Angers, D.A.; Chantigny, M.H.; Gasser, M.-O.; Bertrand, N. Banding urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. *J. Environ. Qual.* **2009**, *38*, 1383–1390. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0295>.
33. Qin, S.; Wang, Y.; Hu, C.; Oenema, O.; Li, X.; Zhang, Y.; Dong, W. Yield-scaled N₂O emissions in a winter wheat-summer corn double-cropping system. *Atmos. Environ.* **2012**, *55*, 240–244. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.077>.
34. Dawar, K.; Fahad, S.; Jahangir, M.M.R.; Munir, I.; Alam, S.S.; Khan, S.A.; Mian, I.A.; Datta, R.; Saud, S.; Banout, J.; et al. Biochar and urease inhibitor mitigate NH₃ and N₂O emissions and improve wheat yield in a urea fertilized alkaline soil. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 17413. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96771-0>.
35. Jange, C.G.; Wassgren, C.R.; Kingsly Ambrose, R.P. Disintegration and release kinetics of dry compacted urea composites: A formulation and process design study. *EFB Bioeconomy J.* **2021**, *1*, 100020. <https://doi.org/10.1016/j.bioeco.2021.100020>.

36. Ferreira, M.V.; Pradela Filho, L.A.; Santos, A.L.; Takeuchi, R.M.; Assunção, R.M.N. Evaluation of the ibuprofen delivery profile in symmetric and asymmetric membranes of cellulose acetate: Effect of morphology. *Química Nova* **2019**, *42*, 823–830. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170409>.
37. Papadopoulou, V.; Kosmidis, K.; Vlachou, M.; Macheras, P. On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms. *Int. J. Pharm.* **2006**, *309*, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.10.044>.
38. Bruschi, M.L. Mathematical and Physiochemical Models of Drug Release. In *Strategies to Modify the Drug Release from Pharmaceutical Systems*; Bruschi, M.L., Ed.; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2015; pp. 63–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100092-2.00005-9>.
39. Lawrence, N.C.; Tenesaca, C.G.; Vanlooche, A.; Hall, S.J. Nitrous oxide emissions from agricultural soils challenge climate sustainability and in the US Corn Belt. *Proc. Natl. Acad. USA* **2021**, *118*, 46, e2112108118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2112108118>.
40. Maclean, A.M.; Smith, N.R.; Ying, L.; Yuanzhou, H.; Hettiyadura, A.P.S.; Crescenzo, G.C.; Shiraiwa, M.; Laskin, A.; Nizkorodov, S.A.; Bertram, A.K. Humidity-dependent viscosity of secondary organic aerosol from ozonolysis of β -caryophyllene: Measurements, predictions, and implications. *ACS Earth Space Chem.* **2021**, *5*, 302–318. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00296>.
41. Cayuela, M.L.; Van Zwieten, L.; Singh, B.P.; Jeffery, S.; Roig, A.; Sánchez-Monedero, M.A. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agr. Ecosyst. Environ.* **2014**, *191*, 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2013.10.009>.
42. Bian, Z.; Tian, H.; Yang, Q.; Xu, R.; Pan, S.; Zhang, B. Production and application of manure nitrogen and phosphorus in the United States since 1860. *Earth Syst. Sci. Data* **2021**, *13*, 515–527. <https://doi.org/10.5194/essd-13-515-2.2021>.
43. Kim, G.W.; Alam, M.A.; Lee, J.J.; Kim, G.Y.; Kim, P.J.; Khan, M.I. Assessment of direct carbon dioxide emission factor from urea fertilizer in temperate upland soil during warm and cold cropping season. *Eur. J. Soil Biol.* **2017**, *83*, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2017.10.005>.
44. Puga, A.P.; Queiroz, M.C.A.; Ligo, M.A.V.; Carvalho, C.S.; Pires, A.M.M.; Marcatto, J.O.S.; Andrade, C.A. Nitrogen availability and ammonia volatilization in biochar based fertilizers. *Arch. Agron. Soil Sci.* **2020**, *66*, 9921004. <https://doi.org/10.1080/03650340.2019.1650916>.
45. Pramono, A.; Adrian, T.A.; Susilawati, H.L. Mitigation scenario for reducing greenhouse gas emission from rice field by water management and rice cultivars. *J. Trop. Soils* **2020**, *25*, 53–60. <https://doi.org/10.5400/jts.2019.v25i2.53-60>.
46. Rochette, P.; Angers, D.A.; Chantigny, M.H.; Gasser, M.-O.; MacDonald, J.D.; Pelster, D.E.; Bertrand, N. Ammonia Volatilization and Nitrogen Retention: How Deep to Incorporate Urea? *J. Environ. Qual.* **2013**, *42*, 1635–1642. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.05.0192>.
47. Selvarajh, G.; Chng, H.Y.; Md Zain, N. Effects of rice husk biochar in minimizing ammonia volatilization from urea fertilizer applied under waterlogged condition. *AIMS Agric. Food* **2021**, *6*, 159–171. <https://doi.org/10.3934/agrfood.2021010>.
48. Lee, Y.L.; Ahmed, O.H.; Wahid, S.A.; Jalloh, M.B.; Muzah, A.A. Nutrient release and ammonia volatilization from biochar-blended fertilizer with and without densification. *Agronomy* **2021**, *11*, 2082. <https://doi.org/10.3390/agronomy11102082>.
49. Sun, H.; Zhang, Y.; Yang, Y.; Chen, Y.; Jeyakumar, P.; Shao, Q.; Zhou, Y.; Ma, M.; Zhu, R.; Qian, Q.; et al. Effect of biofertilizer and wheat straw biochar application on nitrous oxide emission and ammonia volatilization from paddy soil. *Environ. Pollut.* **2021**, *275*, 116640. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116640>.
50. Li, S.; Wang, S.; Shangguan, Z. Combined biochar and nitrogen fertilization at appropriate rates could balance the leaching and availability of soil inorganic nitrogen. *Agr. Ecosyst. Environ.* **2019**, *276*, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2019.02.013>.

51. Jia, Y.; Hu, Z.; Ba, Y.; Qi, W. Application of biochar-coated urea-controlled loss of fertilizer nitrogen and increased nitrogen use efficiency. *Chem. Biol. Technol. Agric.* **2021**, *8*, 3. <https://doi.org/10.1186/s40538-020-00205-4>.

ARTICLE 2 - Biochar reduces methane production from *in vitro* incubated diets formulated for beef cattle finishing on tropical grass pasture in the dry season

ARTIGO 2 - Biochar reduz a produção de metano de dietas incubadas *in vitro*, formuladas para bovinos de corte em terminação em pastagem com gramínea tropical na época seca

[Preparado de acordo com as normas da revista Tropical Animal Health and Production]

RESUMO

A produção de metano (CH₄) entérico é uma das principais fontes de emissão de gases de efeito estufa (GEE) e coloca a produção animal na pauta das discussões sobre as mudanças climáticas. O biochar, com suas características de porosidade e elevada área superficial, tem sido estudado como potencial aditivo para manipulação ruminal e possível estratégia de mitigação de CH₄. Assim, objetivamos neste estudo, avaliar o efeito da adição de níveis de biochar em dieta formulada para terminação de bovinos de corte em pastagem com gramínea tropical na época seca sobre os parâmetros de fermentação e produção de CH₄. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado e os tratamentos foram os níveis de adição de biochar em dieta formulada para bovinos de corte. Além da dieta controle (sem biochar), foram utilizados os níveis de biochar (NB): 4, 8, 12, 16 e 24 g.kg⁻¹ MS na dieta incubada *in vitro*. Foram realizadas análises de produção total de gases (PG), pH, nitrogênio amoniacal (N-NH₃), ácidos graxos de cadeia curta (AGCC), digestibilidade *in vitro* de matéria seca (DIVMS), digestibilidade *in vitro* de fibra em detergente neutro (DIVFDN), estimativa energética por meio de equações e produção de CH₄. A suplementação com biochar não teve efeito na cinética de PG, pH, N-NH₃, concentração de AGCC e DIVMS em 24h. Contudo, em 48 h de incubação, observou-se efeito quadrático da adição dos níveis de biochar sobre a DIVMS, verificando-se DIVMS máxima de 646 g.kg⁻¹ com a adição de 10 g.kg⁻¹ MS. Por outro lado, a DIVFDN, a 24 e 48 horas sofreu redução de 0,21 e 0,20% por unidade de acréscimo de biochar. Independente dos cálculos efetuados, a produção de CH₄ reduziu linearmente com a adição de níveis de biochar. Níveis de 4 a 24g biochar/kg MS de dieta incubada, formulada para bovinos de corte em terminação em pastagem com gramínea tropical, na época seca, com suplementação diária de 13g MS de concentrado/kg PC, reduzem a produção de CH₄ na ordem de 6 a 14% sem afetar drasticamente parâmetros de fermentação ruminal.

Palavras-chave: ácidos graxos voláteis, cinética de digestão, CH₄, fermentação ruminal, biomassa pirolisada.

ABSTRACT

Enteric methane (CH₄) production is one of the main sources of greenhouse gases (GHG) emissions and puts animal production on the agenda of climate change discussions. Biochar, with its porosity and high surface area characteristics, has been studied as a potential additive for rumen manipulation and possible CH₄ mitigation strategy. Thus, the objective of this study was to evaluate the effect of adding levels of biochar in a diet formulated for finishing beef cattle on tropical grass pasture during the dry season on fermentation parameters and CH₄ production. The experimental design used was entirely randomized and the treatments were the levels of biochar addition in formulated diet for beef cattle. The experimental design used was entirely randomized and the treatments were the levels of biochar addition in a diet formulated for beef cattle. Besides the control diet (without biochar), the following levels of biochar (LB) were used: 4, 8, 12, 16 and 24 g.kg⁻¹ DM in the diet incubated in vitro. Analyses of PG, pH, N-NH₃, AGCC, DIVMS, DIVFDN, energy estimation by equations and CH₄ production were performed. Biochar supplementation had no effect on the kinetics of PG, pH, N-NH₃, GCFA concentration and DIVFDN in 24 h. However, at 48 h of incubation, a quadratic effect of the addition of biochar levels on DIVMS was observed, with a maximum DIVMS of 646 g.kg⁻¹ with the addition of 10 g.kg⁻¹ DM. On the other hand, DIVFDN at 24 and 48 hours suffered a reduction of 0.21 and 0.20% per unit of biochar addition. Regardless of the calculations performed, CH₄ production decreased linearly with the addition of biochar levels. Levels from 4 to 24g biochar/kg DM of incubated diet, formulated for beef cattle finishing on tropical grass pasture, in the dry season, with daily supplementation of 13g DM of concentrate/kg CP, reduce the production of CH₄ in order of 6 to 14 % without drastically affecting the ruminal fermentation parameters.

Keywords: volatile fatty acids, digestion kinetics, CH₄, rumen fermentation, pyrolyzed biomass

Introdução

As emissões globais de gases de efeito estufa (GEE) provenientes da pecuária (animais, dejetos, produção de ração e expansão de terras para áreas cultivadas) são estimadas em 14,5% do total de emissões antropogênicas (Beauchemin et al., 2020). Diante deste cenário, o Compromisso Global do Metano, acordo assinado durante a COP26, estabelece a meta de corte em 30% do gás poluente até 2030 (UNFCCC, 2021) e reforça a urgência no desenvolvimento, de fato, de modelos pecuários mais competitivos economicamente mantendo-se a sustentabilidade ambiental.

O gás metano (CH_4) é um dos principais GEE, naturalmente emitido por pântanos e incêndios florestais, mas também tem sua origem na fermentação entérica da produção pecuária, correspondendo por aproximadamente 5,6% das emissões globais antropogênicas (Tamayo et al., 2021). Comparado ao CO_2 , o CH_4 é 28 vezes mais potente, porém seu tempo de vida na atmosfera é muito menor, o que o torna uma vantagem como estratégia de mitigação de GEE (UNFCCC, 2021).

Com um conteúdo energético de 55,22 MJ/kg (Brouwer, 1965), estima-se que cerca de 2% da energia da dieta pode ser perdida para a produção de metano, podendo chegar a até 18% quando o animal está sendo alimentado com dietas fibrosas de baixa qualidade (Pedreira & Primavesi, 2006).

Neste sentido, a manipulação dietética, incluindo o uso de aditivos nas rações, é considerada uma estratégia para alterar a fermentação ruminal e reduzir a produção de CH_4 . As características fermentativas são diretamente afetadas pela microbiota ruminal, onde as concentrações de AGCC, a produção de gás, DMS e a produção de CH_4 são dependentes da população microbiana (Teoh et al., 2019). No entanto, certos aditivos químicos podem ser tóxicos para os animais hospedeiros ou ter um efeito transitório sobre a metanogênese (Moss et al., 2000).

Dessa forma, o biochar tem sido amplamente investigado e proposto como um potencial aditivo para ser utilizado na alimentação de bovinos de corte. Obtido a partir de biomassa pirolisada (EBC, 2012), possui características como porosidade e elevada área superficial (Weber, Quicher, 2018), atividade redox (Sun et al., 2017) e fornecedor de biofilmes para o desenvolvimento de microbiota desejável (Leng, 2017) que favoreçam a adsorção de gases, a melhoria da saúde e desempenho animal, além da redução CH_4 entérico (Kammann et al., 2017; Schmidt et al., 2020). Essa propriedade adsortiva confere versatilidade de funções ao biochar como remoção ou modificação de gases nocivos (Hagemann et al., 2018).

Liu et al. (2011) relataram que as emissões de CH₄ de solos de arroz corrigidos com biochar (biochar de palha e biochar de bambu) foram reduzidas em 51,1% e 91,2% e que essa redução pode estar associada à atividade metanogênica. Leng (2018) e Elghandour et al. (2018) também demonstraram que o mecanismo de mitigação de CH₄ entérico pode estar na condição do biochar criar um habitat favorável ao desenvolvimento de metanotróficos. Saleen et al. (2018), também relataram que o biochar pode melhorar a fermentação ruminal *in vitro*, a síntese de proteína microbiana e auxiliar na redução de metano.

Devido a esses fatos observados nesses estudos, é possível que a adição do biochar na dieta de ruminantes contribui com a mitigação de CH₄ emitido por esses animais sem que a fermentação pré-gástrica seja negativamente afetada.

Assim, tivemos como objetivo avaliar o efeito da adição de níveis de biochar em dietas formuladas para terminação de bovinos de corte em pastagem com gramínea tropical na época seca, sobre a DIVMS e DIVFDN, na cinética de produção total de gases, concentração de AGCC e produção de CH₄.

Materiais e métodos

Produção do biochar

O biochar utilizado foi proveniente de resíduos de serraria, de espécies nativas obtidas na região de Sinop/MT (11°50'53" de latitude sul e 55°38'57" de longitude oeste) e produzido no galpão de pirólise da Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, Mato Grosso, Brasil (latitude - 11°51'N; longitude 55°36'O e altitude de 370 m). O material foi processado em reator de pirólise lenta (forno vertical), cuja temperatura foi progressivamente aumentada de 100°C para 100°C até à fase final de carbonização, a 450°C, com tempo de residência de 40 minutos. A composição físico-química do biochar está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição físico-química do biochar utilizado no experimento.

Elementos	Unidade	Concentração
Nitrogênio Total (N)		3,30
Fósforo (P ₂ O ₅ ácido cítrico)		0,44
Fósforo (P ₂ O ₅ total)		-
K ₂ O	g kg ⁻¹	0,60
CaO		3,78
MgO		1,32
Enxofre (S)		0,14
Cobre (Cu)		10,0
Zinco (Zn)		9,0
Molibdênio (Mo)	mg kg ⁻¹	1,35
Cobalto (Co)		1,93
Boro (B)		12,0
Carbono total (C)	g kg ⁻¹	760,0
Umidade	g kg ⁻¹	50,0
Relação C:N		230
Área de superfície específica (BET)	m ² g ⁻¹	537
Densidade real	g cm ⁻³	1,27
Densidade aparente	g cm ⁻³	0,31
Porosidade	%	75
Diâmetro médio dos poros	Nm	2,62

Os teores de C, N e S foram determinados por análise elementar via analisador CNHS Vario TOC Cube. Os nutrientes foram determinados segundo a metodologia de análise de fertilizantes da Embrapa (2009). A análise de área de superfície específica e tamanho dos poros foi realizado segundo o método de adsorção física em analisador de área superficial Quantachrome NOVA.

A morfologia da superfície do biochar produzido foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-JSM-6610-Jeol) equipado com espectroscópico dispersivo de energia de raio-X (EDS-Thermo Scientific NSS) com tensão de aceleração de 10-15 kV e magnificação 1000 (Figura 11).

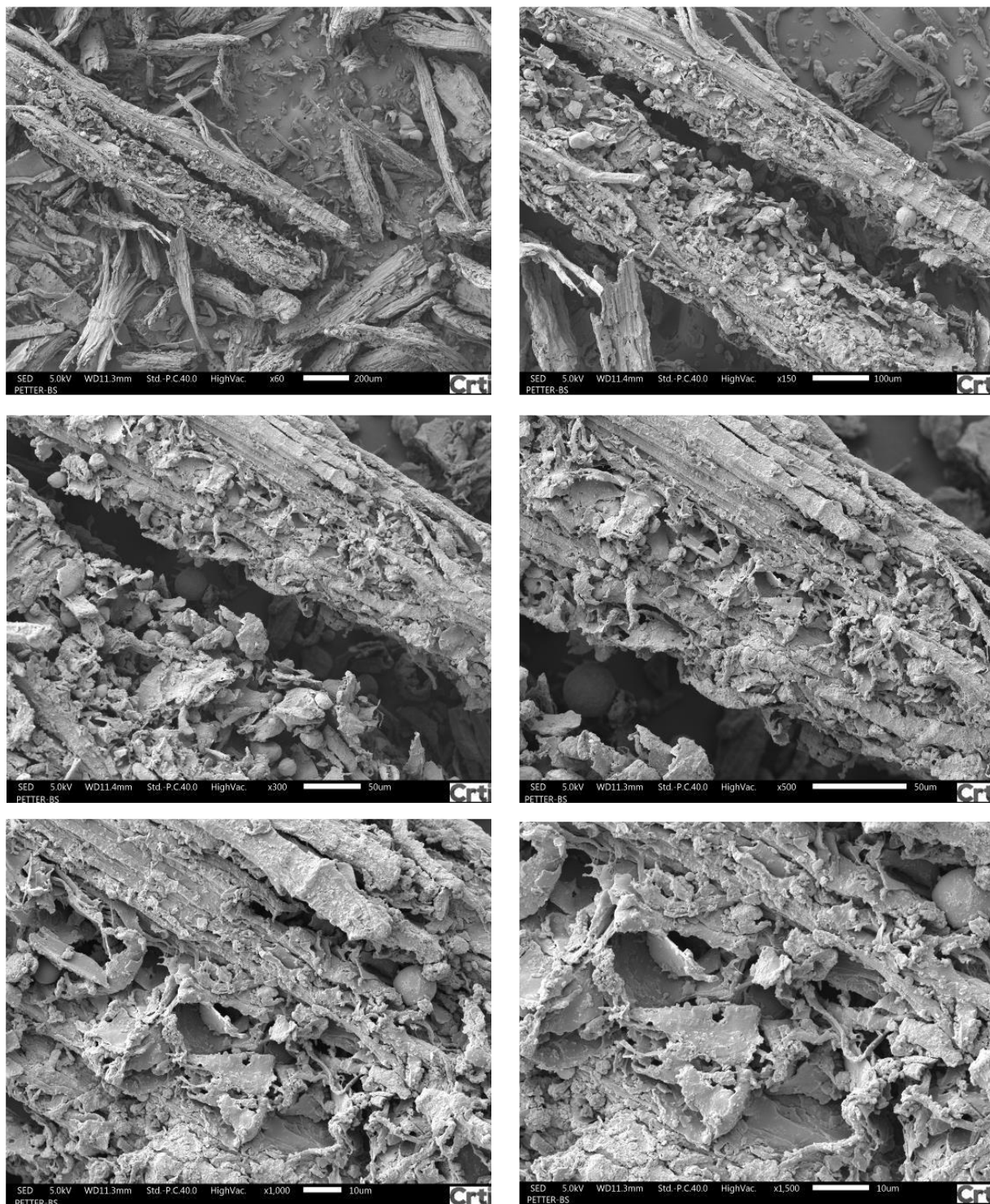


Figura 11. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do biochar.

Local de estudo

O trabalho foi realizado no Laboratório de Nutrição Animal da Faculdade de Agronomia e Zootecnia da Universidade Federal de Mato Grosso, Campus de Cuiabá. A utilização dos animais canulados no rúmen foi baseada no certificado aprovado pelo Comitê de Ética no Uso de Animais (CEUA - Cuiabá/UFMT 23108.193858/2017-62), e o trabalho conduzido seguindo as normas do Conselho Nacional de Controle de Experimentação Animal (CONCEA).

Animais, manejo alimentar e tratamentos

Para o ensaio de produção de gás *in vitro*, foram utilizados como doadores de líquido ruminal, três bovinos machos, mestiços, adultos, com peso médio 591 kg, providos de cânula ruminal. Os animais foram mantidos em pasto de *Brachiaria brizantha* cv. Marandu, consumindo 1% do peso corporal em concentrado composto por milho grão moído, farelo de soja e suplemento mineral.

Os tratamentos consistiram em uma dieta basal com relação volumoso:concentrado de 455:545 (g.kg⁻¹ MS), sem e com adição de biochar nos níveis 4; 8; 12; 16 e 24 g.kg⁻¹ MS (na base seca), que foram incubados por quatro vezes.

A dieta basal foi balanceada para promover ganho em peso médio diário de aproximadamente 1,0 kg.animal⁻¹.dia, em bovinos de corte zebuínos, machos não castrados, com peso corporal inicial médio de 400 kg, terminados em ecossistema de pastagem formada com campim-mombaça (*Panicum maximum* cv. Mombaça), no período seco do ano (agosto de 2020, Norte de Mato Grosso, Brasil), com perspectiva de fornecimento diário de suplemento por animal na proporção média de 13g MS de concentrado/kg PC.

Ela foi composta de uma relação volumoso:concentrado de 45,5:54,4, sendo: 455 g.kg⁻¹ de capim-mombaça (colhido por pastejo simulado na seca), 430 g.kg⁻¹ de milho grão moído, 107 g kg⁻¹ de farelo de soja e 8 g kg⁻¹ de mistura mineral (Nutribio 80 P: Cálcio 180 g/kg; Fósforo 80 g kg⁻¹; Sódio 120 g/kg; Magnésio 11 g kg⁻¹; Enxofre 17 g/kg; Cobalto 57 g kg⁻¹; Cobre 950 mg kg⁻¹; Iodo 71 mg/kg; Ferro 5.985 mg kg⁻¹; Manganês 650 mg/kg; Selênio 18 mg kg⁻¹; Zinco 2.850 mg/kg e Flúor 880 mg kg⁻¹).

Quanto à composição química, a dieta basal continha 904,0 g.kg⁻¹ de MS, 937,4 g.kg⁻¹ de matéria orgânica (MO, g/kg MS), 104,6 g.kg⁻¹ de proteína bruta (PB, g/kg MS), 437,5 g.kg⁻¹ de fibra insolúvel em detergente neutro (FDN, g/kg MS), 34,4 g.kg⁻¹ de extrato etéreo (EE, g.kg⁻¹ MS), 360,6 g.kg⁻¹ de carboidratos não fibrosos (CNF, g.kg⁻¹ MS) e 80,8 g.kg⁻¹ de lignina (LIG, g.kg⁻¹ MS).

Coleta do líquido ruminal e processamento

No primeiro dia de cada incubação, a coleta do inóculo ocorreu quatro horas após a alimentação matinal. Cada animal era conduzido individualmente para o tronco de contenção, retirada a tampa da cânula e realizada uma homogeneização das fases líquida e sólida do conteúdo ruminal. A digesta foi coletada em vários pontos da interface líquido-sólido e colocadas em tecido TNT (gramatura 80) para imediata filtragem do líquido para garrafa térmica, previamente aquecida a 39°C. Para cada bovino foi destinada uma garrafa térmica, assim, o inóculo foi composto do líquido dos três animais em volumes iguais.

Após a coleta, as garrafas térmicas foram levadas para o Laboratório de Nutrição Animal, onde o líquido foi filtrado em tecido TNT e, em seguida, em camada dupla de gaze. O líquido foi reservado novamente nas garrafas térmicas, limpas e novamente aquecidas a 39°C, para o início da incubação.

Ensaio de digestibilidade *in vitro*

Foi utilizada a técnica de produção de gás *in vitro* semi-automática, baseada na mensuração da pressão produzida ao longo do tempo. Foram pesados 500 mg de matéria seca de cada tratamento e transferidos para frascos âmbar com 100 mL de capacidade. O líquido ruminal dos bovinos doadores foi coletado pela manhã, duas horas após o fornecimento do concentrado, armazenado em garrafas térmicas pré-aquecidas à 39°C e conduzidos ao Laboratório de Nutrição Animal (Cuiabá, MT).

No laboratório, o líquido ruminal preservado nas garrafas térmicas foi filtrado em tecido de TNT (100 mg cm⁻²) para a obtenção da fração líquida. O tampão utilizado foi o de McDougall (1948), adicionado da solução redutora contendo resazurina (Fukushima et al., 2003). Aos frascos, adicionou-se 50 mL do meio proporção de 4:1 (tampão:líquido ruminal), o qual foi constantemente mantido a 39°C e gaseificado com CO₂ (99% de pureza) durante o processo de incubação. Os frascos foram lacrados utilizando tampas de borracha e anilhas de alumínio, colocados em banho-maria a 39°C sob constante agitação orbital (Dubnoff modelo SL-158/46E, Solab, Piracicaba, Brasil), e a pressão interna zerada a partir do uso de um manômetro digital de pressão portátil (Druck DPI705, com sensor interno, 0,1% de precisão e escala de pressão até 30 psi).

Foram medidas as pressões em libras por polegada quadrada (psi) ao longo dos tempos de incubação (2; 4; 6; 8; 10; 12; 24; 48; 72 e 96 horas), e estas transformadas em volume (mL) para obtenção da cinética de produção de gás. Para a conversão da pressão em volume, em frascos sem amostra, mas sob as mesmas condições daqueles incubados, foram inseridos volumes conhecidos de gás, sendo suas pressões medidas. A partir destes dados, foi obtida

uma equação de regressão para a transformação das pressões. Em todas as incubações foram utilizados frascos denominados “*brancos*”, contendo apenas o meio, com o objetivo de descontar sua contribuição na pressão.

As incubações foram repetidas quatro vezes no tempo, e cada uma delas foram utilizadas oito repetições por tratamento. Após 4 horas de incubação, dois frascos de cada tratamento foram retirados para obtenção das concentrações de nitrogênio amoniacal e ácidos graxos de cadeia curta. O nitrogênio amoniacal foi obtido no mesmo dia (Fenner, 1965), enquanto que para análise dos ácidos graxos, as amostras foram centrifugadas a 12.000xg (4 °C, 10 min), transferidas para tubos *eppendorf* e congeladas. As digestibilidades da matéria seca, orgânica e da fibra em detergente neutro foram avaliadas a partir da retirada de frascos nos tempos de 4, 24 e 48 horas de incubação. O conteúdo dos frascos foi filtrado e os resíduos recuperados para obtenção destas variáveis.

Análises laboratoriais

Nos horários de 4, 24 e 48 horas de cada ensaio, dois frascos de cada tratamento, além de dois brancos, foram retirados do banho-maria. Os conteúdos da incubação foram filtrados e lavados com água destilada em cadinhos filtrantes (porosidade 0,2 mm) e os resíduos indegradados foram recuperados para análise de MS e FDN (Silva; Queiroz, 2002) para determinar DIVMS e DIVFDN, respectivamente.

Do líquido recuperado em 4 horas de incubação, foram realizadas as leituras de pH por meio de um pHmetro de bancada (Tecnal).

Para a determinação da concentração de nitrogênio amoniacal ($N-NH_3$) foi retirada 2 mL de alíquota de cada amostra e em erlemeyer (adicionado com 13 mL de água destilada, 5 mL de KOH e 10 mL de ácido bórico) foi destilada e titulada.

Os AGCC foram analisados em cromatógrafo a gás (TRACE 1300, Thermo Scientific, MA, EUA), utilizando coluna capilar HP-FFAP (25 m x 0,320 mm x 0,50 μ m; J&W Agilent Technologies Inc.; Palo Alto, CA, EUA) e detector FID (250°C). As condições de análise foram: temperatura inicial da coluna de 80°C, com aquecimento de 10°C/min até 140°C. Posteriormente, aquecimento de 20°C/min até 200°C. A temperatura do injetor foi de 200°C. Para a padronização externa foram utilizados os ácidos: acético (71251), propiônico (94425); butírico (19215); isobutírico (46935-U); valérico (75054) e isovalérico (78651), todos procedentes da Sigma - Aldrich (St Louis, Missouri, EUA).

Para a mensuração do CH_4 , amostras do gás produzido em 24h foram colhidas utilizando seringas comuns com capacidade para 20 mL e, no mesmo dia, foi injetado em cromatógrafo gasoso 7890A (Agilent Technologies, EUA), valvulado, provido de duas

colunas capilares sequenciais para separação do metano (HP-Plot/Q 30m, 0,53 mm e 40 μ m; HP-Molsiv 30m, 0,53 mm, 50 μ m), em detector de condutividade térmica (TCD). As condições do método de separação foram: 200°C no injetor; colunas a 74°C por 6,5 min com rampa de 11°C/min até 110°C e espera de 2,3 min após atingir a temperatura; TCD a 250°C; injeção de 8 mL de amostra; nitrogênio (5.0 FID) como gás arraste. O tempo de retenção e área dos picos foram obtidos com o uso do software OpenLab. A área de CH₄ foi quantificada a partir da comparação com o gás padrão de calibração externa (40 mol mol⁻¹ de CH₄ e 60 mol mol⁻¹ de CO₂ como balanço; Messer Gases for Life, Brasil).

A partir da concentração molar analisada de CH₄, foram realizadas as devidas correções para moles em relação ao volume amostrado pela válvula do injetor e volume de gás produzido em 24h, levando-se em consideração as Condições Normais de Pressão e Temperatura (CNTP), utilizando-se o valor 22,413968 L mol⁻¹. A quantidade de moles de CH₄ foi expressa em relação à matéria seca incubada, digerida e fibra em detergente neutro digerida.

Delineamento experimental e análises estatísticas

As análises dos perfis da produção cumulativa de gás *in vitro* foram realizadas pelo procedimento não linear (PROC NLIN) do software SAS (OnDemand) para obtenção da soma dos quadrados do erro (SQE) de cada modelo testado e para estimativa dos parâmetros do melhor modelo testado.

Os modelos testados para obter os parâmetros cinéticos da produção cumulativa de gás *in vitro* foram os modelos: monomolecular (exponencial de primeira ordem), Gompertz com parâmetro de latência, e as combinações entre estes (Monomolecular + Gompertz) e (Gomperts + Gompertz). Todos estes modelos propostos foram propostos por Schofield et al. (1994). Os modelos foram testados no ajuste com todos os perfis de produção de gás juntos. Isso foi necessário para possibilitar a comparação entre os tratamentos numa base comum.

A verossimilhança do r-éssimo modelo testado (r=1, 2, 3 e 4) em reproduzir o perfil de produção de gás foi verificado pelo cálculo do Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) a partir da SQE, do número de parâmetros do modelo e do tamanho amostral. A partir o AICc, outros cálculos foram realizados (Burnham and Anderson, 2004; Vieira et al. 2010) para a escolha do modelo mais provável dentre aqueles testados, que melhor ajustou aos perfis de produção de gás *in vitro* desse estudo. A cinética de produção de gás *in vitro* foi explicada pelos parâmetros do modelo mais provável.

O delineamento experimental utilizado no estudo foi o inteiramente casualizado. Os tratamentos foram os níveis de adição de biochar em dietas de bovinos de corte. Além de uma

dieta controle (sem adição de biochar), foram utilizados os níveis de 4, 8, 12, 16 e 24 g.kg⁻¹ MS de biochar nas dietas incubadas *in vitro*. As análises foram conduzidas por meio de regressão, devido a característica quantitativa dos tratamentos.

Os dados foram analisados pelo procedimento de modelos lineares mistos (PROC MIXED) do software SAS (OnDemand). O modelo experimental utilizado para todas as variáveis estudadas foi:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \alpha_j + e_{ij}$$

O termo y_{ij} denota a observação de uma dada variável no i-ésimo nível de adição do biochar (1, 2, ..., 5 e 6) na j-ésima incubação (j=1, 2, 3 e 4). Os parâmetros do modelo μ e τ_i são fixos e representam a média geral e o tratamento, respectivamente. O termo α_j representa o efeito aleatório da incubação *in vitro*, enquanto e_{ij} é o erro aleatório de cada unidade experimental. Os efeitos de regressões lineares testadas foram a linear simples ($y_{ij} = \beta_0 + \beta_1\tau_i + e_{ij}$) e a quadrática ($y_{ij} = \beta_0 + \beta_1\tau_i + \beta_2(\tau_i)^2 + e_{ij}$). O nível de significância utilizado foi de 0,05.

Resultados

O modelo mais provável para descrever os perfis de produção cumulativa de gás *in vitro* foi o modelo monomolecular (Figura 12), por apresentar menor *SQE*, *AICc*, Δ e *RE*, bem como maior *w* (Tabela 3). Portanto, os parâmetros cinéticos foram descritos apenas pelo volume de gás assintótico (*Vf*; volume final) e a taxa de produção de gás (*k*).

Tabela 3. Análise de multi-modelos por meio de critério de Verossimilhança para escolha do modelo mais provável no ajuste aos perfis de produção cumulativa de gás *in vitro* de dietas com adição de Biochar.

<i>Modelos</i>	<i>N</i> ¹	<i>SQE</i> ²	Θ ³	<i>AICc</i> ⁴	Δ ⁵	<i>w</i> ⁶	<i>RE</i> ⁷
Monomolecular	11	433307,6	2	117,89	0	0,793	1
Gompertz	11	465594	3	120,61	2,72	0,204	4
Monomolecular+Gompertz	11	441019,9	5	128,59	10,69	0,004	209
Gompertz+Gompertz	11	395989,2	6	136,40	18,51	0,000	10453

¹ número de observações realizadas na formação de um perfil de produção de gás *in vitro*; ² Soma dos quadrados dos resíduos; ³ número de parâmetros do modelo; ⁴ Critério de informação de Akaike corrigido; ⁵ diferença entre os *AICc*; ⁶ probabilidade do modelo; ⁷ razão de evidência. Mais informações sobre o cálculo do *AICc* e cálculos derivados (Δ , *w* e *RE*) estão do estudo de Burnham and Anderson, 2004 e Vieira et al 2010.

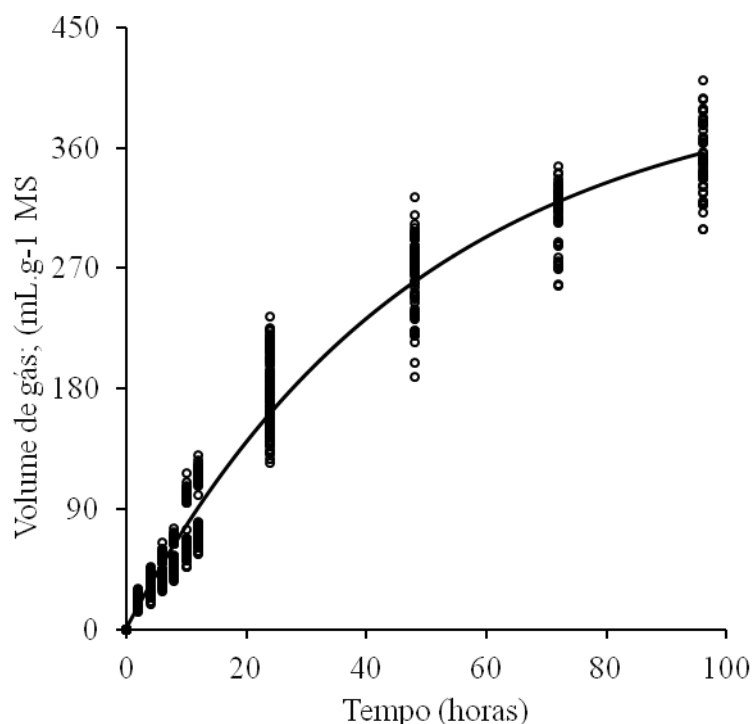


Figura 12. Perfis de produção cumulativa de gás *in vitro* observado identificado pelo marcador em círculo (○) e o perfil estimado (linha contínua) pelo modelo monomolecular (Schofield et al. 1994), como o modelo mais provável entre os testados.

Os parâmetros cinéticos de produção cumulativa de gás *in vitro* não apresentaram comportamento tanto linear quanto quadrático em função dos níveis de biochar na dieta (Tabela 4). Os valores médios com seus erros-padrão para Vf e k foram $431,93 \pm 43,46 \text{ mL.g}^{-1} \text{ MS}$ e $0,0210 \pm 0,0039 \text{ h}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos da produção cumulativa de gás *in vitro* de dietas com inclusão de níveis de biochar (NB; g.kg^{-1}).

Parâmetros	Níveis de Biochar (NB; g.kg^{-1})						EP *	Valor-P	
	0	4	8	12	16	24		L †	Q ‡
Vf ‡	425,13	449,08	433,25	444,35	418,78	421,00	43,92	0,151	0,192
k †	0,0211	0,0205	0,0213	0,0207	0,0212	0,0210	0,0039	0,810	0,923

‡ Volume assintótico (final) de gás *in vitro* ($\text{mL.g}^{-1} \text{ MS}$); † taxa de produção de gás (h^{-1}); † efeito de regressão linear; ‡ efeito de regressão quadrática; * erro-padrão

Os valores de pH e N-NH_3 nas incubações *in vitro* com líquido ruminal não tiveram efeito linear e quadrático (Tabela 5), dessa forma os valores médios e erros-padrão estimados foram $7,08 \pm 0,04$ e $5,42 \pm 1,31 \text{ mg/dL}$, respectivamente.

Tabela 5. Comportamento do pH e no nitrogênio amoniacal (N-NH_3) em incubações *in vitro* com inóculo ruminal de dietas com inclusão de níveis de biochar (NB; g.kg^{-1}).

Variáveis	Níveis de Biochar (NB; g.kg^{-1})						EP *	Valor-P	
	0	4	8	12	16	24		L †	Q ‡
pH	7,04	7,10	7,08	7,08	7,08	7,10	0,04	0,098	0,474
N-NH_3	3,47	4,96	8,25	5,82	4,72	5,30	1,55	0,540	0,053

† efeito de regressão linear; ‡ efeito de regressão quadrática; * erro-padrão

A DIVMS a 24 h não apresentou efeito de regressão com média e erro-padrão estimada de $398,8 \pm 40,9 \text{ g.kg}^{-1} \text{ MS}$, porém, em 48 horas, apresentou comportamento quadrático (Tabela 6) e, portanto, sua média e erro-padrão foi em $10,0 \pm 0,45 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar com a DIVMS máxima de $646,4 \pm 14,1 \text{ g.kg}^{-1} \text{ MS}$. As digestibilidades *in vitro* da FDN (DIVFDN) a 24 e 48 horas apresentaram comportamentos lineares decrescentes, sendo apresentado uma redução de 0,21 e 0,20% por unidade de acréscimo de biochar (Tabela 6).

Tabela 6. Digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS, g.kg⁻¹) e da fibra em detergente neutro (DIVFDN, g.kg⁻¹) em 24 (24h) e 48 (48h) horas de incubação de dietas com níveis de biochar (NB; g.kg⁻¹).

Tempo de Incubação	Níveis de Biochar (NB; g.kg ⁻¹)						EP *	Valor- <i>P</i>	
	0	4	8	12	16	24		L †	Q **
<i>DIVMS</i>									
24h	505,5	529,4	500,6	520,9	508,9	512,4	32,1	0,919	0,756
48h	636,3	642,8	646,0	646,0	642,7	626,3	13,8	0,274	0,037 ‡
<i>DIVFDN</i>									
24h	421,5	413,0	404,5	396,0	387,5	370,5	40,9	0,003 ^ϕ	0,216
48h	554,3	546,4	538,6	530,7	522,9	507,1	19,9	0,001 [§]	0,235

† efeito de regressão linear; ‡ efeito de regressão quadrática; * erro-padrão; ‡ DIVMS_{48h} = 636,6 + 2,0339 (Biochar) – 0,1021 (Biochar)²; † DIVFDN_{24h} = 421,5 - 2,127 (Biochar); § DIVFDN_{48h} = 554,3 - 1,966 (Biochar)

Os comportamentos quadráticos foram observados nas variáveis da produção de gás *in vitro* a 24h (PG24h) e da digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica (DIVMO) (Tabela 7) com ponto de máximo estimado em $X_{\max} = 6,15 \pm 0,73$ g.kg⁻¹ de biochar e $Y_{\max} = 177,0 \pm 14,5$ mL.g⁻¹ MS e $X_{\max} = 6,41 \pm 0,39$ g.kg⁻¹ de biochar e $Y_{\max} = 589,3 \pm 13,5$ mL.g⁻¹ MS, respectivamente. As variáveis energéticas estimadas, NDT, ED e EM não apresentam efeito (Tabela 7) e, portanto, apresentaram médias e erros-padrão estimadas de 570,4±17,6 g.kg⁻¹ MS, 2,52±0,08 Mcal.kg⁻¹ MS e 2,06±0,06 Mcal.kg⁻¹ MS, respectivamente.

Tabela 7. Produção de gás *in vitro* em 24 horas de incubação (PG24h, mL.g⁻¹ MS) e valores estimados de digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica (DIVMO, g.kg⁻¹ MS), nutrientes digestíveis totais (NDT, g.kg⁻¹), energia digestível (ED, Mcal.kg⁻¹) e energia metabolizável (EM, Mcal.kg⁻¹) em dietas com níveis de biochar (NB; g.kg⁻¹).

Variáveis	Níveis de Biochar (NB; g.kg ⁻¹)						EP *	Valor-P	
	0	4	8	12	16	24		L †	Q ‡
PG24h	175,8	176,8	176,9	175,9	174,1	167,5	14,5	<0,001	0,016 ‡
DIVMO	587,0	588,8	589,0	587,5	584,5	573,5	13,5	<0,001	<0,001 §
NDT	591,4	552,4	548,4	589,0	575,8	565,5	17,7	0,465	0,127
ED	2,61	2,44	2,42	2,60	2,54	2,49	0,08	0,465	0,127
EM	2,14	2,00	1,98	2,13	2,08	2,04	0,06	0,465	0,127

† efeito de regressão linear; ‡ efeito de regressão quadrática; * erro-padrão; ‡ PG24h = 175,8 + 0,3646 (Biochar) – 0,0505 (Biochar)²; § DIVMO = 587,0 + 0,648 (Biochar) – 0,0296 (Biochar)²

Tabela 8. Produção de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC; mMol.L⁻¹ e %) e relação Acetato: Propionato (A:P) em incubações *in vitro* de dietas com níveis de biochar (NB; g.kg⁻¹).

AGCC	Níveis de Biochar (NB; g.kg ⁻¹)						EP [*]	Valor- <i>P</i>	
	0	4	8	12	16	24		L [†]	Q [*]
<i>mMol.L⁻¹</i>									
Acetato	21,73	27,62	31,77	34,15	34,79	30,79	1,66	0,001	<0,001 ¹
Propionato	10,53	11,61	12,38	12,83	12,97	12,30	0,85	0,016	0,006 ²
Isobutirato	0,96	1,04	1,09	1,13	1,14	1,11	0,05	0,009	0,029 ³
Butirato	4,95	5,07	5,18	5,30	5,42	5,65	0,25	0,029 ⁴	0,255
Isovalerato	0,79	0,89	0,97	1,02	1,05	1,03	0,09	0,001	0,025 ⁵
Valerato	0,89	0,91	0,93	0,95	0,98	1,02	0,07	0,040 ⁶	0,271
AGCC Total	38,10	46,46	52,37	55,84	56,87	51,61	2,56	0,001	<0,001 ⁷
A:P	2,04	2,37	2,59	2,72	2,75	2,52	0,09	0,004	<0,001 ⁸
<i>%</i>									
Acetato	56,33	58,86	60,60	61,54	61,69	59,61	0,81	0,022	<0,001 ⁹
Propionato	28,37	25,59	23,63	22,48	22,13	23,88	0,80	0,001	<0,001 ¹⁰
Isobutirato	2,61	2,31	2,10	1,99	1,96	2,18	0,11	0,002	<0,001 ¹¹
Butirato	13,19	11,43	10,21	9,54	9,41	10,79	0,80	0,005	<0,001 ¹²
Isovalerato	2,16	1,98	1,86	1,81	1,82	2,03	0,23	0,373	0,001 ¹³
Valerato	2,35	2,05	1,84	1,72	1,70	1,95	0,15	0,020	<0,001 ¹⁴

† efeito de regressão linear; * efeito de regressão quadrática; * erro-padrão; ¹ $\hat{y}_{ac} = 21,73 + 1,6932\text{Biochar} - 0,0548\text{Biochar}^2$; ² $\hat{y}_{prop} = 10,53 + 0,3092\text{Biochar} - 0,0098\text{Biochar}^2$; ³ $\hat{y}_{iso} = 0,96 + 0,0215\text{Biochar} - 0,0006\text{Biochar}^2$; ⁴ $\hat{y}_{but} = 4,95 + 0,0292\text{Biochar}$; ⁵ $\hat{y}_{isov} = 0,79 + 0,0281\text{Biochar} - 0,0008\text{Biochar}^2$; ⁶ $\hat{y}_{val} = 0,89 + 0,0054\text{Biochar}$; ⁷ $\hat{y}_{AGCC} = 38,1 + 2,3938\text{Biochar} - 0,0763\text{Biochar}^2$; ⁸ $\hat{y}_{a:p} = 2,04 + 0,0943\text{Biochar} - 0,0031\text{Biochar}^2$; ⁹ $\hat{y}_{ac\%} = 56,33 + 0,7323\text{Biochar} - 0,0248\text{Biochar}^2$; ¹⁰ $\hat{y}_{prop\%} = 28,37 - 0,7952\text{Biochar} + 0,0253\text{Biochar}^2$; ¹¹ $\hat{y}_{isob\%} = 2,61 - 0,0858\text{Biochar} + 0,0028\text{Biochar}^2$; ¹² $\hat{y}_{but\%} = 13,19 - 0,5084\text{Biochar} + 0,017\text{Biochar}^2$; ¹³ $\hat{y}_{isov\%} = 2,16 - 0,0528\text{Biochar} + 0,002\text{Biochar}^2$; ¹⁴ $\hat{y}_{val\%} = 2,35 - 0,0877\text{Biochar} + 0,0003\text{Biochar}^2$

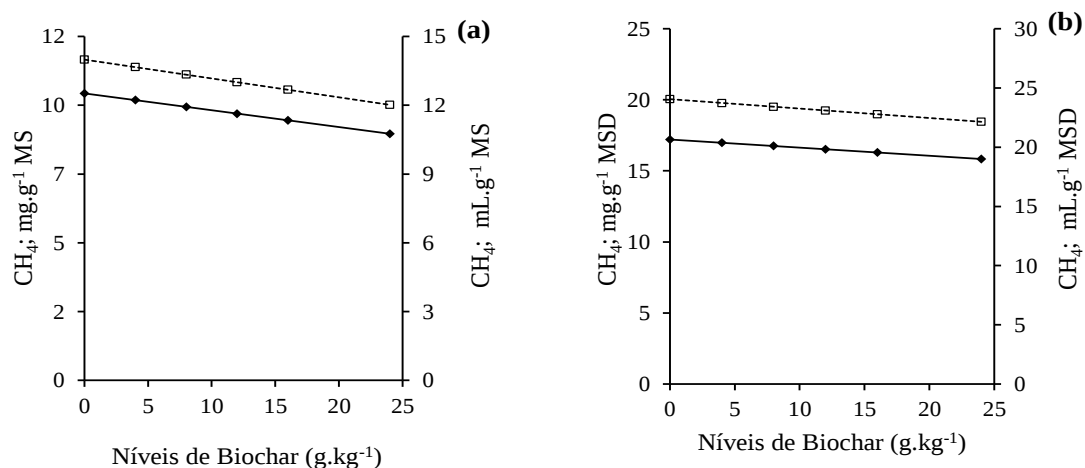


Figura 13. Produção de CH₄ em incubações *in vitro* de dietas com níveis de Biochar (controle, 4, 8, 12, 16 e 24 g.kg⁻¹). **(a)** Produção de CH₄ em mg.g⁻¹ MS (linha contínua) e mL.g⁻¹ MS (linha tracejada). **(b)** representa a produção de CH₄ com base na matéria seca digestível (MSD) em mg.g⁻¹ MSD e mL.g⁻¹ MSD. Paineis (a): CH₄ (mg.g⁻¹ MS) = 10,01 – 0,0589 (Biochar); CH₄ (mL.g⁻¹ MSD) = 13,99 – 0,0822 (Biochar). Paineis (b): CH₄ (mg.g⁻¹ MSD) = 17,21 – 0,0570 (Biochar); CH₄ (mL.g⁻¹ MSD) = 24,05 – 0,0797 (Biochar).

A produção de CH₄ tanto mg quanto mL por unidade de MS (Figura 13a) e MS digestível (MSD; Figura 13b) apresentaram comportamentos lineares decrescentes em função do aumento dos níveis de biochar. A menor taxa de redução da produção de CH₄ com base MSD (Figura 13b) comparado a produção com base na MS (Figura 13a) está relacionada ausência de efeito observada na DIVMS em 24 h (Tabela 7) o qual foi utilizado como MSD. O comportamento linear decrescente também foi observado para as produções estimadas de CH₄ diária e anual (Figura 14). Com redução estimada em 15,21% da produção de CH₄ entre as dietas controle (sem biochar) e com nível de 24g.kg⁻¹ de biochar.

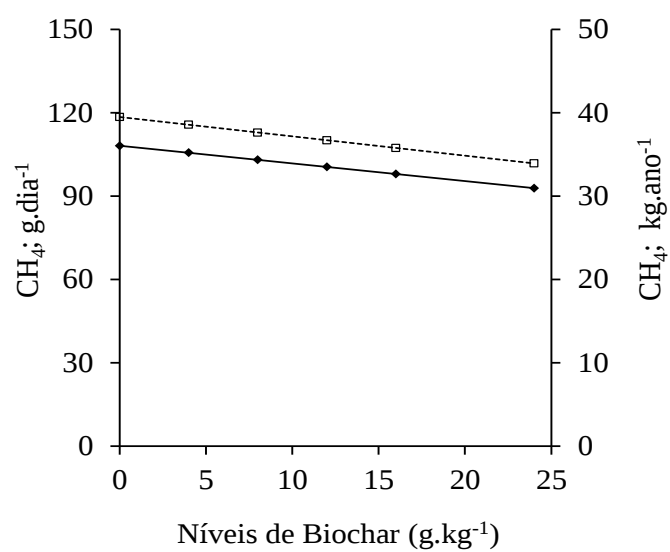


Figura 14. Produção de CH₄ a partir de incubações *in vitro* de dietas com níveis de biochar (controle, 4, 8, 12, 16 e 24 g.kg⁻¹) com produção diária (linha contínua) e anual MS (linha tracejada) estimadas. O eixo da ordenada a esquerda representa a produção de CH₄ em g.dia⁻¹ ($y = 108,15 - 0,6355 \text{ Biochar}$) e o da direita a produção de CH₄ em kg.ano⁻¹ ($y = 39,48 - 0,2320 \text{ Biochar}$).

Discussão

A modificação da composição da dieta e o uso de aditivos na alimentação animal são estratégias viáveis para alterar a fermentação ruminal e reduzir a produção de CH₄ entérico (Hristov et al., 2013; Broucek, 2014; Duarte et al., 2017). Relatos anteriores ao nosso (Graves et al., 2018) já sugeriram que a inclusão de biochar pode afetar a fermentação ruminal, a produção de metano e digestibilidade do alimento. Alguns autores, entretanto, não verificaram efeitos positivos sobre a fermentação ruminal, ácidos graxos de cadeia curta, N-NH₃ e produção de metano (Teoh et al., 2019; PaulTamayao et al., 2021; Mengistu et al., 2022; Tamayao et al., 2022). Neste sentido, mais estudos são necessários para a investigação do impacto do aumento das concentrações de biochar na dieta sobre parâmetros fermentativos e produção de CH₄.

Em nossos resultados não foi observado efeito da suplementação com níveis de biochar nos parâmetros cinéticos de produção cumulativa de gás *in vitro* nem sobre o pH e N-NH₃ conforme também verificado em outros estudos (Hansen et al., 2012; Leng et al., 2012a; Calvelo Pereira et al., 2014; Saleem et al., 2018; Teoh et al., 2019; Qomariyah et al., 2021; Souza, 2022). A produção de gás tem sido utilizada para avaliar a cinética da digestão das fibras *in vitro* (Menke et al., 1979; Menke and Steingass, 1988). Erickson et al. (2011), Saleem et al. (2018) e Teoh et al. (2019) não detectaram uma relação significativa entre a adição de biochar e os parâmetros de produção total de gás, porém, uma característica comum compartilhada nesses estudos com o nosso foi a utilização de forragem de baixa qualidade na dieta, o que se sugere que a eficácia do biochar pode ser relacionada com a qualidade da forragem utilizada, condição que também foi relatada por McFarlane et al. (2017).

Nenhum efeito na DIVMS foi observado com a suplementação de biochar, bem como para Hansen et al. (2012), McFarlane et al. (2017) e Teoh et al. (2019). Este resultado está em desacordo com Saleem et al. (2018) que verificaram resposta positiva na DIVMS usando biochar em um sistema RUSITEC e, mesmo Erickson et al. (2011), também demonstraram melhorias na digestibilidade de nutrientes, *in vivo*, na silagem após a adição de biochar.

As variáveis energéticas estimadas, NDT, ED e EM das dietas também não tiveram efeito com a adição crescente de biochar, demonstrando que a característica do biochar de ser um material inerte, não promova incrementos energéticos na dieta.

Os AGCC foram afetados pelos níveis de biochar nas dietas incubadas *in vitro* (Tabela 8). Os AGCC butirato e valerato quantificados em mMol.L⁻¹ aumentaram linearmente em função dos níveis de biochar. Por outro lado, os demais AGCC quantificados mMol.L⁻¹ e porcentagem apresentaram efeitos quadráticos. Assim, acetato (mMol.L⁻¹ e %), propionato (mMol.L⁻¹), isobutirato (mMol.L⁻¹), isovalerato (mMol.L⁻¹), AGCCtotal (mMol.L⁻¹) e a

relação acetato: propionato apresentaram pontos de máximo, sendo esses: Acetato ($X_{\text{máxac}} = 15,79 \pm 1,03 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{máxac}} = 34,80 \pm 1,63 \text{ mMol.L}^{-1}$ e $X_{\text{máxac}\%} = 14,71 \pm 1,01 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{máxac}\%} = 61,73 \pm 0,64\%$), Propionato ($X_{\text{máxprop}} = 17,10 \pm 3,02 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{máxprop}} = 12,95 \pm 0,86 \text{ mMol.L}^{-1}$), Isobutirato ($X_{\text{máxIsob}} = 18,54 \pm 4,13 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{máxIsob}} = 1,14 \pm 0,05 \text{ mMol.L}^{-1}$), Isovalerato ($X_{\text{máxIsov}} = 18,65 \pm 4,47 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{máxIsov}} = 1,05 \pm 0,09 \text{ mMol.L}^{-1}$), AGCCtotal ($X_{\text{máxAGCC}} = 16,17 \pm 1,19 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{máxAGCC}} = 56,86 \pm 2,63 \text{ mMol.L}^{-1}$), Relação Acetato:Propionato ($X_{\text{máxa:p}} = 15,20 \pm 0,97 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{máxa:p}} = 2,76 \pm 0,07 \text{ mMol.L}^{-1}$). Enquanto o propionato (%), isobutirato (%), butirato (%), isovalerato (%) e valerato (%) apresentaram ponto de mínimo, sendo esses: Propionato ($X_{\text{mínprop}\%} = 15,61 \pm 0,94 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{mínprop}\%} = 22,13 \pm 0,63\%$), Isobutirato ($X_{\text{mínIsob}\%} = 15,21 \pm 1,00 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{mínIsob}\%} = 1,96 \pm 0,10\%$), Butirato ($X_{\text{mínbut}\%} = 15,21 \pm 1,10 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{mínbut}\%} = 9,40 \pm 0,68\%$), Isovalerato ($X_{\text{mínIsov}\%} = 13,96 \pm 2,28 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{mínIsov}\%} = 1,80 \pm 0,23\%$) e Valerato ($X_{\text{mínval}\%} = 14,90 \pm 1,26 \text{ g.kg}^{-1}$ de biochar e $Y_{\text{mínval}\%} = 1,70 \pm 0,13\%$). As alterações no perfil de AGCC no rúmen principalmente com a suplementação de níveis crescentes de biochar no presente estudo, indicam mudanças nos padrões de fermentação, que resultam em alterações na produção de gás, digestibilidade e perfil fermentativo. Isso contrasta com estudos anteriores que indicaram que a produção de AGCC foi significativamente aumentada com a suplementação de biochar (Calvelo Pereira et al., 2014; McFarlane et al., 2017; Cabeza et al., 2018). A qualidade da forragem é conhecida por alterar a microbiota ruminal *in vitro* (Iqbal et al., 2018) e, portanto, influenciar a concentração de AGCC e outros parâmetros de fermentação *in vivo* (Calsamiglia et al., 2008; Pino et al., 2018). A adição de biochar durante a incubação estimula a criação de biofilme, que por sua vez estimula o crescimento desses microrganismos desejáveis, fornecendo um nicho para sua proliferação contínua (Leng, 2014).

O nível crescente de biochar reduziu linearmente a produção de CH_4 e esta redução relaciona-se com a ausência de efeito observada na DIVMS em 24h. Este resultado também foi encontrado em estudos anteriores onde o biochar reduziu as emissões de CH_4 *in vitro* e *in vivo* (Leng et al., 2012a; b; Leng et al., 2012c; Leng et al., 2013; Porsavathdy et al., 2017; Saleem et al., 2018). Leng et al. (2012a) avaliaram o nível crescente de biochar e encontraram uma redução de 12% na produção de CH_4 , acrescentando 1% de biochar. Estes autores sugeriram que isto se deve à grande superfície do biochar, que pode proporcionar um ambiente favorável, com a formação de biofilmes modificando a interação entre metanotróficas e metanogênicas, aumentando a oxidação do CH_4 . Danielsson et al., (2017) e Elghandour et al., (2018) também afirmaram que principal razão pela qual o biochar reduz o

CH₄ é a sua capacidade de absorver e gases adsorventes. Uma provável explicação para esse resultado é o mecanismo envolvido neste processo pode ser devido a uma interação de microrganismos metanogênicos e metanotróficos, que pode aumentar a interação anaeróbia de oxidação do metano, portanto, a inclusão do biochar reduzirá a produção de CH₄. Outra proposição é de que a estrutura porosa do biochar possivelmente adsorveu o CH₄ (Hansen et al., 2012; Toth e Dou, 2016). No entanto, há estudos sugerindo que não há efeito na fermentação, independentemente da dosagem de biochar (Cabeza et al., 2018).

O comportamento linear decrescente também foi observado para as produções estimadas de CH₄ diária e anual. Com redução estimada em 15,21% da produção de CH₄ entre as dietas controle (sem biochar) e com nível de 24 g.kg⁻¹ de biochar. Nossos resultados apresentaram produção de CH₄ anual menor que 40 kg/animal/ano, emissão menor do que o preconizado pelo IPCC, que é de 56 kg/animal/ano.

Coerente com os nossos resultados, estudos anteriores resultantes da fermentação microbiana ruminal, ambos *in vitro* (Hansen et al., 2012; Leng et al., 2012 ab; Phanthavong et al., 2015; Phonethep et al., 2017; Sengsouly e Preston, 2016a) e *in vivo* (Leng et al., 2012c; Sengsouly e Preston, 2016b) demonstraram que a adição de biochar reduziu produção de CH₄. Souza (2022), utilizando do mesmo biochar produzido para nosso estudo, demonstraram que a inclusão de níveis de 2 e 4% de biochar em dietas de bovinos de corte, tanto em confinamento quanto em pastejo, diminuiu em cerca de 10 e 20% do rendimento de CH₄, respectivamente. No entanto, vários trabalhos sugeriram o contrário, não verificando a capacidade do biochar de reduzir com sucesso a produção de CH₄ (Calvelo Pereira et al., 2014 e Teoh et al., 2029).

Também foi observado em alguns estudos, uma possível relação dose-resposta com uso do biochar. De forma similar, Saleem et al. (2018) exibiram uma relação dose-dependente entre a redução da produção de CH₄ e o aumento das doses de biochar dietético de forma quadrática. No entanto, há evidências conflitantes sugerindo que não há efeito na fermentação, independentemente da dosagem de biochar (Cabeza et al., 2018). A grande discrepância entre os níveis de suplementação de biochar pode limitar a implementação prática deste suplemento. A suplementação excessiva de biochar pode limitar a ingestão de energia em bovinos por meio da diluição energética da dieta, reduzindo substancialmente a palatabilidade da alimentação (Teoh et al., 2019). Essa disparidade de resultados pode ser atribuída às diferenças substanciais na metodologia utilizada, portanto, a viabilidade prática do biochar ainda permanece em questão.

Diante do cenário de intenso debate sobre o agravamento do aquecimento global e o impacto das mudanças climáticas, a exemplo da COP 27, busca-se acelerar o encontro por resultados que contribuam para o cumprimento dos objetivos estabelecidos pela Agenda 2030.

Assim, muito antes da função mitigadora de CH₄, a produção de biochar torna-se uma opção potencial de processamento de resíduos orgânicos agrícolas, urbanos e industriais, como forma de redução de passivo ambiental na gestão de resíduos (Balía, 2018). Sua resistência à degradação microbiológica por conter carbono orgânico recalcitrante (Major et al., 2010), faz com que suas características sejam preservadas nos sistemas terrestres por muito mais tempo (Fabbri et al., 2012; Bai et al., 2013), com o sequestro de carbono para o solo (Abiven et al., 2014).

Mas a implementação em larga escala da tecnologia requer a concepção de soluções inovadoras e rentáveis. Blackwell et al. (2009) e Henry (2010) propuseram a integração do biochar na alimentação animal, como aditivo alimentar e como um método para reduzir os aportes de fertilizantes químicos, melhorar as propriedades do solo e o sequestro de carbono. Joseph et al. (2015) também investigaram a inclusão do biochar na dieta dos ruminantes por duas razões: a redução de CH₄ entérico e a excreção fecal do biochar dietético como um meio eficaz de transferência do biochar para o pasto biochar. Cabeza et al. (2018) afirmaram que embora os efeitos diretos na produção de CH₄ *in vitro* fossem pequenos, devido à característica do biochar em ser inerte em termos de digestão, é possível utilizar o animal para aplicar o biochar em pastagens.

A variedade de matéria-prima e métodos de produção do biochar demonstraram afetar as características do produto final e a capacidade de adsorção (Lehmann e Joseph, 2015), faz com que essa condição apresente-se como um obstáculo em termos de comparação e análise de estudos para tirar conclusões significativas sobre os efeitos do biochar. A diferença nas temperaturas de pirólise e fonte de biomassa entre os estudos, como por exemplo, variações de 350°C e 550°C, 700°C e 900°C em Leng et al. (2012a), Calvelo Pereira et al. (2014) e Cabeza et al. (2018), respectivamente. Algumas das fontes de biomassa estudadas incluem castanheiro e pinho branco (McFarlane et al., 2017), palha de milho e lascas de madeira de pinho (Calvelo Pereira et al., 2014), palha de miscanthus, palha de colza, casca de arroz, pellets de madeira macia e palha de trigo (Cabeza et al., 2018).

A ausência de padronização do biochar dificulta o entendimento de como seu modo de ação impacta nas características da fermentação pode introduzir fatores de confusão na comparação da literatura. Há uma carência de trabalhos que abordem a caracterização morfológica do biochar, o que é corroborado com estudos mais recentes (Zhou et al., 2017; He et al., 2018) que apontaram a influência do tamanho da partícula nas propriedades físico-

químicas do biochar e na determinação da produção de CH_4 e fermentação ruminal (McFarlane et al., 2017). Yaashikaa et al. (2020) apontaram que a embora o biochar seja totalmente de carbono e cinzas, a composição elementar e as características diferem em função do tipo de biomassa, condições de reação e tipo de reatores utilizados durante a carbonização. Os mesmos autores ressaltaram que a caracterização do biochar é muito importante para determinar a composição dos elementos biochar, grupos funcionais de superfície, estabilidade e estrutura e que estes dados auxiliariam na determinação da capacidade de remoção de poluentes.

Conclusões

Níveis de adição de 4 a 24g biochar/kg MS de dietas incubadas, formuladas para bovinos de corte em terminação em pastagem com gramínea tropical, na época seca, com suplementação diária de 13g MS de concentrado/kg PC, reduzem a produção de metano na ordem de 6 a 14 % sem afetar drasticamente parâmetros de fermentação ruminal.

Referências

- Abiven, S., Schmidt, MWI, Lehmann, J., 2014. Biochar by design. *Nature Geoscience*, 7, 5, 326-327.
- Al-Wabel, MI, 2013. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, 131, 374-379.
- Bai, M., 2013. Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils. *Plant Soil*, 372, 375–387.
- Balia, R., 2018. Old municipal and industrial waste landfills: some examples of possible contribution of geophysical survey techniques for their assessment before reclamation. *Detritus*, 1, 110-115.
- Beauchemin, KA., Ungerfeld, EM., Eckard, RJ., Wang, M., 2020. Review: Fifty years of research on rumen methanogenesis: lessons learned and future challenges for mitigation. *Animal*, 14:S1, 2-16.
- Blackwell, P., Riethmuller, G., Collins, M., 2009. Biochar application to soil. In Lehmann J, Joseph S (eds.) *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London. pp. 207–226.
- Brouwer, E., 1965. Report of sub-committee on constants and factors. *In: Symposium of Energy Metabolism Held at European Association for Animal Production*. EAAP Academic, London, 441-443.
- Burnham, KP, Anderson, DR, 2004. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. *Sociological methods & research*, 33.2, 261-304. <https://doi.org/10.1177/0049124104268644>.
- Cabeza, I., Waterhouse, T., Sohi, S., Rooke, JA, 2018. Effect of biochar produced from different biomass sources and at different process temperatures on methane production and ammonia concentrations *in vitro*. *Animal Feed Science and Technology*, v. 237, p. 1–7. DOI 10.1016/j.anifeedsci.2018.01.003.
- Calvelo Pereira, R., Muetzel, S., Camps Arbestain, M., Bishop, P., Hina, K., Hedley, M., 2014. Assessment of the influence of biochar on rumen and silage fermentation: a laboratory-scale experiment. *Anim. Feed Sci. Technol.* 196, 22–31. doi: 10.1016/j.anifeedsci.2014.06.019.
- Da Silva, FC. *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*; Embrapa Informação Tecnológica: Brasília, Brazil, 2009.
- Elghandour, MM, Adegbeye, MJ, Barbosa-Pilego, A., Perez, NR, Hernandez, SR, Zaragoza-Bastida, A., Salem, AZ, 2018. Equine contribution in methane emission and its mitigation strategies. *Journal of Equine Veterinary Science*, 72, 56-63.
- Erickson, PS, Whitehouse, NL, Dunn, M., 2011 Activated carbon supplementation of dairy cow diets: Effects on apparent total-tract nutrient digestibility and taste preference. *The Professional Animal Scientist* 27, 428-434.
- EUROPEAN BIOCHAR FOUNDATION (EBC). European biochar certificate - guidelines for a sustainable production of biochar. 2012. Disponível em: <http://www.european-biochar.org/en/download>. Acesso: 27/07/2019.
- Fabbri, D., Torri, C., Spokas, KA, 2012. Analytical pyrolysis of synthetic chars derived from biomass with potential agronomic application (biochar). Relationships with impacts on microbial carbon dioxide production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 77–84.
- Fenner, H., 1965. Method for Determining Total Volatile Bases in Rumen Fluid by Steam Distillation. *Journal of Dairy Science*, 48, 249-251.
- FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. OECD-FAO AGRICULTURAL OUTLOOK 2021-2030, 2021. Disponível em:

- <<https://www.fao.org/publications/oecd-fao-agricultural-outlook/20212030/en>. Acesso em: 04/11/2021.
- Fukushima, RS, Weimer, PJ, Kunz, DA, 2003. Use of photocatalytic reduction to hasten preparation of culture media for *saccharolytic Clostridium* species. *Brazilian Journal of Microbiology*, 34, 22-26.
- Graves, C., Kolar, P., Shah, S., Grimes, J., Sharara, M., 2022. Can Biochar Improve the Sustainability of Animal Production? *Applied Sciences*, 12, 5042. <https://doi.org/10.3390/app12105042>
- Hagemann, N., Spokas, K., Schmidt, H-P., Kägi, R., Böhler, MA, Bucheli, TD, 2018. Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs. *Water*, 10. doi:10.3390/w10020182.
- Hansen, H., Storm, ID, Sell, A., 2012. Effect of biochar on in vitro rumen methane production. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section A–Animal Science* 62, 305-309.
- He, P., Liu, Y., Shao, L., Zhang, H., Lü, F., 2018 Particle size dependence of the physicochemical properties of biochar. *Chemosphere* 212, 385–392.
- Hristov, AN, Oh, J., Lee, CC., Meinen, R., Montes, F., Ott, T., 2013. A meta-analysis of variability in continuous-culture ruminal fermentation and digestibility data. *Journal of Dairy Science*, v. 95, n. 9, p. 5299-5307.
- Kammann, C., Ippolito, J., Hagemann, N., Borchard, N., Cayuela, ML, Estavillo, JM, Fuertes-Mendizabal, T., Jeffery, S., Kern, Novak, JJ, Rasse, D., Saarnio, S., Schmidt, H-P, Spokas, K., Wrage-Mönnig, N., 2017. Biochar as a tool to reduce the agricultural greenhouse-gas burden – knowns, unknowns and future research needs. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. 25, 114-139.
- Joseph, S., Pow, D., Dawson, K., Mitchell, DRG, Rawal, A., Hook, J., Taherymoosavi, S., Van Zwieten, L., Rust, J., Donne, S., Munroe, P., Pace, B., Graber, E., Thomas, T., Nielsen, S., Ye, J., Lin, Y., Pan, GX, Li, LQ, Solaiman, ZM, 2015. Feeding biochar to cows: An innovative solution for improving soil fertility and farm productivity. *Pedosphere*. 25(5): 666–679.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2018. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems — A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11, 403–427, 2006.
- Leng, R.A. Unravelling methanogenesis in ruminants, horses and kangaroos: The links between gut anatomy, microbial biofilms and host immunity. *Animal Production Science*, 58(7), 1175–1191. doi:10.1071/AN15710.
- Leng, R., 2017. Olsson's Livestock Nutrition The application of biochar in ruminant animal production and health. *The Australia New Zealand Biochar Conference 2017: Conference Proceedings Publication No. 17/057*.
- Leng, R., Inthapanya, S., Preston, T., 2012a. Biochar lowers net methane production from rumen fluid in vitro. *Livestock Research for Rural Development* 24, 103.
- Leng, R., Inthapanya, S., Preston, T., 2012b. Methane production is reduced in an in vitro incubation when the rumen fluid is taken from cattle that previously received biochar in their diet. *Gas* 1050, 1367.
- Leng, R., Inthapanya, S., Preston, T., 2013 All biochars are not equal in lowering methane production in in vitro rumen incubations. *Livest. Res. Rural Dev* 12, 12.
- Leng, R., Preston, T., Inthapanya, S., 2012c. Biochar reduces enteric methane and improves growth and feed conversion in local “Yellow” cattle fed cassava root chips and fresh cassava foliage. *Livestock Research for Rural Development* 24.
- Liu, Y., Yang, M., Wu, Y., Wang, H., Chen, Y., Wu, W., 2011. Reducing CH₄ and CO₂ emissions from waterlogged paddy soil with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 11, 930–939.
- Mahmud, K., Panday, D., Mergoum, A., Missaoui, A., 2021. Nitrogen Losses and Potential Mitigation Strategies for a Sustainable Agroecosystem. *Sustainability*, 13. <https://doi.org/10.3390/su13042400>.

- Major, J. et al., 2010, Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant and Soil*, 333, 1-2, 117-128.
- McDougall, E., 1948 The composition and output of sheep's saliva. *The Biochemical Journal* 43, 99-109.
- McFarlane, ZD, Myer, PR, Cope, ER, Evans, ND, Bone, TC, Bliss, BE, Mulliniks, JT, 2017. Effect of biochar type and size on *in vitro* rumen fermentation of orchard grass hay.
- McHenry, MP, 2010. Carbon-based stock feed additives: A research methodology that explores ecologically delivered C biosequestration, alongside live weights, feed use efficiency, soil nutrient retention, and perennial fodder plantations. *J Sci Food Agr.* 90: 183–187.
- Mengistu, G., McAllister, TA, Tamayao, P., Ominski, K., Ribeiro, G., Okine, E., McGeough, E., 2022. Evaluation of biochar products at two inclusion levels on ruminal *in vitro* methane production and fermentation parameters in a Timothy hay-based diet. *Canadian Journal of Animal Science*, 1-5.
- Menke, KH, Steingass, H., 1988. Estimation of the Energetic Feed Value Obtained from Chemical Analysis and *in Vitro* Gas Production Using Rumen Fluid. *Animal Research and Development*, 28, 7-55.
- Menke, KH, Raab, L., Salewski, A., Steingass, H., Fritz, D., Schneider, W., 1979. The Estimation of the Digestibility and Metabolisable Energy Content of Ruminant Feeding Stuffs from the Gas Production When They Are Incubated with Rumen Liquor. *Journal of Agricultural Science*, 93, 217-222.
- Moss, AR, Jouany, JP, Newbold, CJ., 2000. Methane production by ruminants: its contribution to global warming. *Annales de zootechnie, INRA/EDP Sciences*, 49 (3), 231-253. [ff10.1051/animres:2000119ff](https://doi.org/10.1051/animres:2000119ff).
- Pedreira, SM, Primavesi, O., 2006. Impacto da produção animal sobre o ambiente. In: BERCHIELLI, T.T.; PIRES, A.V.; OLIVEIRA, S.G. (Eds.) *Nutrição de ruminantes*. 1.ed. Jaboticabal: Funep. 497-511.
- Porsavathdy, P., Phongphanith, S., Preston, T., Leng, R., 2017. Methane production in an *in vitro* rumen fermentation of molasses-urea was reduced by supplementation with fresh rather than dried cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) leaves and by biochar. *in vitro* 12, 12.
- Qomariyah, N., Retnani, Y., Jayanegara, A., Wina, E., Permana, I., 2021. Influence of biochar and liquid smoke additives from cacao-pod husks on *in vitro* ruminal fermentation characteristics. *Adv. Anim. Vet. Sci* 9, 533-543.
- Saleem, AM, Ribeiro, GO JR, Yang, WZ, Ran, T., Beauchemin, KA, Mcgeough, EJ, Ominski, KH, Okine, EK, Mcallister, TA, 2018. Effect of engineered biocarbon on rumen fermentation, microbial protein synthesis, and methane production in an artificial rumen (RUSITEC) fed a high forage diet. *Journal Animal Science*, 96(8), 3121-3130. doi: 10.1093/jas/sky204.
- Schmidt, H-P., Hagemann, N., Draper, K., Kammann, C., 2019. The use of biochar in animal feeding. *PeerJ*, 7.
- Schofield P, Pitt RE, Pell AN, 1994. Kinetics of fiber digestion from *in vitro* gas production. *Journal of animal science*. 72, 2980-2991.
- Silva, DJ, Queiroz, A., 2002. *Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos*. 3. ed. Viçosa: UFV, 2002. 235 p.
- Siqueira, F., Caviglioni, MBC, 2021. *Metagenômica, nanotecnologia e nutrição animal: alternativas para o uso de antibióticos e mitigação de gases de efeito estufa*. Campo Grande, MS: Embrapa Gado de Corte, 98 p. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/buscadepublicacoes/publicacao/1129830/metagenomica-nanotecnologia-e-nutricao-animal>. Acesso: 18/11/2021.
- Souza, JMC, Effects of biochar on *in vitro* ruminal fermentation of beef cattle diets, 2022. 61 p.

- Sun, T., Levin, BDA, Guzman, JLL, Enders, A., Muller, DA, Angenent, LT, Lehmann, J., 2017. Rapid electron transfer by the carbon matrix in natural pyrogenic carbon. *Nature Communications*, 8.
- Tamayo, PJ, Ribeiro, GO, Mcallister, TA, Yang, HE, Saleen, AM, Ominski, KHB, Okine, EK, Mcgeough, EJ, 2021. Effects of post-pyrolysis treated biochars on methane production, ruminal fermentation, and rumen microbiota of a silage-based diet in an artificial rumen system (RUSITEC). *Animal Feed Science and Technology*. 273.
- Teoh, R., Caro, E., Holman, DB, Joseph, S., Meale, SJ, Chaves, AV, 2019. Effects of Hardwood Biochar on Methane Production, Fermentation Characteristics, and the Rumen Microbiota Using Rumen Simulation. *Frontiers in Microbiology*. 10.
- Toth, JD, Dou, Z., 2016. Use and impact of biochar and charcoal in animal production systems. *Agricultural and environmental applications of biochar: advances and barriers* 63, 199-224.
- Vieira, RAM, Campos, PRDS., da Silva, JFC, Tedeschi, LO, Tamy, WP, 2012. Heterogeneity of the digestible insoluble fiber of selected forages in situ. *Animal feed science and technology*, 171(2-4), 154-166.
- Weber, K., Quicker, P., 2018. Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240-2612.
- WORLDOMETER. World Population Clock: 7.8 Billion People. 2020. Disponível em: <<https://www.worldometers.info/world-population/>>. Acesso em: 18/11/2021.
- Yaashikaaa, PR, Senthikumar, P., SunitaVarjani, Saravanand, A., 2020. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, 28.
- Zhou, M., Hernandez-Sanabria, E., Guan, LL, 2010. Characterization of variation in rumen methanogenic communities under different dietary and host feed efficiency conditions, as determined by PCR-denaturing gradient gel electrophoresis analysis. *Applied Environmental Microbiology*, 76, 3776–3786. doi: 10.1128/AEM.00010-10.